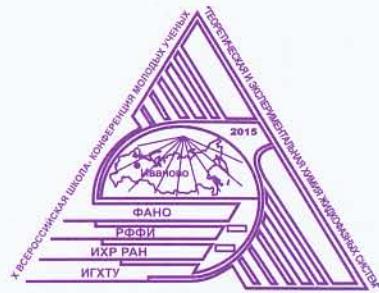


Х Всероссийская
школа-конференция
молодых ученых



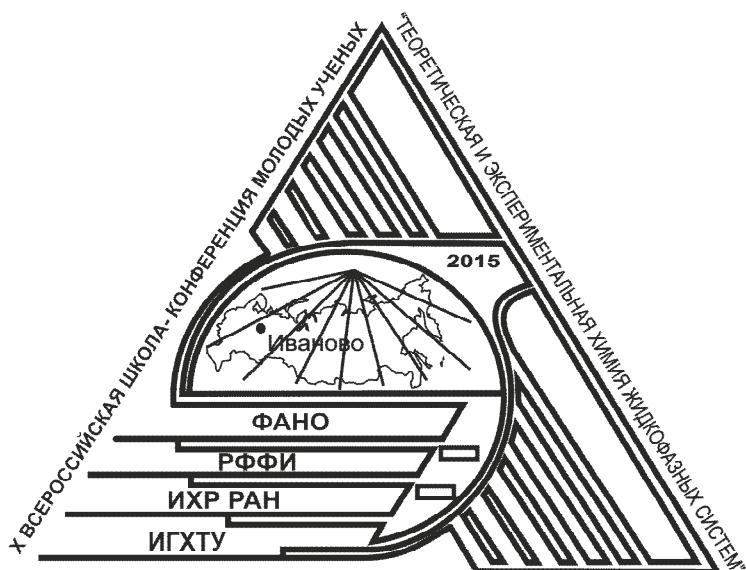
«Теоретическая и
экспериментальная химия
жидкофазных систем»
(Крестовские чтения)

26-30 октября 2015 г.

ТЕЗИСЫ ДОКЛАДОВ

Иваново

Федеральное агентство научных организаций
Российский фонд фундаментальных исследований
Институт химии растворов им. Г.А. Крестова
Российской академии наук
Ивановский государственный химико-технологический университет



**Х ВСЕРОССИЙСКАЯ ШКОЛА - КОНФЕРЕНЦИЯ
МОЛОДЫХ УЧЕНЫХ
"ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ХИМИЯ
ЖИДКОФАЗНЫХ СИСТЕМ"
(КРЕСТОВСКИЕ ЧТЕНИЯ)**

**26-30 октября 2015 г.
Иваново**

ОРГАНИЗАЦИОННЫЙ КОМИТЕТ:

Председатель:

Захаров А.Г. – д.х.н., проф., ИХР РАН, Иваново

Ученый секретарь:

Кудрякова Н.О. – к.т.н., ИХР РАН, Иваново

Члены оргкомитета:

Агафонов А.В. – д.х.н., проф., ИХР РАН, Иваново

Алексеева О.М. – к.б.н., ИБХФ РАН, Москва

Вацадзе С.З. – д.х.н., проф., МГУ, Москва

Виноградов А.В. – к.х.н., ИТМО, С.-Петербург

Груздев М.С. – к.х.н., ИХР РАН, Иваново

Добровольский Ю.А. – д.х.н., проф., ИПХФ РАН, Черноголовка

Дуров В.А. – д.х.н., проф., МГУ, Москва

Иванов В.К. – д.х.н., проф., ИОНХ РАН, Москва

Киселев М.Г. – д.х.н., проф., ИХР РАН, Иваново

Козик В.В. – д.т.н., проф., НИ ТГУ, Томск

Койфман О.И. – чл.-корр. РАН, ИГХТУ, Иваново

Колкер А.М. – д.х.н., проф., ИХР РАН, Иваново

Крылов Е.Н. – д.х.н., проф., ИвГУ, Иваново

Лебедева Н.Ш. – д.х.н., ИХР РАН, Иваново

Ломова Т.Н. – д.х.н., проф., ИХР РАН, Иваново

Мамардашвили Н.Ж. – д.х.н., проф., ИХР РАН, Иваново

Пророкова Н.П. – д.т.н., проф., ИХР РАН, Иваново

Сафонова Л.П. – д.х.н., проф., ИХР РАН, Иваново

Шарнин В.А. – д.х.н., проф., ИГХТУ, Иваново

Локальный оргкомитет:

Бичан Н.Г. – к.х.н., ИХР РАН, Иваново

Дудина Н.А. – к.х.н., ИХР РАН, Иваново

Ефремова Л.С. – к.х.н., ИХР РАН, Иваново

Иванов К.В. – к.х.н., ИХР РАН, Иваново

Куликова О.М. – к.х.н., ИХР РАН, Иваново

Макаров Д.М. – к.х.н., ИХР РАН, Иваново

Манин А.Н. – к.х.н., ИХР РАН, Иваново

Потемкина О.И. – ИХР РАН, Иваново

Суров А.О. – к.х.н., ИХР РАН, Иваново

Фадеева Ю.А. – к.х.н., ИХР РАН, Иваново

Червонова У.В. – к.х.н., ИХР РАН, Иваново

*Конференция проводится при поддержке
Российского фонда фундаментальных исследований
(грант РФФИ № 15-33-10410)*

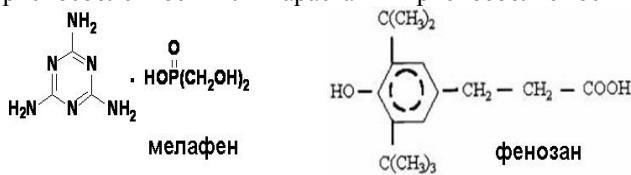
ДЕЙСТВИЕ РАСТВОРОВ И ЭМУЛЬСИЙ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ НА МОДЕЛИ ПРЕДШЕСТВЕННИКОВ ЖИВЫХ СУЩЕСТВ

Алексеева О.М.¹, Кременцова А.В.¹, Фаткуллина Л.Д.¹,
Шибяева Л.С.¹, Голощапов А.Н.¹, Ким Ю.А.²

¹ФГБУН Институт Биохимической физики РАН, Москва, olgavek@yandex.ru

²ФГБУН Институт Биофизики клетки РАН, Пущино, Московская область

Лекция отражает некоторые аспекты доклада на состоявшейся в сентябре 2014 года в Москве международной научной конференции «Проблема происхождения жизни», посвященной 120-летию со дня рождения А. И. Опарина и 90-летию выхода книги «Происхождение жизни». Работе конференции предшествовала молодёжная научная школа «Молекулярные и клеточные основы ранней эволюции жизни», где обсуждались биохимические аспекты проблемы и анализ функционирования естественного отбора на ранних стадиях истории жизни, экспериментальные модели «мира РНК». В русле этих задач рассмотрим данные, полученные при исследовании действия биологически активных веществ (БАВ) (Рис.1) с привлечением современных экспериментальных модельных и биологических объектов, имитирующие ранние этапы формирования пред-биологических и биологических объектов. БАВ влияют и на объекты, и на окружающую среду, вызывая тем самым необходимость совершенствования пред-биоструктур с целью большей приспособленности или нарастания приспособляемости к изменчивой среде обитания.



ихфаны – производные фенозана ($R = C8; C10; C12; C16$)

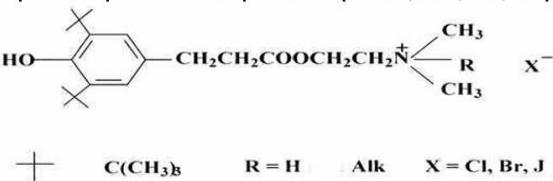


Рис.1. Структурные формулы БАВ: мелафен, фенозан, ИХФАНы Гидрофильные вещества: регулятор роста растений мелафен (меламиновая соль бис (оксиметил) фосфиновой кислоты), калиевая соль (феноксан) антиоксиданта фенозана(- β -(4-гидрокси-3,5-дитрет-бутилфенил) пропионовая кислота) и гидрофобизованные производные фенозана – ИХФАНы [1-3].

Важнейшими компонентами как первичных пребиотических, так и современных организмов являются мембранны, отделяющие и защищающие от окружающей среды. Внутри формируют компартменты, способствуя созданию локальных концентраций веществ, локальных зарядов. Таким образом, возникают градиенты, во многих случаях являющиеся движущей силой биологических процессов. Мембранны также предоставляют твердую подложку для концентрирования или создания определенного порядка молекул, обеспечивают стереоспецифическое расположение молекул, необходимое для химического взаимодействия, переноса электронов. Внутри мембран возможно формирование и модификации интегральных белков, которые впоследствии осуществляют функции ионных насосов, рецепторов, ферментов. Возможная роль мембран как экспериментальных моделей «мира РНК» была отмечена на конференции в докладе «Проблема происхождения жизни» [4]. Многослойные липосомы обеспечивают концентрирование РНК, для которого необходимы, как минимум, 2 параллельные близкорасположенные мембранны. Прохождение молекул микроРНК (miR122a) через нанопоры в мембранах из нитрида кремния подтверждено [5]. И возникновение короткоживущих нанопор и дефектов в фосфолипидных мембранных при фазовых переходах при изменениях температуры, показано [6]. Многослойные липосомы могли бы служить «подложкой» для локализации

РНК. Наш первый экспериментальный объект - многослойные фосфолипидные липосомы, образующиеся в результате спонтанного процесса самосборки амфифильных молекул. Фосфолипиды состоят из гидрофильной полярной головки с заряженными фосфатными группами, и гидрофобной неполярной части (Рис.2) - жирнокислотных остатков. Строение молекулы позволяет в зависимости от стереоспецифических параметров - соотношения размеров полярной головки и неполярных жирнокислотных остатков, формировать в водных средах бислойные (Рис.2) образования, которые и встречаются в живых организмах. Мультислойные (мультиламеллярные) липосомы, представляющие собой множество вложенных друг в друга концентрических бислойных липосом, убывающих по размеру (Рис.2), использовались в нашей работе для исследования влияния БАВ на липид-липидные взаимодействия в структуре мембран. Строение липосом было подтверждено их электронно-микроскопическое изображением, полученным методом замораживания-скалывания [7]. Расстояния между полярными областями (фосфолипидными головками) двух соседних бислойных липосом в таком мультислое, рассчитанные с помощью метода малоуглового дифракционного рассеяния составляют около 3 нм [8], что достаточно хорошо имитирует расстояния во внутренних пространствах между мембранами в клетке. Влияние БАВ на клеточные мембранны – первую мишень на их пути, мы изучали методом ДСК, определяя зависимость теплопёмкости липидных и био-мембран в супензии от температуры при постоянном давлении в присутствии водных растворов БАВ в широком диапазоне концентраций.

Изменения регистрируемых при ДСК исследованиях параметров фазовых переходов липидов (температуры максимума перехода, кооперативности и величины поглощения тепла) дают информацию о влиянии вещества на бислой

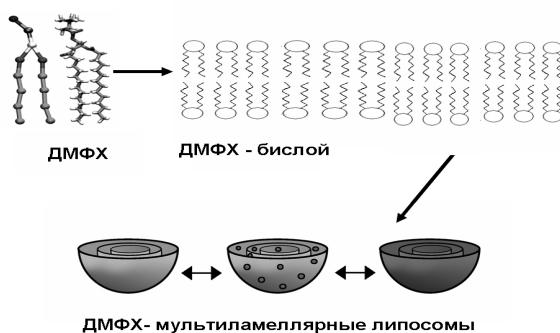


Рис.2. Схематическое изображение молекул синтетического фосфолипида димиристоилфосфатидилхолина ДМФХ; липидного плоского бислоя; мультислойных (мультиламеллярных) липосом при разных температурах. При переходе из высокотемпературного состояния в низкотемпературное происходит кратковременное образование наноразмерных пор [6].

Снижение температуры максимума фазового перехода и поглощения тепла для осуществления перехода также указывает на то, что плотность упаковки бислоя была нарушена внедрением БАВ, и мембрана стала более легкоплавкой. В результате активации встроенных в мембрану и ассоциированных белков (каналов, ионных насосов и ферментов) происходит при более низких температурах. Повышение величин параметров указывает на то, что мембрана становится более тугоплавкой и более устойчивой к внедрению каких-либо внешних факторов. Изменение кооперативности переходов указывает на изменение соотношения ближнего и дальнего порядков в системе мембраны. Также можно судить по термодинамическим параметрам и о взаимодействии БАВ с компонентами мембраны, упорядочивая или разупорядочивая бислой. Применительно к физиологическим аспектам можно сказать, что БАВ могут изменять как структуру, так и функции компонентов мембраны, тем самым влияя на судьбу био- или предбио-объекта. В зависимости от концентрации БАВ может меняться как механизм, так и направленность его воздействия. Поэтому тестирование влияния БАВ проводилось в широком диапазоне концентраций.

Согласно современным представлениям о взаимодействии растворителя и растворенного вещества, водные растворы или водные эмульсии БАВ структурно варьируют в разных

концентрационных диапазонах. БАВ изменяют состояние жидкой среды, окружающей объекты: растворимость газов в водной среде [9,10], структуру воды [11]. Так, газовые пузырьки, имеющие гидрофобную поверхность, в определенной иерархии адсорбируют на своей поверхности ионы, что будет менять взаимодействие газов с биообъектом. То, что БАВ могут формировать большие супрамолекулярные структуры «вода-БАВ» [11], вызывает дискуссии. Существование супрамолекулярных структур «вода-БАВ» возможно только вне клеток, внутри клетки вода связана. Эти представления могут в некоторой мере помочь интерпретировать результаты тестов внешнего воздействия БАВ на структуру модельных биообъектов.

Рассмотрим влияние БАВ на мультиламеллярные ДМФХ-липосомы, зарегистрированное с помощью ДСК. На рис.3 представлены данные о влиянии мелафена на термодинамические параметры ДМФХ при различных скоростях плавления мембран. Водные растворы мелафена оказывают значительное действие на структуру липидного бислоя со сложной дозовой зависимостью: вызывают полимодальные изменения микродоменной структуры бислоев. Понятно, что все воздействия гидрофильного мелафена могут происходить только на поверхности каждого бислоя. По-видимому, мелафен либо действует на свойства воды у поверхности бислоя, либо непосредственно оказывает влияние на фосфолипидные головки.

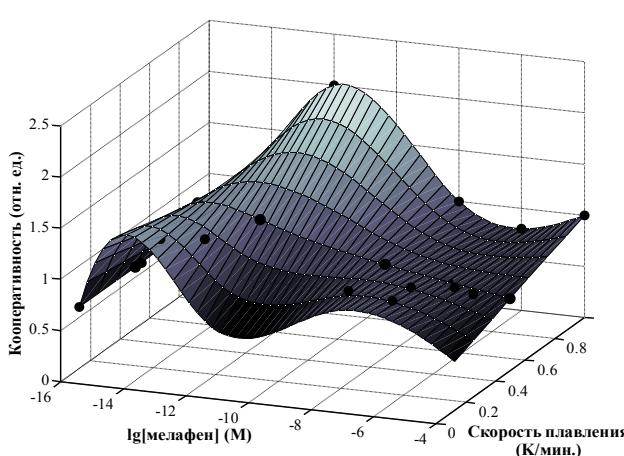


Рис.3. Влияние различных концентраций водных растворов мелафена на кооперативность основного термоиндуцированного перехода ДМФХ при разных скоростях подачи тепла к ячейкам с контрольным и опытным образцами (1 град. в мин; 0,5 град. в мин.; 0,25 град. в мин; 0,125 град. в мин.) (Концентрация мелафена дана в логарифмическом масштабе. Точка “0” условна)

Размеры кооперативных единиц при плавлении при разной температуре меняются в зависимости от присутствия мелафена. Таким образом, БАВ влияет на микродоменную структуру мембранны в зависимости от концентрации БАВ и от температуры окружающей среды.

При рассмотрении влияния гидрофобных веществ на мембранны оказалось, что антиоксиданты ИХФАНы в малых концентрациях усиливают устойчивость био-мембран к действию внешних факторов, структурно укрепляя их в результате антиоксидантного воздействия, а также закрепления в области фосфолипидных головок с помощью заряда на четвертичном азоте и встраивания алкильных заместителей в бислой (повышают температуру плавления). Большие концентрации ИХФАНов разрушают микродоменную организацию ДМФХ бислоев (исчезал пик основного перехода). ИХФАН-С16 формирует собственную фазу в мембранных. Это указывает на вероятность встраивания БАВ, их накопления в мембранных, что ведет к модификациям мембранны. В этом случае существенное влияние будет оказано на функционирование встроенных в мембрану белковых молекул - каналов, ферментов, ионных насосов и обменников. И соответственно, будет изменяться судьба клетки.

В клетке в результате ее жизнедеятельности расположение мембран меняется, мембранны сближаются, удаляются, структура самой мембраны упорядочивается или становится разупорядоченной. Действие БАВ может не иметь определенной мишени и, тем не менее, значительно затрагивать все процессы, влияя на упорядоченность структуры на разных организационных уровнях от степени регулярности мембран и толщины бислоя до взаимного расположения бислоев. Как было показано методом рентгенодифракционного анализа [8], мелафен не изменяет период укладки мембран в липосомах, сформированных из смеси природных фосфолипидов - яичного лецитина. Толщина липидной мембраны, определенная как расстояние между пиками электронной плотности, соответствующими положению полярных групп липидов, составляет около 4 нм [8], что имитирует расстояния в природных многослойных структурах в клетке. Фенозан и ИХФАН-10 значительно разрыхляли структуру и увеличивали расстояние между отдельными липосомами в мультислое [12]. Итак, на модели липосом из яичного лецитина отсутствует воздействие гидрофильного мелафена на клеточные мультислойные структуры и обнаруживается значительное влияние гидрофобных веществ фенозана и ИХФАНа.

Следующим шагом в усложнении био-структур могло бы быть встраивание гидрофобных пептидных молекул в мембраны липосом, или же захватывание гидрофильных молекул во внутреннее пространство (Рис. 4). Могут встраиваться и целые липосомы. При слиянии разных объектов модифицируется прежняя структура или формируется новая. Также могло происходить локальное искривление внешней мембраны с образованием впячивания во внутреннее пространство в виде капли на ножке. В результате прерывания ножки такие части внешней мембраны могли отсоединиться и образовать малые внутренние липосомы. Таким образом, внутри большой оболочки могли возникать и малые мембранные пузырьки, и вакуоли смешанного состава, как предшественники клеточных компартментов и органелл (Рис. 4 В). Отдельные вакуоли или сеть вакуолей в клеточном объеме с локально сконцентрированным экзогенным веществом могли быть предшественниками клеточных органелл и компартментов.

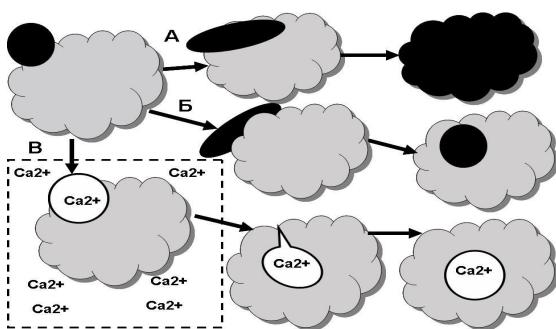


Рис. 4. Схема «Судьба клетки под влиянием БАВ». Три вида предполагаемых путей действия БАВ из внешней среды на биотическую «клетку».

(А) – встраивание БАВ в клеточную оболочку, или распределение во всей клеточной поверхности, или во всем клеточном объеме. (Б) - встраивание БАВ в клеточную оболочку, или локальное концентрирование в клеточной поверхности, или в клеточном объеме. (В) - внедрение БАВ путем впячивания клеточной оболочки в клетку, образования вакуоли на ножке; прерывание ножки и образование отдельной вакуоли в клеточном объеме с локально сконцентрированным БАВ

При появлении белковых компонентов в составе мембраны меняются как структурные свойства, так и появляются возможности для возникновения функций. Также образуются новые мишени для воздействия БАВ. В качестве экспериментального объекта со смешанным липид-белковым составом - для исследования влияния БАВ на белок-липидные взаимодействия в структуре мембран, мы использовали тени эритроцитов. Тени эритроцитов получают при осмотическом шоке изолированных эритроцитов. Они являются прекрасной моделью для изучения белок-липидных взаимодействий в клеточной мембране и в цитоскелете. Цитоскелет – это плазматическая мембрана и сеть связанных с ней белков,

Лекции

поддерживающих структуру клетки. Основные белковые компоненты цитоскелета теней эритроцитов характерны для большинства клеток животного организма (Рис.5).

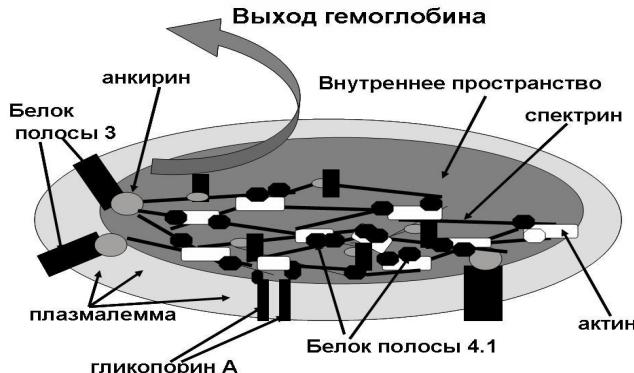


Рис.5. Схема образования теней эритроцитов в результате гемолиза эритроцитов в гипоосмотической среде. Показан выход гемоглобина и остающиеся при этом все компоненты цитоскелета

В изотонических условиях ДСК выявляет пять термоденатурационных структурных переходов идентифицированных белковых микродоменов (каналов, структурных элементов оболочки и цитоскелета) в мембранах теней (Рис.6) [13].

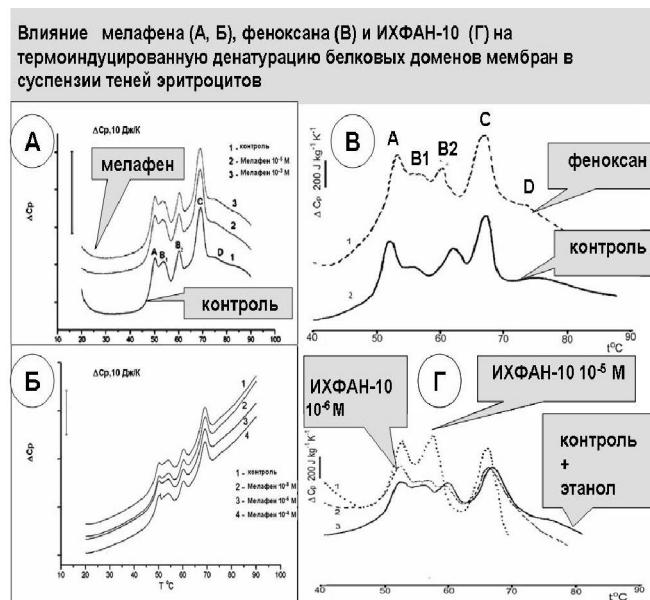


Рис.6. Влияние мелафена (А, Б), феноксана (В) и ИХФАН-10 (Г) на термоиндуцированную денатурацию белковых доменов супензии мембран теней эритроцитов. (А)- первый день, (Б) второй после получения теней

Как видно на термограммах (Рис.6) структура теней значительно изменяется под действием ИХФАН-10 и несущественно под действием феноксана и мелафена. При хранении теней меняются термоденатурационные характеристики белковых доменов цитоскелета теней. Но мелафен не вызывает изменений амплитуды и температурного сдвига пиков переходов, не действует на белки мембранны и цитоскелета. Итак, мы увидели, как влияют

Лекции

гидрофильные и гидрофобные БАВ на компоненты клеточных мембран. Но мембранны модельные и изолированные биомембранны отличаются по своим свойствам от мембран, находящихся в составе целых клеток.

Поэтому следующим исследованием влияния БАВ было тестирование их действия на свойства мембран целых эритроцитов и клеток асцитной карциномы Эрлиха (АКЭ).

Микровязкость липидов мембран эритроцитов и клеток АКЭ оценивали методом ЭПР-спектроскопии (Рис. 7) по времени вращательной корреляции включенных в мембрану спиновых зондов с разной степенью гидрофобности: 2,2,6,6-тетраметил-4-каприлоилоксипиридин-1-оксила (зонд 1 внедряется на 2-4 Å) и 5,6-бензо-2,2,6,6-тетраметил-1,2,3,4-тетрагидро-γ-карболин-3-оксила (зонд 2 внедряется на 6-8 Å), [14,15].

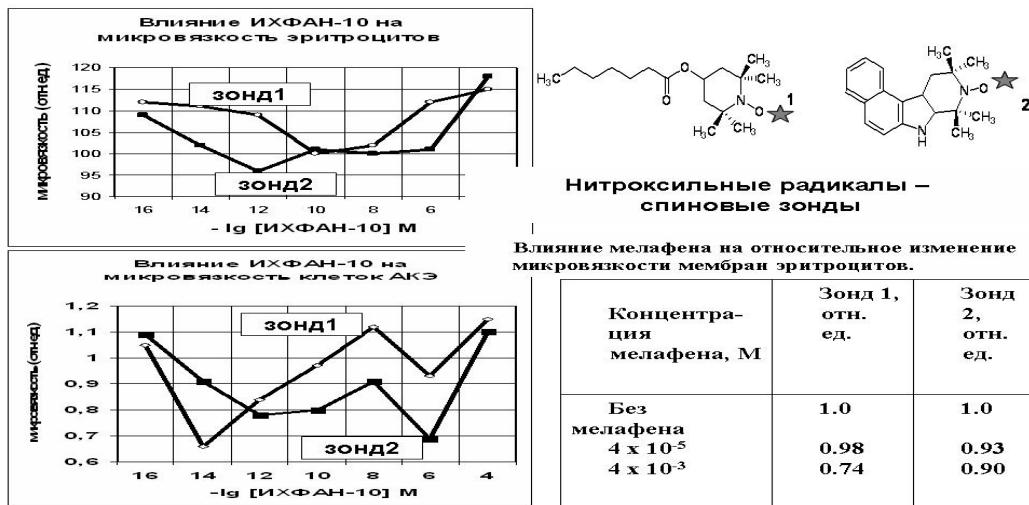


Рис.7. Влияние ИХФАН-10 и мелафена на микровязкость липидов мембран клеток АКЭ и эритроцитов.

Водные растворы мелафена до 25% изменяют липид-липидные взаимодействия в поверхностных областях мембран, а на липид-белковые взаимодействия в более глубоких областях мембран целых эритроцитов незначительно влияют (до 10%) как очень большие, так и малые концентрации мелафена. ИХФАН в концентрациях больших и сверхмалых увеличивает микровязкость мембран по всей толщине в эритроцитах и в клетках АКЭ, встраиваясь жирнокислотными хвостами в бислой и закрепляясь положительным зарядом на четвертичном азоте среди фосфолипидных головок. Средние концентрации резко снижают вязкость бислоя. Т.е., БАВ, может и укреплять клеточную оболочку, и разрывать ее. Изменяя микровязкость мембран, БАВ влияют на функционирование ее компонентов, встраиваясь в разных количествах в поверхностные и глубинные области бислоев.

Итак, простейшие мембранны, состоящие из одинаковых молекул, оказались очень уязвимы для всех изученных нами БАВ. По мере усложнения структуры степень защищенности возрастала. Однако на живые клетки все вещества оказывали влияние, как на структуру, так и на функцию. Это влияние в значительной степени зависело от концентрации действующего вещества. Вероятно, экзогенные БАВ могли действовать, как фактор эволюции для элиминации неустойчивых структур, или как фактор, укрепляющий существующие структуры в результате встраивания для появления новых образований.

Завершающий этап - тестирование влияния БАВ на функционирование клеток. С помощью метода регистрации первичного светорассеяния под прямым углом в разбавленной суспензии клеток проследили действие БАВ на системы передачи Ca^{2+} -сигнала клеток АКЭ, тимоцитов и лимфоцитов [16]. Схема активации пурин-зависимой передачи Ca^{2+} -сигнала представлена на Рис.8.

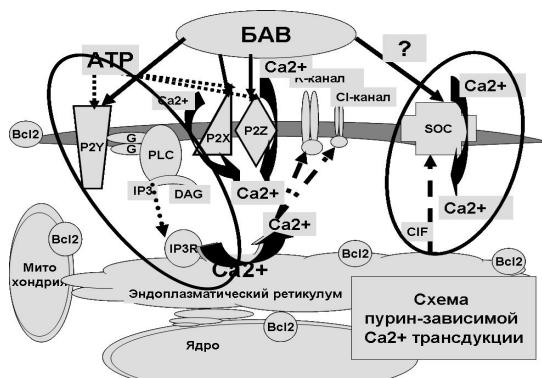


Рис. 8. Совмещенная схема Ca^{2+} -сигнальной системы.

При активации Ca^{2+} -сигнальной системы добавками АТФ (Рис.8) происходит общий клеточный ответ - клетки набухают, что приводит к регистрируемому изменению интенсивности первичного светорассеяния в суспензии клеток. Общий клеточный ответ отражается в двухфазном изменении объема клетки: в первой фазе происходит освобождение Ca^{2+} из эндоплазматического ретикулума, во второй - компенсаторный вход внеклеточного Ca^{2+} (Рис.9).

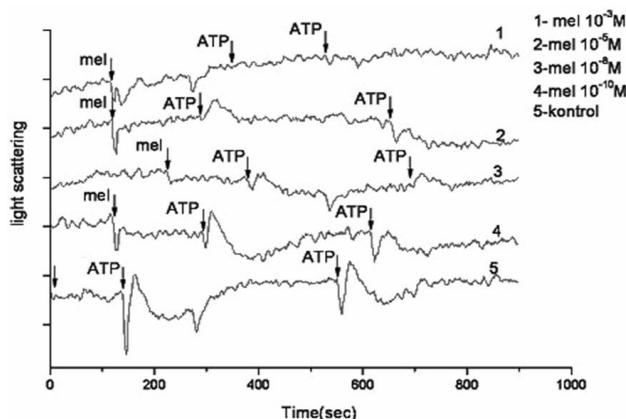


Рис. 9. Угнетающее влияние возрастающей концентрации мелафена на общий клеточный ответ клеток АКЭ, приводящий к изменению клеточного объема, что отражается в изменении светорассеяния разбавленных суспензий клеток.

Следовательно, БАВ могут, влияя на сигнализацию в клетках (в нашем случае на кальциевую сигнализацию), менять жизнеспособность клеток в окружающей среде. Выступая как эволюционный фактор или как фактор предбиологической эволюции, БАВ способствуют элиминированию неустойчивых структур, и могут вызывать модификации предбиотических структур, взаимодействующих с внешним миром - миром окружающих химических веществ. БАВ в виде растворов или эмульсий могут действовать как на сами био или предбио-структуры, так и на их функции, или изменяя физико-химическое состояние окружающей среды, БАВ могут осуществлять свое действие опосредованно.

1. Фаттахов С.Г., Резник В.С., Коновалов А.И. 13-я Международная конференция по химии соединений фосфора. С.-Петербург 2002, Сборник тезисов, 80.
2. Ершов В.В., Никифоров Г.А., Володькин А.А. Пространственно- затруднённые фенолы М. Химия, 1972, 352.
3. Burlakova E.B., Molochkina E.M., Nikiforov G.A. Chem. and Chem. Tech., 2008, 2, 163-171.
4. Chetverin A.B. Международная конференция «Проблема происхождения жизни» 22-26 сентября 2014. Москва. Сборник тезисов, 8-9.

P2Y -метаботропные пурино-рецепторы
клеток АКЭ, G - G-белки, PLC -
фосфолипаза С, IP3 - инозитолтрифосфат,
IP3R - рецептор, DAG - диацилглицерол,
CIF - цитоплазматический
информационный фактор, (SOC store
operated channels) - депо управляемые
каналы, Bcl2- анти- апоптотические 26-
килодальтонные белки, локализующиеся во
всех Ca^{2+} -депо клетки. Они регулируют
 Ca^{2+} -потоки, определяющие судьбу клетки.
P2X P2Z - каналообразующие
неметаботропные пуринорецепторы, через
которые проникают ионы Ca^{2+} в тимоцитах
и лимфоцитах.

Лекции

5. [Wanunu M, Bhattacharya S, Xie Y, Tor Y, Aksimentiev A, Drndic M. ACS Nano, 2011, 5, 9345-53.](#)
6. Антонов В.Ф., Смирнова Е.Ю., Шевченко Е.В. *Липидные мембранны при фазовых превращениях*. Москва: Наука, 1992. 125.
7. Тараковский Ю.С. *Интеллектуальные липидные наноконтейнеры в адресной доставке лекарственных веществ*, М. Издательство ЛКИ, 2011, 280.
8. Алексеева О.М., Кривандин А.В., Шаталова О.В., Рыков В.А., Фаттахов С.Г., Бурлакова Е.Б., Коновалов А.И. *ДАН*, 2009, **427**, 837-839.
9. Сиротюк М.Г. *Акустич. Журнал*, 1966, **12**, 87-92.
10. Гаврилов Л.Р. «*Физические основы процессов ультразвуковой технологии*», М. Наука, 1970, 395-426.
11. Рыжкина И.С., Муртазина Л.И., Киселева Ю.В., Манжукова Д.Н., Тимошева А.П., Пальмина Н.П., Коновалов А.И. *ДАН*. 2009, **428**, 487-491.
12. Кривандин А.В., Фаткуллина Л.Д. *Химическая физика*, 2013, **32**, 91-96.
13. Jackson, W.M., Kostyla, J., Nordin, J.H., Brandts, J.F. *Biochemistry*, 1973, **12**, 3662-3667.
14. Векшина О.М. (Алексеева), Фаткуллина Л.Д., Ким Ю.А., Бурлакова Е.Б. *Бюллетень экспериментальной биологии и медицины*, 2007, 402-406.
15. Alekseeva O.M., Fatkullina L.D., Kim Yu.A., Zaikov G.E. *Вестник Казанского технологического Университета*, 2014, **17**, 176-181.
16. Alekseeva O.M. *Polymers Research Journal*, 2013, **7**, 117-128.

МОДИФИЦИРОВАНИЕ ПОЛИПРОПИЛЕНОВЫХ НИТЕЙ МЕТАЛЛСОДЕРЖАЩИМИ НАНОКОМПОЗИТАМИ ДЛЯ ПРИДАНИЯ ВОЛОКНИСТЫМ МАТЕРИАЛАМ УЛУЧШЕННЫХ И НОВЫХ СВОЙСТВ

Пророкова Н.П.

*Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук,
Иваново, Россия
npp@isc-ras.ru*

Ассортимент используемых в промышленных масштабах природных и синтетических волокон достаточно узок, что накладывает определенные ограничения на спектр свойств материалов и композитов на их основе. Разработка и создание новых волокнообразующих полимеров представляют собой высокозатратные комплексы мероприятий, целесообразные лишь в случае решения специальных задач особой важности. Наиболее рациональным путем расширения спектра свойств волокон и материалов на их основе, а также качественного улучшения их характеристик является модификация волокнистых материалов. Принципиальные научные и практические подходы к модификации натуральных волокон к настоящему моменту, в основном, разработаны, однако модификация большинства синтетических волокон является сложной и нетривиальной проблемой. Трудность решения этой задачи определяется особенностями структуры синтетических волокон (малым диаметром, высокой степенью ориентации и плотностью упаковки субмолекулярных образований, малой или полностью отсутствующей пористостью), а также присущей большинству синтетических волокон низкой химической активностью и адгезионными свойствами волокнообразующего полимера (последнее особенно характерно для волокнистых материалов на основе полиолефинов, в частности, полипропилена). Сейчас, благодаря успешному развитию нанотехнологий, появилась возможность реализации при модификации синтетических волокнистых материалов нового подхода, который основан на использовании наноразмерных наполнителей при получении синтетических нитей из расплава.

Лекции

Однако серьезным препятствием для реализации процессов наномодифицирования нитей является присущая наночастицам склонность к агрегированию. Составляющие нить филаменты имеют малый диаметр и обладают высокоориентированной надмолекулярной структурой, что обуславливает высокую чувствительность их к размерам наполнителей, т.е. даже незначительное агрегирование наноразмерных наполнителей может отрицательно сказаться на прочности и упруго-эластических характеристиках нитей. Образование же агрегатов больших размеров вызовет засорение фильтр, что приведет к возрастанию обрывности нитей до технологически неприемлемого уровня. Таким образом, задача предотвращения агрегации наноразмерных наполнителей при получении наномодифицированных синтетических нитей из расплава является весьма актуальной, хотя и весьма сложной, поскольку образование агрегатов наночастиц обусловлено метастабильностью наноразмерных частиц, обладающих избыточной поверхностной энергией. Предлагаемые пути ее решения базируются, в основном, на снижении поверхностной энергии наноразмерных наполнителей за счет их поверхностной обработки специальными препаратами.

В настоящем докладе предложен новый подход к получению наномодифицированных комплексных полипропиленовых нитей, обладающих улучшенными эксплуатационными характеристиками и некоторыми принципиально новыми свойствами. Он основан на введении в полипропилен на стадии получения расплава наноразмерных металлсодержащих частиц в стабилизированной форме, причем наночастицы стабилизируются на стадии синтеза полиолефинами. Показано, что иммобилизация наноразмерных металлсодержащих частиц в процессе их получения в полиэтиленовой матрице создает условия, препятствующие агрегации наночастиц при введении в полипропилен в процессе формования нитей, а также обеспечивает высокую равномерность распределения наполнителей в готовой нити и на ее поверхности. Установлено, что при введении в расплав полипропилена микроколичеств (менее 1%) порошкообразных металлсодержащих наночастиц наблюдается увеличение относительной разрывной нагрузки комплексной полипропиленовой нити без снижения разрывного удлинения и ухудшения трибологических характеристик нитей. Наиболее значительный рост прочности (на 70-80%) зафиксирован при использовании железо-, марганец- и никельсодержащих композитов. Показано, что в результате модифицирования полипропиленовых нитей микроколичествами наноразмерных металлсодержащих частиц происходит значительное (в $10^5 - 10^6$ раз) снижение поверхностного электрического сопротивления нитей, в то время как использование промышленных антистатических препаратов обеспечивает уменьшение этого показателя лишь в 10^4 раза.

Установлено, что комплексные полипропиленовые нити, модифицированные наноразмерными частицами, которые содержат металлы переходного ряда, оказывают ингибирующее действие на развитие всех видов болезнетворных микроорганизмов. Наиболее сильно активность грам-положительных, грам-отрицательных бактерий и патогенных микротрибов снижается при использование малых количеств марганец- и железосодержащих нанокомпозитов, причем, если антибактериальное воздействие в обоих случаях является одинаково интенсивным, антигрибковый эффект выше у марганецсодержащих нитей. Благородные металлы хорошо подавляют жизнедеятельность патогенных микротрибов, но мало воздействуют на грам-положительные и грам-отрицательные бактерии.

Подробное исследование antimикробных свойств полипропиленовых нитей, модифицированных стабилизированными полиэтиленом металлсодержащими частицами, показало, что они проявляются лишь при непосредственном контакте нитей с патогенными микроорганизмами. Следовательно, полипропиленовые нити в результате их модифицирования металлсодержащими наночастицами, стабилизированными полиэтиленовой матрицей, приобретают antimикробные свойства, носящие барьерный характер. Это означает, что изготовленный из них волокнистый материал будет

Лекции

препятствовать проникновению через него болезнетворных микроорганизмов за счет ингибирования жизнедеятельности последних при контакте с ним.

Таким образом, использование в качестве наполнителей полипропиленовых комплексных текстильных нитей микроколичеств металлсодержащих наночастиц в стабилизированном полиолефинами состоянии, препятствующем агрегации наночастиц в процессе формования нитей, приводит к значительному повышению прочности и существенному снижению поверхностного электрического сопротивления модифицированных нитей, обеспечивает приздание им барьерных антимикробных свойств.

Работа поддержанна РФФИ (гранты №№ 13-03-12065_офи-м, 15-29-01068_офи-м).

ЭЛЕКТРОННАЯ DFT-СТРУКТУРА ОРГАНИЧЕСКИХ МОЛЕКУЛ КАК ОСНОВА ИХ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ

Крылов Е.Н.

ФГБОУ ВПО «Ивановский государственный университет»

enk2000S@yandex.ru

Электронная плотность представляет собой одну из фундаментальных концепций как современной органической химии, так и химии вообще, включая материаловедение и нанотехнологии. Топология распределения электронной плотности определяет детали молекулярной структуры, и, следовательно, тонкости реакционной способности и стабильности органических молекул, да и вообще всех химических объектов. В отличие от многих квантово-химических параметров, распределение электронной плотности может быть измерено с помощью современных дифракционных методов. Она является основной переменной в теории функционала плотности (DFT), которая стала доступной в качестве приложения математической теории квантовой физики к химическим и биологическим системам, а также в материаловедении и нанотехнологиях [1]. Значимость теории функционала плотности подтверждается присуждением Нобелевской премии по химии за 1998 год Вальтеру Кону (за разработку теоретических основ DFT) и Джону Поплу (за разработку и внедрение математических методов DFT в вычислительную технику).

Одним из основных вопросов химии вообще и органической химии в частности, который интригует всех химиков, является вопрос о том, почему и как стабильная молекула какого-либо вещества, будучи помещена в определенные внешние условия, становится возбужденной, теряет свою идентичность и превращается – как куколка в бабочку – в совершенно новую молекулу. Энергетическим критерием такого превращения служит тот факт, что все спонтанные процессы в окружении молекулы ассоциируются с понижением свободной энергии Гиббса. При этом система приходит в более стабильное состояние с образованием более предпочтительных продуктов превращения.

Одним из популярных современных теоретических приложений такого рода является концептуальная теория функционала плотности (CDFT), которая интенсивно развивается в последнее время и успешно применяется для описания свойств основного состояния молекул. Этот успех наблюдается не только в области химии обычных конденсированных материалов, но также и для сложных систем, таких как белки и углеродные нанотрубки. Основная идея DFT заключается в теоретическом описании взаимодействующих фермионных систем, опираясь на две теоремы Хоэнберга и Коня, на основе вероятного распределения электронной плотности $\rho(r)$, а не через волновую функцию многих тел с N электронами. Таким образом проблема описания системы в $3N$ -координатном пространстве была сведена к гораздо более простой проблеме описания системы в трех координатах. При этом все свойства системы могут быть ассоциированы с изменением числа электронов и внешнего потенциала. Это приложение для анализа химических взаимодействий носит

Лекции

название концептуальная DFT, предложенное впервые Парром и Янгом [1]. Эти же авторы являются пионерами приложения DFT для анализа химической реакционной способности в рамках метода индексов реакционной способности (ИРС), как локальных, так и глобальных (общих). Эти ИРС, называемые также дескрипторы реакционной способности, используют представления о таких параметрах взаимодействующих частиц, как электроотрицательность (χ), жесткость (η) и электрофильность (ω), которые аналитически получены из математических основ DFT и являются некоторыми функциями, описывающими химические взаимодействия, переводя качественный анализ взаимодействий структур и химического связывания в количественную плоскость. Эти глобальные (общие для всей молекулы) ИРС связаны с их локальными вариантами, которые относятся к конкретным реакционным центрам, а также с такими параметрами, как заряды на атомах и функции Фукуи. И если глобальные параметры (ИРС) характеризуют общую реакционную способность – тем самым описывая субстратную селективность процесса – то локальные ИРС характеризуют отдельные реакционные центры, тем самым характеризуя позиционную селективность исследуемой реакции.

Глобальные (общие) дескрипторы определяют химическую реакционную способность молекулы как целого. Главные дескрипторы – электроотрицательность, жесткость и электрофильность – определяются из электронного химического потенциала (μ) и энергий граничных орбиталей по Фукуи (HOMO, LUMO). Производными от указанных ИРС являются мягкость (S), поляризуемость (α) и ряд других.

Электроотрицательность как понятие введено Полингом в 1932 году в качестве развития теории валентных связей как способность атома или фрагмента структуры притягивать и удерживать некоторую часть электронной плотности из ближайшего окружения. Расчет электроотрицательности по Полингу основан на введении стандарта – атома водорода – с электроотрицательностью 2.2 и последующего сравнения с его электроотрицательностью этой величины для остальных атомов, исходя из выражения, включающего в себя энергию связей (энергии диссоциации) типа А-А и В-В для оценки электроотрицательности атомов А и В. Естественно, что определяемая таким образом электроотрицательность зависит от химического окружения. В свою очередь, Малли肯 ввел определение электроотрицательности как полусумму первого ионизационного потенциала и сродства к электрону $\chi = 0.5(\text{IP} + \text{EA})$. Это определение не зависит от произвольного стандарта, поэтому данная шкала является абсолютной в отличие от шкалы Полинга. Кроме того, таким образом определяемая электроотрицательность не зависит от химического окружения, поэтому этот термин был определен Пирсоном как абсолютная электроотрицательность. По Оллреду и Рохову, электроотрицательность интерпретируется как электростатическая сила притяжения между электроном, находящимся на расстоянии ковалентного радиуса от ядра атома, и этим ядром с эффективным зарядом Z , поэтому $\chi = 0.359*Z*/R_{\text{cov}}^2 + 0.744$. На этой основе Сандерсон заметил наличие зависимости между электроотрицательностью и атомным размером, поэтому и предположил, что электроотрицательность пропорциональна компактности атома. Его выражение для электроотрицательности содержит электронную плотность атома, деленную на эту же плотность, но экстраполированную на структуру благородного газа. Развитием этих представлений стал принцип уравнивания электроотрицательностей, согласно которому при образовании молекулы из атомов их электроотрицательности выравниваются за счет перераспределения электронной плотности – акцепторы приобретают некоторую избыточную электронную плотность, приобретая некоторый заряд, однако тем самым уменьшая свою электроотрицательность в соответствии с приближением Оллреда-Рохова, так как при этом уменьшается эффективный заряд ядра.

Электронный химический потенциал (μ) введен Гифтопулосом и Хатсопулосом на основе теории атомного канонического статистического ансамбля, прилагаемой к молекуле как к ансамблю. Согласно этой теории, он представляет собой первую частную производную от энергии системы по числу электронов при постоянной энтропии и

Лекции

постоянном внешнем потенциале $\mu = \delta E / \delta N$. Таким образом, электронный химический потенциал можно определить как тенденцию электронного облака к удалению из системы, и, следовательно, электроотрицательность есть электронный химический потенциал с обратным знаком. Процесс выравнивания электроотрицательности при этом соответствует процессу выравнивания электронных химических потенциалов, что приводит к стабилизации структуры. $\chi = -\mu$. Можно показать, что химический потенциал Малликена является приближением метода конечных разностей относительно производной от энергии по числу электронов. Поэтому $\mu(\text{Малликен}) = -\chi(\text{Малликен}) = 0.5 * (IP + EA)$. В соответствие с теоремой Купманса $IP = -E(\text{HOMO})$, $EA = -E(\text{LUMO})$. И, следовательно, $\mu = 0.5 * [E(\text{HOMO}) + E(\text{LUMO})]$

Химическая жесткость и мягкость как особая идея в химии возникла в координационной химии, когда Пирсон заметил, что жесткие ионы лучше координируются с жесткими лигандами, а мягкие ионы – с мягкими лигандами. Далее это представление было распространено на любые взаимодействия кислот и оснований Льюиса, где A – акцептор электронной пары (кислота Льюиса), B – донор электронной пары (основание Льюиса) A + B: $\rightarrow A:B$. Классификация Пирсона в свое время была чисто качественной, поскольку к жестким основаниям относили структуры компактного типа, а к мягким – более диффузного. Так, жесткие кислоты имеют высокий положительный заряд ядра, малую поляризуюемость, малый размер, а мягкие кислоты – низкий заряд, высокую поляризуюемость, большой размер. Аналогично классифицированы основания – жесткие основания имеют малый размер, высокую электроотрицательность, слабую окисляемость, а мягкие – низкую электроотрицательность, высокую поляризуюемость, высокую степень окисляемости.

Дальнейшие исследования показали, что жесткие кислоты предпочитают реагировать с жесткими основаниями, а мягкие кислоты – с мягкими основаниями. Это предпочтительность взаимодействий «жесткий-жесткий» и «мягкий-мягкий» известна как принцип ЖМКО (HSAB). Однако этот принцип подразделяет кислоты и основания Льюиса чисто качественно, поскольку не вводит количественную меру жесткости и мягкости. Далее Парр и Пирсон математически определили жесткость молекулярных систем как первую частную производную электронного химического потенциала как функции числа электронов или как вторую частную производную от энергии как функции числа электронов $\eta = \delta \mu / \delta N = \delta^2 E / \delta N^2$. Выпуклость кривой зависимости энергии как функции числа электронов положительна, поэтому методом конечных разностей можно получить выражение, связывающее жесткость и энергии граничных орбиталей Фукуи $\eta = 0.5 * [E(\text{HOMO}) - E(\text{LUMO})]$. Таким образом, для обычного процесса переноса заряда – каким является взаимодействие кислот и оснований Льюиса – химическая жесткость частицы является количественной мерой устойчивости ее энергии к электронному сдвигу. Аналогично глобальной жесткости химической частицы, дано определение глобальной мягкости, которая обратна жесткости $S = 0.5 / \eta = \delta N / \delta \mu$. Глобальная мягкость характеризует количественно диффузность частицы, точнее, ее электронной плотности. Она хорошо коррелирована с поляризаемостью (α) в соответствии с принципом HSAB.

Индекс электрофильности введен для количественной характеристики реакционной способности электрофилов (а также нуклеофилов, как это ни покажется странным на первый взгляд). Электрофил – молекула или другая частица, которая имеет склонность к электронам. В общем, это частицы, имеющие дефицит электронной плотности, несущие полный или дробный положительный заряд на всей молекуле или на каком-то ее фрагменте. Вследствие этого электрофилы активно вступают во взаимодействие с частицами, которые несут полный или дробный отрицательный заряд и которые называют нуклеофилами. Даже свободный радикал может быть электрофилом, если ему недостает электронной плотности в заметной степени (и которую ему может предоставить другой свободный радикал с некоторым избытком электронной плотности). Поскольку практически все химические реакции так или иначе сопровождаются сдвигом электронов

Лекции

между реагентами с образованием продуктов, сопровождающимся образованием новых химических связей, электрофилы и нуклеофилы играют чрезвычайно важную роль в реакциях кислотно-основного взаимодействия, окислительно-восстановительных процессах, реакциях присоединения, замещения, элиминирования и молекулярных перегруппировок.

Первоначально не существовало количественной меры, которой можно было бы характеризовать стабилизацию системы (понижение энергии) при взаимодействии нуклеофил – электрофил и образовании новых связей. В экспериментах с вирусом ВИЧ-1 Майнард обнаружил, что скорость тушения флюoresценции при взаимодействии протеина NCp7 с различными электрофилами пропорциональна квадрату электроотрицательности и обратно пропорциональна жесткости электрофила (χ^2/η). После появления работы Майнарда появилась статья Парра, в которой он и его сотрудники предложили новый дескриптор для количественного описания электроакцепторной силы, названный ими индекс электрофильности $\omega = 0.5 * \mu^2/\eta$

Парр постулировал этот ИРС на термодинамической основе, в то время как Майнард получил практически его же по кинетическим данным. Оба выражения для ω сопоставимы с выражением из классической физики для мощности электрического тока (W), поскольку она выражается как квадрат напряжения (V), деленный на сопротивление (R) $W = V^2/R$.

Обсуждаемые выше квантово-химические параметры – дескрипторы – молекулярных систем характеризуют общую реакционную способность анализируемой структуры, однако при более тесном взаимодействии желательно знать реакционную способность отдельных реакционных центров, поскольку реакции идут на конкретных атомах и связях. Такими характеристиками являются электронная плотность на реакционных центрах, функция Фукуи FF, локальная жесткость, мягкость и электрофильность и индекс избыточной нуклеофильности. Все эти ИРС характеризуют реакционную способность реакционных центров химических реакций.

Электронная плотность на реакционном центре представляет собой дескриптор локальной реакционной способности и определяется как первая производная энергии как функции внешнего потенциала. Тем самым этот дескриптор является динамическим параметром, учитывающим изменение локальной электронной плотности при внешнем воздействии.

Функция Фукуи весьма популярный дескриптор реакционной способности, используемый для писания позиционной селективности реакций. Для функции Фукуи в приближении замороженного остова методом конечных разностей получены выражения для нуклеофильной, электрофильной и радикальной атаки соответственно

$$FF^+ \approx \rho(N+1) - \rho(N) \approx \rho(LUMO), FF^- \approx \rho(N) - \rho(N-1) \approx \rho(HOMO), FF^0 \approx 0.5 * [FF^+ + FF^-] \approx 0.5 * [\rho(N+1) - \rho(N-1)]$$

FF^+ характеризует электрофильность (электроемкость) реакционного центра, то есть активность по отношению к нуклеофильной атаке, FF^- – характеристика нуклеофильной (электронодонорной) активности реакционного центра, то есть активность к электрофильной атаке, FF^0 – то же для радикальной атаки. Физический смысл этих ИРС становится очевиден при анализе расчетных формул, полученных из функциональных зависимостей электронной плотности от числа электронов. Большие изменения химического потенциала (μ) на реакционных центрах соответствуют большим изменениям функций Фукуи.

Конденсированные функции Фукуи, введенные Янгом и Мортве возникли из необходимости рассчитывать ИРС более простым путем, а не из электронной плотности на атомах. Методом конечных разностей авторы данной работы получили выражения для функций Фукуи, исходя не из электронной плотности около ядер, а из эффективных зарядов на атомах в нейтральном $Q_k(N)$, катионном $Q_k(N-1)$ и анионном состояниях $Q_k(N+1)$ для нуклеофильной, электрофильной и радикальной атаки соответственно (здесь k – индекс реакционного центра или любого другого атома)

Лекции

$$FF_k^+ = Q_k(N+1) - Q_k(N), FF_k^- = Q_k(N) - Q_k(N-1), FF_k^0 = 0.5 * [Q_k(N+1) - Q_k(N)]$$

Указанные ИРС разрабатывались в приближении анализа заселеностей по схеме Малликена, однако впоследствие было показано, что выбор метода анализа заселеностей не играет роли. Параметр FF_k^+ характеризует электрофильность (электроноемкость) реакционного центра при нуклеофильной атаке, FF_k^- - нуклеофильность (электронодонорность) реакционного центра при электрофильной атаке, FF_k^0 – активность его при радикальной атаке. В этом смысле конденсированные функции Фукуи эквивалентны обычным. Все выводы этих ИРС опираются на вариационную технику теории DFT.

Локальная мягкость и локальная жесткость определены из представления о том, что более мягкие молекулы более поляризуемы и более активны в ковалентном взаимодействии так как большая делокализация их электронного облака увеличивает электронный химический потенциал (μ). Для отдельных реакционных центров такой подход также оправдан, поэтому Парр и Янг постулировали, что атака будет ориентирована на те реакционные центры, которые обладают максимальным значением функции Фукуи. Поэтому для случая ковалентного связывания, когда взаимодействие идет по фронтальным молекулярным орбиталям (границы, по Фукуи), функция Фукуи и локальная мягкость могут быть характеристиками локальной реакционной способности в процессе принятия (при нуклеофильной атаке) или отдачи (при электрофильной атаке) электронной плотности от атакующей внешней системы или наоборот. Для взаимодействия «мягкий – мягкий», которое контролируется орбитально, увеличение функции Фукуи реакционного центра ведет к соответствующему увеличению локальной мягкости $s(k)$, которая определяется как часть общей мягкости, распределенной по всем атомам структуры. Коэффициентом пропорциональности является функция Фукуи каждого атома (k), $s(k) = FF_k * S$. Таким образом, функция Фукуи представляет собой дескриптор внутримолекулярной реакционной способности, в то же время локальная мягкость является характеристикой межмолекулярной реакционной способности, отнесенной к конкретному реакционному центру.

Локальная жесткость, внедренная в концепцию количественной теории ЖМКО Берковицем и сотр., в том же смысле, что и локальная мягкость, т.е. для описания жесткости отдельных реакционных центров (и вообще любых атомов). Однако локальная жесткость, в отличие от локальной мягкости, не может быть нормализована через интеграл к единице, поэтому она выражается в теории DFT через универсальный функционал Хоэнберга – Кона. Формально по аналогии с локальной мягкостью она может быть выражена как часть глобальной жесткости, приходящаяся на каждый атом как реакционный центр (k) $\eta(k) = \eta * FF(k)$. Правило минимума функции Фукуи, предложенное Ли и Эвансом, гласит, что жесткие реагенты будут направляться к реакционным центрам с минимумом FF . Тот факт, что взаимодействие «жесткий – жесткий» является электростатическим в своей основе и контролируется взаимодействием зарядов, не согласуется с правилом минимума FF . Высказано мнение, что локальная мягкость есть мера электронных флуктуаций, так что это – индекс электронной реакционной способности, в то время как локальная жесткость представляется как индекс ядерной реакционной способности. Представление локальной мягкости и жесткости как математических функций, которые являются мерой локальной концентрации соответствующих глобальных параметров, кажется компромиссным вариантом решения проблемы.

1. Concepts and methods in modern theoretical chemistry. Electronic structure and reactivity. / Chosh S.K., Chattaraj P.K., Eds. N.-Y. CRC Press. 2013. 450 p.

**СТРОЕНИЕ И СПЕКТРАЛЬНЫЕ ОСОБЕННОСТИ СОЛЕВОГО МОСТИКА
АРГИНИН-ГЛУТАМИНОВАЯ КИСЛОТА. РАСЧЕТЫ МЕТОДОМ
КЛАССИЧЕСКОЙ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ**

Венер М.В.

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, РФ
mikhail.vener@gmail.com

Солевые мостики играют важную роль в пептидах и белках [1]. В данной работе строение и спектральные особенности солевого мостика аргинин-глутаминовая кислота (Arg-Glu), были изучены методом классической молекулярной динамики (МД), с помощью программы GROMACS. Модельный пептид был построен на основе антипараллельной β -складчатой структуры, состоящей из двух бесконечных цепочек полиаланина [2]. МД ячейка включала в себя пептид и 200 молекул воды. Расчеты проводились в *NPT* ансамбле. Шаг интегрирования составлял 1 фс. Термостатирование системы проводилось 1000 нс. Использовались силовые поля OPLS-AA/L (OPLS) и AMBER ff99SB-ILDN (AMBER) и две модели воды, SPC/E и TIP3P. Детали МД расчетов приведены в работе [3]. МД расчеты показали, что пептид преимущественно существует в виде солевого мостика (контактной ионной пары). Были локализованы бидентатная (the end-on and side-on structures [4]) и монодентатная (the backside structure [4]) структуры. Они стабилизированы короткими связями (короткой связью) $^+N-H\cdots O^-$. Относительная устойчивость этих структур зависит от используемого силового поля и модели молекул воды. Бидентатная структура side-on является наиболее стабильной в приближении OPLS-SPC/E. В приближении AMBER-TIP3P самой устойчивой оказывается монодентатная структура backside. Из сопоставления с экспериментальными данными следует, что наилучшие результаты дает использование силового поля OPLS. В приближении OPLS-SPC/E устойчивость различных структур солевого мостика понижается в следующем ряду: side-on > end-on > backside. Наиболее стабильная структура side-on существует несколько наносекунд, а наименее устойчивая в указанном ряду структура backside – менее наносекунды. Также были локализованы некоторые «короткоживущие» структуры, в частности, сольватно-разделенная контактная пара. Она существует десятые доли пикосекунды. Спектральной особенностью солевого мостика Arg-Glu является ИК-интенсивная полоса в области 2200 cm^{-1} , обусловленная асимметричным валентным колебанием фрагмента $^+N-H\cdots O^-$. Полученные результаты позволяют предположить, что ИК спектры в области $2000 - 2800\text{ cm}^{-1}$ могут использоваться для идентификации солевых мостиков в пептидах и белках. Отметим, что указанная спектральная область обычно не рассматривается в исследованиях белков и пептидов [5].

1. S. Kumar, R. Nussinov. *J. Mol. Biol.*, 1999, **293**, 1241 – 1255.
2. M.V. Vener, A.N. Egorova, D.P. Fomin, V.G. Tsirelson, *J. Phys. Org. Chem.* 2009, **22**, 177-185.
3. M.V. Vener, A.V. Odinokov, C. Wehmeyer, D. Sebastiani. *J. Chem. Phys.*, 2015, **142**, 215106 (9 pages).
4. J.E. Donald, D.W. Kulp, W.F. DeGrado. *Proteins*, 2011, **79**, 898 – 915.
5. A. Barth, *Biochim. Biophys. Acta* 2007, **1767**, 1073-1101.

**ГИДРАТАЦИЯ БИОПРОТЕКТОРОВ: РОЛЬ В МЕХАНИЗМЕ ЗАЩИТЫ
КЛЕТОЧНЫХ БЕЛКОВ ОТ АБИОТИЧЕСКИХ СТРЕССОРОВ**

Федотова М.В.

¹Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново, Россия
hebrus@mail.ru

Структура и стабильность клеточных белков в живых организмах в значительной степени зависят от факторов внешнего воздействия – так называемых абиотических стрессоров:

Лекции

повышенных и пониженных температур, высоких давлений, повышенных концентраций неорганических ионов в среде и ряда других [1-5]. В подобных, экстремальных для живой клетки условиях, в которых белки подвержены денатурации, разворачиванию (анфолдингу), а иногда и агрегации, мощное защитное действие оказывают низкомолекулярные органические вещества – протекторы (природные совместимые осмолиты), поступающие в клетку из внеклеточной среды или образуемые в клетке путем синтеза. Их накопление в цитоплазме клетки приводит, с одной стороны, к восстановлению водного баланса клетки (осморегуляция/осмопротекция), а с другой – к предотвращению денатурации и к стабилизации белковых молекул (цито/биопротекция). Благодаря уникальным биофизическим и биохимическим свойствам, их аккумуляция не приводит к значительным генетическим, ферментативным и структурным изменениям и поэтому обеспечивает более гибкий способ выживания и приспособления клеток в неблагоприятных условиях [6].

Вместе с тем, несмотря на многочисленные экспериментальные и теоретические исследования низкомолекулярных органических соединений, механизм их протекторного действия, приводящего к стабилизации белков, окончательно не установлен. Проблема заключается в том, что сложность структуры биомолекул, многокомпонентный состав среды, в которой они находятся и в которой они участвуют во множестве различных взаимодействий, определяют и трудности в расшифровке механизма протекающих в биомолекулярных системах процессов. Цитоплазматическая жидкость, где происходит накопление протекторов, представляет собой водную среду с находящимися в ней белковыми молекулами, неорганическими ионами и низкомолекулярными органическими соединениями. Причем под влиянием факторов внешнего воздействия в цитоплазме происходит накопление не только протекторов, но и неорганических ионов, которые могут проникать в гидратный слой белка и оказывать на него разрушающее. Поэтому гидратация молекул растворенных веществ цитоплазматической жидкости играет важнейшую роль в протекании большинства биохимических процессов, в том числе, она является одним из основных факторов, влияющих на фолдинг белков и формирование их нативной конформации.

В докладе на основе собственных и литературных данных различных методов исследования будут проанализированы особенности гидратации ряда природных биопротекторов, проявляющих наибольшую протекторную активность. Будет показано, что механизм протекторного действия низкомолекулярных органических веществ – опосредованный, и, во многом, определяется их собственной гидратацией. Будут обсуждены особенности водородного связывания молекул протекторов с молекулами воды как одной из движущих сил защитного механизма. Особое внимание будет уделено проблеме взаимодействия протекторов с неорганическими ионами, присутствующими в цитоплазматической среде. Будут проанализированы особенности ион-молекулярной ассоциации молекул-биопротекторов в водно-солевых растворах биологической важности. Будет показано, что протекторы за счет формирования собственных гидратных оболочек создают препятствия для разрушения неорганическими ионами гидратной оболочки белка и его денатурации, тем самым, способствуя стабилизации белка.

Работа выполняется при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 15-43-03004 -р-центр-а).

1. P.H. Yancey et al., *Science*, 1982, **217**, 1214.
2. M.G. Cacace et al., *Quart. Rev. Biophys.*, 1997, **30**, 241.
3. N. Timasheff, *PNAS*, 2002, **99**, 9721.
4. T.V. Chalikian, *Annu. Rev. Biophys. Biomol. Struct.*, 2003, **32**, 207.
5. L. Mitra et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2006, **8**, 1249.
- 6... Galinski E.A. *Adv. Microb. Physiol.*, 1995, **37**, 273.

**ПОВЫШЕНИЕ БИОАКТИВНОСТИ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ПРЕПАРАТОВ
ПОСРЕДСТВОМ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ С ЦИКЛОДЕКСТРИНАМИ:
ОТ ТЕОРИИ К ПРАКТИКЕ**

Терехова И.В.

Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук,

Иваново, Россия

ivt@isc-ras.ru

Разработка и появление на рынке совершенно новых или модернизированных лекарственных средств является одним из стратегических направлений развития фармацевтической промышленности Российской Федерации на период до 2020 г. При создании лекарственных препаратов нового поколения основное внимание ученых обращается на достижение высокой биодоступности, низкой токсичности, а также регулируемого высвобождения фармакологически активного ингредиента из лекарственной формы. Достижение перечисленных требований, предъявляемым к современным инновационным препаратам, может быть достигнуто путем микрокапсулирования циклодекстринами. Циклодекстрины представляют собой циклические олигосахариды природного происхождения, обладающие внутренней молекулярной полостью и внешней поверхностью, сформированной гидроксильными группами. Благодаря своему строению, циклодекстрины способны к образованию водорастворимых комплексов включения с различными органическими субстратами. Такое капсулирование на молекулярном уровне позволяет решить многие фармацевтические задачи и открывает широкие возможности для усовершенствования свойств уже имеющихся лекарственных соединений. В частности, может быть достигнуто 1) повышение растворимости, скорости растворения и биоактивности фармакологически активного вещества, 2) стабилизация и увеличение срока годности; 3) эффект контролируемого и пролонгированного высвобождения; 4) снижение нежелательных побочных эффектов.

В докладе на примере производных 1,2,4-тиадиазола показана эффективность использования циклодекстринов для получения новых водорастворимых форм лекарственных соединений, предназначенных для терапии болезни Альцгеймера. Как было обнаружено на основе проведенных биологических тестов, синтезированные производные 1,2,4-тиадиазола препятствуют агрегации β -амилоида в характерные сенильные бляшки, которые, как известно, являются основными нейропатологическими характеристиками болезни Альцгеймера. Предварительное исследование физико-химических свойств этих соединений показало их низкую растворимость в водной среде. Поэтому, для повышения растворимости производных 1,2,4-тиадиазола было предложено капсулирование циклодекстринами. Первоначально комплексообразование 1,2,4-тиадиазолов с α -, β - и γ -циклодекстринами было изучено в водном растворе. Были определены стехиометрический состав и константы устойчивости комплексов, проанализировано влияние строения реагентов на термодинамические параметры взаимодействия. Затем комплексы включения производных 1,2,4-тиадиазола с циклодекстринами были выделены в твердом состоянии и охарактеризованы методами термического и рентгеноструктурного анализа, ИК-спектроскопии и микроскопии. Из полученных образцов были приготовлены таблетированные формы, и определены кинетические параметры их растворения в различных буферных растворах, имитирующих внутреннюю среду живого организма. Было установлено, что высвобождение 1,2,4-тиадиазолов, находящихся в составе комплексов включения с циклодекстринами, происходит значительно быстрее по сравнению с чистыми 1,2,4-тиадиазолами. На основе полученных результатов проведен анализ влияния строения циклодекстринов и свойств среды на эффективность растворения новых лекарственных форм.

Работа была поддержанна Российским научным фондом (проект №15-13-10017).

ВЫСОКОПОРИСТЫЕ СОЕДИНЕНИЯ – ОСНОВА СОВРЕМЕННОЙ ОПТИКИ И ФОТОВОЛЬТАИКИ

Виноградов А.В.

Университет ИТМО, Санкт-Петербург, Россия

avv@scamt.ru

Для большинства современных оптоэлектронных устройств (солнечные элементы, преобразователи света, фотовольтаические ячейки, оптические генераторы и т.д.) в качестве рабочих элементов используют неорганические кристаллические полупроводники, либо органические разупорядоченные материалы. Логика использования первых или вторых материалов продиктована следующим: кристалличность неорганических полупроводников существенно улучшает транспортные свойства (для задач фотовольтаики), а различные типы симметрии кристаллов ответственны за анизотропию свойств (для задач управления светом). В тоже время, органическая составляющая существенно снижает стоимость устройств и увеличивает коэффициенты поглощения в видимом и ИК диапазонах (для задач фотовольтаики), а так же формирует ряд нелинейных особенностей, протекающих при комнатной температуре, для задач управления светом (высокоэффективная люминесценция, органические лазеры на экситонах и т.п.).

Однако использование органических материалов в фотовольтаике и оптических генераторах/излучателях ограничено их аморфной структурой и низкими порогами деформации под действием тепла, излучения, механических воздействий. Кристаллические же полупроводники обходятся очень дорого при производстве оптоэлектронных приборов (на этом сказываются еще и скачки уровней добычи сырья) и требуют дополнительных технологических усилий (снижение температуры, сложнейший рост бездефектных монокристаллов больших размеров) для создания оптоэлектронных приборов, работающих на процессах конденсации квазичастиц.

Как следствие, в данный момент огромные усилия направлены на увеличение КПД вышеупомянутых оптоэлектронных устройств, в качестве рабочих элементов которых используются неорганические кристаллические полупроводники либо органические разупорядоченные материалы. Рост активности составляет единицы процентов, что обходится очень дорого государствам и компаниям, спонсирующим исследования, а иногда малоэффективно и не коммерциализируется даже при достижении положительных результатов.

В связи с этим синтез кристаллических материалов, способных совмещать в себе все положительные особенности неорганических и органических материалов, а также верификация их эффективного функционирования, лучше своих органических/неорганических аналогов, является актуальным направлением развития науки и техники.

Учитывая данные особенности металлогорганические каркасы способны эффективно решать вышеобозначенные проблемы и выступать в качестве перспективных оптических и фотовольтаических элементов.

В данной работе будут рассматриваться оригинальные подходы, связанные с использованием высокопористых соединений, обладающих эффективным транспортом носителей зарядов и проявляющие нелинейные оптические свойства, сравнимые с макрокристаллическими неорганическими аналогами.

НОВЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ ДЛЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ИСТОЧНИКОВ И НАКОПИТЕЛЕЙ ЭНЕРГИИ

Добровольский Ю.А.

Институт проблем химической физики РАН, г. Черноголовка

В связи с активным развитием производства электрохимических источников энергии все большее внимание уделяется разработке новых материалов с высокой ионной проводимостью. Причём прослеживается отчетливая тенденция к переходу от жидкых к твердым электролитам, что связано с улучшением их механических и конструкционных свойств, расширение температурного диапазона рабочих устройств.

Исторически первыми получили применение в электрохимических устройствах жидкие электролиты-растворы или расплавы. Причём для улучшения свойств их компоновали с сепараторами – диэлектрическими пористыми средами, удерживающими электролит от протекания и разделения электронных пространств.

К основным требованиям к электропроводящим растворам обычно относят химическую стабильность, температурные зависимости проводимости и давления паров растворителя и окно электрохимической стабильности. Несмотря на высокую проводимость, простоту и дешевизну низкое окно электрохимической стабильности (1,2-1,4В) и выделение взрывоопасной смеси газов при нарушении режимов эксплуатации заставляет все чаще обращаться к органическим электролитам. Особенно это актуально при разработке энергоёмких устройств с использованием химически активных электродных материалов (Li, Na, Mg и т.д.). В докладе будут проанализированы тенденции в развитии жидких электролитов в современных электрохимических устройствах и процессы, которые протекают в таких устройствах с участием жидких и гелевых электролитов.

Промежуточным состоянием между жидкими и твердыми электролитами являются полимерные и стеклообразные. К полимерным электролитам часто относят дисперсии проводящих компонентов в непроводящей полимерной матрице. С жидкими электролитами их сближает биполярность – участие катионов, так и анионов в процессах ионного переноса. Такие электролиты гораздо более термостабильны, обладают хорошей химической и электрохимической стабильностью, гораздо лучшими механическими свойствами. Хотя проводимость таких материалов достаточно мала, они находят уже широкое практическое применение (например, в литий-полимерных аккумуляторах).

Также близкими к жидким являются полимерные электролиты, содержащие связанные с полимерной матрицей непрочными связями ион проводящими компонентами и растворителями (комплексы ПБИ с фосфорной кислотой, ПВС с сульфокислотами и т.д.). Они также биполярны, их температурная стабильность выше, чем у жидких электролитов, и проводимость достаточно велика. Униполярными являются полимерные электролиты в которых катион связан с функциональными группами полимера ковалентными полярными или ионными связями (сульфированные и фосфорилированные полимеры).

И, наконец, наиболее химически и электрохимически стабильными являются керамические (иногда – монокристаллические) электролиты. Их количество пока невелико и синтез и получение является сложной и актуальной задачей.

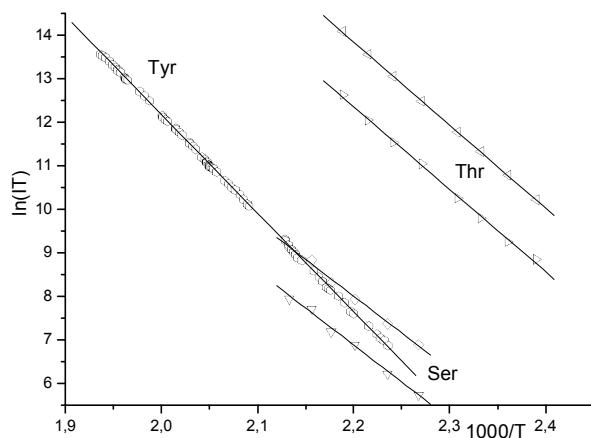
Секция 1

ГИДРОКСИЛСОДЕРЖАЩИЕ АМИНОКИСЛОТЫ: МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЯ, СУБЛИМАЦИЯ, КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ

Тюнина В.В., Краснов А.В., Гиричев Г.В.

Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия
isuct-studlab@mail.ru

Аминокислоты принимают участие в ключевых биопроцессах, входят в состав активного центра ферментов, участвуют в синтезе гормонов. Термохимические свойства аминокислот представляют интерес для понимания деталей энергетики биохимических процессов и физико-химических свойств органических веществ, образующих водородные связи. Данные по термодинамике сублимации необходимы для определения газофазной энталпии образования, энергии кристаллической решетки, энталпии сольватации, а также структуры вещества. Несмотря на актуальность исследований, многие значения энталпии сублимации для аминокислот либо отсутствуют в литературе, либо не согласуются между собой.



приводит к образованию иона $[\text{NH}_2\text{CHCO}_2\text{H}_2]^+$ с $m/z=75$ с высокой интенсивностью, что характерно для серина и треонина. В масс-спектре тирозина наиболее интенсивным является ион $[\text{C}_7\text{H}_7\text{O}]^+$, который представляет собой боковой радикал.

Сублимация аминокислот изучалась в следующих диапазонах температур: (440-468) К для серина, (418-460) К для треонина, (440-501) К для тирозина. Полученные температурные зависимости обрабатывались в рамках II закона термодинамики. Величина энталпии сублимации возрастает в ряду серин < треонин < тирозин, что связано с увеличением размера бокового радикала.

Для наиболее стабильных конформеров исследуемых соединений проведены квантово-химические расчеты структуры молекул и выполнен NBO-анализ. Установлено наличие внутримолекулярной водородной связи у всех аминокислот. Отмечено, что для серина и треонина такая связь образуется преимущественно между атомом азота NH_2 -группы и OH -группой бокового радикала, тогда как для тирозина – между атомом азота NH_2 -группы и OH -группой фрагмента COOH .

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (Проект № 1800).

В настоящей работе объектами исследования являются гидроксилсодержащие α -аминокислоты L-серин (Ser), L-тронин (Thr) и L-тирозин (Туг). Исследование термодинамики сублимации проведено эфузионным методом Кнудсена с масс-спектрометрическим контролем состава пара. Оценка энергии водородной связи выполнена на уровне теории B3LYP/6-31++G(d,p).

Зарегистрированные масс-спектры показывают типичную для аминокислот фрагментацию. Перегруппировка МакЛафферти

Секция 1

МЕТАЛЛ-ОПОСРЕДОВАННОЕ СН–СН-СОЧЕТАНИЕ КООРДИНИРОВАННЫХ 1,10-ФЕНАНТРОЛИНОВ (SET-ИНИЦИРОВАНИЕ): ФОРМИРОВАНИЕ ЭЛЕКТРОН-ИЗБЫТОЧНЫХ 1,10-ФЕНАНТРОЦИАНИНОВ Pt(II) В РАСТВОРАХ

Демидов В.Н.¹, Пахомова Т.Б.², Веденеева Л.Н.³

¹ Санкт-Петербургский государственный университет,

Санкт-Петербург, Петергоф, Россия

² Санкт-Петербургский государственный технологический институт

(технический университет), Санкт-Петербург, Россия

³ Пермский национальный исследовательский политехнический университет,

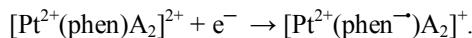
Березниковский филиал, Березники, Россия

vndemidov@mail.ru

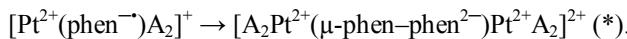
Разрабатываемая нами новая методология *металл-опосредованного* (*metal-mediated*) суммарно *изогипсического* СН–СН-сочетания координированных 1,10-фенантролинов [1] применена для получения электрон-избыточных 1,10-фенантроцианиновых комплексов Pt(II) в растворах. С использованием *SET*-инициирования получены катионные биядерные мостиковые 1,10-фенантроцианины Pt(II): $[A_2Pt^{2+}(\mu\text{-phen}^{\cdot-})Pt^{2+}A_2]Cl_3$, A = py (1) и NH₃ (2), $\mu\text{-phen}^{\cdot-}$ – мостиковый N,N'–N'',N'''-тетрагидрататный электрон-избыточный 1,10-фенантроцианиновый анионный лиганд. В качестве предшественников электрон-избыточных комплексов были взяты смешанные полигидратные хелаты $[Pt^{2+}(\text{phen})A_2]Cl_2$, синтез осуществляли в растворах A – H₂O.

Полученные электрон-избыточные 1,10-фенантроцианины Pt(II) охарактеризованы методами ИК и электронной спектроскопии, спектроскопии ЯМР ¹Н и ¹³С, РФЭС, Mal-di-масс-спектрометрии. Как показывают данные ЯМР ¹Н, для электрон-избыточных 1,10-фенантроцианинов характерно наличие сигналов *дигидро-би*-1,10-фенантролинов. Именно они ответственны за интенсивную *пурпурную* окраску соединений. Интенсивное поглощение в видимой области связано с *внутрилигандными* p→p*-переходами, центрированными на мостиковых электрон-избыточных 1,10-фенантроцианиновых фрагментах. Для (1) и (2) в растворах A–H₂O длинноволновые максимумы характеризуются величинами λ_{max} (e) 550 нм (4600 M⁻¹·cm⁻¹) и 552 нм (4700 M⁻¹·cm⁻¹).

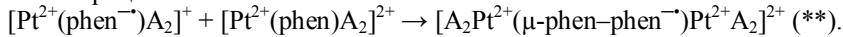
SET-инициирование формирования электрон-избыточных 1,10-фенантроцианинов Pt(II) (1) и (2) состоит в первоначальном *однозелектронном переносе*:



Образующиеся интермедиаты с координированными *анион-радикалами* 1,10-фенантролина phen^{·-} затем *рекомбинируют* с формированием **СН–СН-димеров**:



Возможен также процесс:



Окисление (или *дегидрирование*) промежуточных форм (*) и (**) ведет к **электрон-избыточным 1,10-фенантроцианинам Pt(II)**.

1. Демидов В.Н. Электрон-избыточные 1,10-фенантроцианиновые комплексы d-элементов: закономерности образования, спектральные свойства, структурно-термодинамическое подобие. Дисс. д.х.н., Санкт-Петербург, СПб ГТИ (ТУ), 2010.

Секция 1

МЕТАЛЛ-ОПОСРЕДОВАННОЕ СН-СН-СОЧЕТАНИЕ КООРДИНИРОВАННЫХ 1,10-ФЕНАНТРОЛИНОВ В КАРБОКСИЛАТАХ d-ЭЛЕМЕНТОВ (НУКЛЕОФИЛЬНОЕ ИНИЦИРОВАНИЕ): ФОРМИРОВАНИЕ ЭЛЕКТРОН-ИЗБЫТОЧНЫХ 1,10-ФЕНАНТРОЦИАНИНОВ В РАСПЛАВАХ

Демидов В.Н.¹, Пахомова Т.Б.², Веденеева Л.Н.³

¹ Санкт-Петербургский государственный университет,

Санкт-Петербург, Петергоф, Россия

² Санкт-Петербургский государственный технологический институт

(технический университет), Санкт-Петербург, Россия

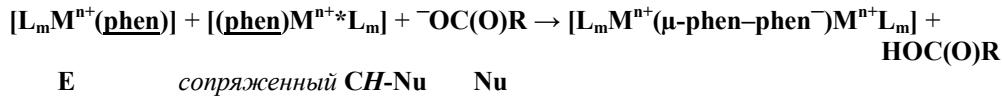
³ Пермский национальный исследовательский политехнический университет,

Березниковский филиал, Березники, Россия

vndemidov@mail.ru

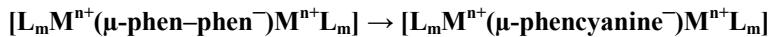
Рассмотрены основные положения новой методологии *металл-опосредованного (metal-mediated) недегидрогенативного (изогипсического) СН-СН-сочетания* координированных 1,10-фенантролинов во внешнесферных и внутрисферных карбоксилатных комплексах d-элементов, Cr(III), Mn(II), Co(II), Ni(II), Zn(II), Cd(II). Данный подход позволяет осуществлять синтез соединений нового структурного цианинового класса – *электрон-избыточных* биядерных мостиковых 1,10-фенантроцианинов d-элементов. В случае, когда предшественниками 1,10-фенантроцианинов являются карбоксилаты, формирование *электрон-избыточных* соединений проходит в их расплавах.

Наиболее вероятные маршруты *металл-опосредованного недегидрогенативного СН-СН-сочетания* 1,10-фенантролинов в комплексах включают их синхронную *электрофильно-нуклеофильную* активацию, а также гетероароматическое нуклеофильное замещение водорода S_N^H, совмещенное с присоединением СН-нуклеофила (СН-Nu Edd.):



Таким образом, на одном из двух реакционных металлоцентров M^{n+*} реализуется *инверсия полярности (uprolung)* и активация координированного 1,10-фенантролина как *сопряженного СН-нуклеофила*, что не является очевидным. Так как для координированных 1,10-фенантролинов обычно характерна *электрофильная* активация. Обращение полярности становится возможным, по-видимому, благодаря предшествующей *нуклеофильной атаке* на данный реакционный металлоцентр карбоксилатного аниона.

Прототропные перегруппировки в образовавшихся СН-СН-димерах ведут к стабилизации H^+ -комплексов и формированию хромофорной системы *электрон-избыточных* 1,10-фенантроцианинов:



Электрон-избыточные 1,10-фенантроцианиновые комплексы d-элементов обладают интенсивным поглощением в видимой области спектра (450–580 нм), причем положение и интенсивность длинноволновых максимумов поглощения определяется природой металла комплексообразователя, формирующего соответствующие димеры, и составом комплекса. Для электрон-избыточных соединений характерна и различная стабильность, которая убывает в ряду: Cr(III) >> Ni(II) > Zn(II), Cd(II) > Co(II) >> Mn(II).

Секция 1

ОПТИМИЗАЦИЯ ПАРАМЕТРОВ В 2D DOSY ЭКСПЕРИМЕНТАХ ПРИМЕНЕНИЕ К МАЛЫМ МОЛЕКУЛАМ

Белов К.В.¹, Ходова В.С.¹, Ходов И.А.^{2,3}

¹Ивановский государственный университет, Иваново, Россия

²Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия

³Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань, Россия

iakh@isc-ras.ru

Оптимизация экспериментальных параметров в спектроскопии ЯМР является одной из важных задач для получения надежных результатов, имеющих четкий физический смысл. Оптимизация данных параметров способствует более конкретному и точному определению наиболее важных физико-химических свойств исследуемого соединения, таких как коэффициент самодиффузии молекул. Решающую роль в данном вопросе могут играть нежелательные обменные процессы, затрудняющие однозначную интерпретацию экспериментальных результатов.

В представленной работе было рассмотрено влияние экспериментальных параметров ЯМР 2D DOSY на результаты эксперимента по определению коэффициента самодиффузии на примере малых молекул. На точность определения необходимых параметров могут влиять множество нежелательных факторов, таких как: токи Фуко, градиент температуры в образце, неточность в определении длины радиочастотного импульса, время задержки между импульсами, недостатки в конструкции ЯМР спектрометра, и рассматриваемые нами обменные процессы между растворителем и растворенным веществом. Существует ряд способов для предотвращения данных негативных факторов: преобразование импульсной последовательности, усреднение температурного показателя, математическая обработка полученных данных и многие другие. В ходе научной работы была разработана программы по устранению данных нежелательных эффектов, и проведены эксперименты с её использованием. Кроме того, были учтены погрешности, ранее наблюдавшиеся в ЯМР спектрах, связанные с обменными процессами. В докладе представлен ход и данные выполненной работы, которые указывают на значительное увеличение точности определяемого коэффициента самодиффузии, с применением специальной разработанной импульсной программы.

Работа выполнена за счет средств субсидии, выделенной в рамках государственной поддержки Казанского (Приволжского) федерального университета в целях повышения его конкурентоспособности среди ведущих мировых научно-образовательных центров. ЯМР исследования выполнены на оборудовании центра коллективного пользования «Верхневолжский региональный центр физико-химических исследований».

1. I.A. Khodov, G.A. Alper, G.M. Mamardashvili, N.Zh Mamardashvili. Journal of Molecular Structure, 2015, 174-180.
2. I.A. Khodov, M.Yu Nikiforov, G.A. Alper, G.M Mamardashvili, N.Zh. Mamardashvili, O.I. Koifman. Journal of Molecular Structure, 2015, 426-430.

СОСТАВ И УСТОЙЧИВОСТЬ ТИРОНАТОВ ТИТАНА(IV) В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Кузякин Д.В.¹, Безрядин С.Г.¹, Чевела В.В.², Иванова В.Ю.², Айсувакова О.П.³

¹Оренбургский государственный аграрный университет, Оренбург, Россия

²Химический институт им. А.М. Бутлерова КФУ, Казань, Россия

³Оренбургский государственный педагогический университет, Оренбург, Россия

dari.kuziackin@yandex.ru

В литературе практически отсутствуют сведения о константах образования тиранатных комплексов титана(IV). В данной работе приведены результаты исследования особенностей образования комплексов титана(IV) с динатриевой солью 4,5-диоксибензол-

Секция 1

1,3-дисульфокислоты (тироном) в водных растворах при эквимолярных соотношениях металлов:лиганд, в интервале значений pH 1-10,5. Концентрацию титана(IV) и тирона изменяли в пределах 0,0013-0,02 моль/л и 0,00137-0,021 моль/л соответственно. Среднюю степень оттитрованности тирона рассчитывали по Бъерруму. Моделирование состава, образующихся комплексных соединений и расчёт констант равновесий их образования проведены с использованием программного комплекса CPESSP, разработанного профессором Ю.И. Сальниковым.

По литературным данным титан(IV) с тироном взаимодействуют уже в сильнокислой среде с образованием моноядерных комплексных форм различного состава и степени протонизации. Однако при обработке результатов pH-метрического титрования математическое моделирование равновесного состава системы TiOSO_4 – тирон для эквимолярного соотношения показало, что равновесие не может быть описано только набором моноядерных форм, поэтому нами учитывались также димеры, что согласуется с работами [1, 2], в которых описываются зафиксированные полиядерные соединения тирона с высокозарядными катионами, такими как UO_2^{2+} , Th^{4+} , Fe^{3+} .

Таким образом, показано, что в системе TiOSO_4 – тирон существуют тиронаты титана(IV) состава 1:1 и 2:2. В кислой области преобладает моноядерная протонированная форма $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{Tir})]^{2+}$ (pH = 2,0), ближе к нейтральной среде и до pH 9 преобладают моноядерные депротонированные формы $[\text{Ti}(\text{OH})_2(\text{Tir})]^{2-}$ (pH = 4,1) и $[\text{Ti}(\text{OH})_3(\text{Tir})]^{3-}$ (pH = 7,4). В щелочной области при pH>9 начинает накапливаться димерный депротонированный комплекс $[\text{Ti}_2(\text{OH})_7(\text{Tir})_2]^{7-}$, что согласуется с работами [3-5].

Рассчитаны константы образования и доли накопления данных комплексных форм.

1. E.R. Sylwester, P.G. Allen, U.R. Dharmawardana, M. Sutton. *Inorg. Chem.*, 2001. **40**, 12, 2835-2841.
2. А.Б. Зиятдинова, А.В. Кононова, С.А. Мирсайзянова, Р.Р. Амиров. Электронный журнал «Структура и динамика молекулярных систем», 2009, 6, А, 37-44.
3. O.P. Ajsvakov, S.G. Bezryadin, V.V. Chevela, V.Y. Ivanova, D.V. Kuzyakin. *Orient J Chem*, 2014; **30**(4), 1435-1440.
4. С.Г. Безрядин, В.В. Чевела, О.П. Айсувакова, В.Ю.Иванова. *Бутлеровские сообщения*, 2013, **35**, 8, 59-66.
5. О.П. Айсувакова, С.Г. Безрядин, Д.И. Куликова, В.В. Чевела, В.Ю.Иванова. *Вестник Казанского технологического университета*, 2014, **17**, 13, 39-43.

МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ВОДОРОДНЫЕ СВЯЗИ В ЛИНЕЙНЫХ 1,n-АМИНОСПИРТАХ

Титова А.Г¹, Зайчиков А.М.¹, Крестьянинов М.А.²

¹Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

²Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново, Россия

mak1111@bk.ru

Методом функционала плотности с использованием гибридного функционала B3LYP в базисах 6-31++G(d,p), 6-311++G(2d,2p) и aug-CC-pVTZ оптимизированы структуры димеров линейных 1,n-аминоспиртов с образованием водородных связей различных типов. Рассчитаны энергии взаимодействия, геометрические параметры водородных связей, частоты колебаний и проведен NBO и QTAIM анализ.

По геометрическому критерию связи O-H...N и O-H...O можно отнести к сильным, в отличие от связей N-H...N и N-H...O. Энергия стабилизации по абсолютной величине больше энергии взаимодействия. Образование связей подтверждается наличием критических точек во всех димерах на связевых путях H...Y, полученных методом QTAIM. Водородная связь O-H...N в димерах существенно прочнее водородной связи O-H...O для

Секция 1

всех изученных аминоспиртов. Можно предположить, что в конденсированной фазе сохранится следующий ряд по силе водородных связей: $O-H \dots N > O-H \dots O > N-H \dots N > N-H \dots O$.

В димерах сила связей слабо зависит от длины углеводородной цепи, однако привлечение других характеристик позволяет проследить тенденции изменения силы связей различных типов с увеличением длины углеводородной цепи. Эти тенденции не зависят от базиса, в котором выполнен расчет. Энергия взаимодействия, которая слабо изменяется при переходе от одного аминоспирта к другому, не дает полной картины изменения силы связей в отличие от других параметров.

Для связей $O-H \dots O$ наблюдается ослабление взаимодействий, что выражается в увеличении геометрических параметров и уменьшении по абсолютной величине энергетических характеристик связей. Для $O-H \dots N$ связи при переходе от 1,2- к 1,3-замещенному производному наблюдается более сильное ослабление связи, а затем небольшое усиление. В случае $N-H \dots O$ и $N-H \dots N$ энергия взаимодействия практически не зависит от длины углеводородного фрагмента, однако другие параметры указывают на ослабление взаимодействий. Практически во всех случаях эта особенность имеет место у 1,3-замещенного производного.

Для всех изученных соединений можно построить ряд по силе водородных связей: $O-H \dots N > O-H \dots O > N-H \dots N > N-H \dots O$. На основе анализа геометрических, энергетических и спектральных характеристик можно заключить, что последовательное удлинение углеводородного фрагмента приводит к ослаблению водородных связей. Однако для более сильной связи $O-H \dots N$ при переходе от 1,2- к 1,3-замещенному производному наблюдается ослабление взаимодействий, а затем их небольшое усиление. Для связей, в которых принимает участие аминогруппа, данная тенденция характерна для 1,3-замещенного производного.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, грант №13-03-00251а и государственного задания Министерства образования и науки Российской Федерации.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ И СТРУКТУРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ АМИНОСПИРТОВ

Титова А.Г.¹, Зайчиков А.М.¹, Крестьянинов М.А.²

¹*Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия*

²*Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново, Россия*

mak1111@bk.ru

В герметичном качающемся калориметре с изотермической оболочкой измерены энталпии смешения воды с рядом аминоспиртов при 308,15 К и 318,15 К. Избыточные энталпии смешения во всех бинарных системах имеют отрицательные значения, достигающие при 308,15 К примерно 2,5 кДж/моль в области эквимолярных концентраций и ослабляющиеся при повышении температуры.

Рассчитаны термодинамические и структурные характеристики водных растворов аминоспиртов, специфическая и неспецифическая составляющие полной энергии межмолекулярного взаимодействия, энталпийные функции взаимодействия компонентов во всей области составов. Полученные данные были использованы для выявления особенностей различных структурных свойств исследуемых смесей аминоспиртов с водой. Специфическая и неспецифическая составляющие полной энергии межмолекулярного взаимодействия для водных растворов аминоспиртов определены в рамках модельного подхода [1] на основе расчетов величин внутреннего давления $p_{int}(T)$ [2]. Установлено, что для большей части исследованных систем характерно образование совместных сеток водородных связей, вследствие чего с ростом температуры во всей области составов

Секция 1

наблюдается усиление неспецифических взаимодействий. Причины этого обсуждены путем сопоставления данных с ранее полученными нами результатами для диолов, оксиэтилированных гликолей, моноспиртов и апротонных амидов.

На основе модели [3] для водных растворов аминоспиртов определены структурные области растворов, на которые указывают точки перегиба энталпийных функций взаимодействия компонентов. Показано, что в исследуемых системах имеются три концентрационные области составов с доминирующей структурной организацией, а также область переходной структуры, границы которых были установлены. В водных растворах несамоассоциированных аминоспиртов в области с их высоким содержанием наблюдается самоассоциация воды. Ранее для исследуемых систем это было показано нами путем расчета параметров предпочтительной сольватации [4].

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, грант №13-03-00251а и государственного задания Министерства образования и науки Российской Федерации.

1. M.R.J. Dack. *Chem. Soc. Rev.*, 1975, **4**, 211-229.
2. Е.В. Иванов, В.К. Абросимов. *Журн. структ. хим.*, 2005, **46**, 889-894.
3. Y. Koga. *J. Phys. Chem. B*, 1996, **100**, 5172-5181.
4. Y. Marcus. *Monatsh. Chemie*, 2001, **132**, 1387-1411.

РЕЦЕПТОРНЫЕ СВОЙСТВА СИММЕТРИЧНО ЗАМЕЩЕННЫХ ПО ФЕНИЛЬНЫМ КОЛЬЦАМ ПРОИЗВОДНЫХ 5,15-ДИФЕНИЛПОРФИНА

Лазовский Д.А.¹, Мальцева О.В.², Мамардашвили Г.М.²

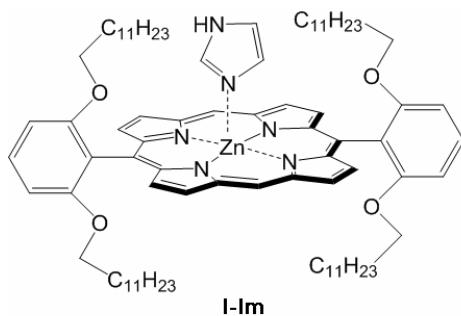
¹*Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия*

²*Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, г. Иваново, Россия*

lazolvo@mail.ru

Порфирины, имеющие важное биологическое значение, широко используются в различных областях науки и техники. В связи с этим интерес и актуальность приобретают вопросы синтеза порфиринов с различной вариацией структуры.

В настоящей работе реакцией комплексообразования с ацетатом цинка в диметилформамиде осуществлён синтез цинкового комплекса алкилзамещенного по фенильным кольцам производного 5,15-дифенилпорфина (Zn[5,15-(ди-2,6-додецилоксифенил)]порфирина (I)).



Методом спектрофотометрического титрования исследована комплексообразующая способность цинкового комплекса (I) по отношению к имидазолу (Im) в толуоле. Определены константы скорости образования I, константа устойчивости комплекса I-Im и концентрационные интервалы его существования. Обнаружено, что наличие в *ортого*-положениях фенильных колец объёмных алкильных заместителей существенно замедляет процесс образования Zn-комплекса (I) и заметно (более чем на порядок) затрудняет процесс

аксиальной координации (I) дополнительных лигандов.

Главной причиной такого уменьшения скорости образования металлопорфирина и уменьшения устойчивости аксиальной координации, очевидно, являются стерические помехи, которые создают додецилоксизаместители, расположенные в *ортого*-положениях фенильных колец.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проекты №№ 14-03-00009, 14-03-00011).

Секция 1

СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ ИНВЕРТИРОВАННЫХ ПОРФИНОВ И ИХ НИКЕЛЕВЫХ КОМПЛЕКСОВ

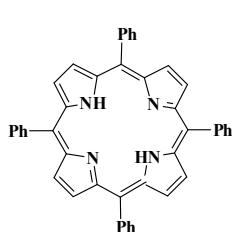
Короновская В.А.¹, Ходов И. А.², Мальцева О.В.², Мамардашвили Н.Ж.²

¹Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

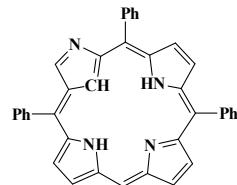
²Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, г. Иваново, Россия

koronovskaja@mail.ru

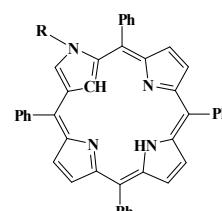
Изомеры порфиринов (H_2P) с одним (соед. II) или несколькими инвертированными пиррольными кольцами, обнаруженные впервые около десяти лет назад как побочные продукты в синтезе тетрафенилпорфина, обладают широким набором свойств, нехарактерных для собственно H_2P . Многообразная реакционная способность инвертированных порфиринов, в частности, стабилизация этими лигандами ионов металлов в необычных степенях окисления, связана с возможностью образования ими различных таутомерных форм [(a) и (b)].



I
 H_2TPP



IIa
[2-N, 21-CH]TPP



IIb R = H
III R = CH_3 [2-N- CH_3 , 21-CH]TPP

Существует несколько способов препятствования процессу таутомерии инвертированных порфиринов. Алкилирование периферического атома азота, протонирование основных центров и третьим, пожалуй, наиболее важным способом блокирования таутомерного равновесия инвертированных порфиринов $a \leftrightarrow b$ является комплексообразование этих лигандов с солями металлов. При этом, в зависимости от того, в какой таутомерной форме находится лиганд в составе комплекса, будет зависеть стабилизация им ионов металлов в той или иной степени окисления.

В настоящей работе реакцией комплексообразования с ацетатом никеля в диметилформамиде синтезированы никелевые комплексы 2-аза-21-карбатетрафенилпорфина (II) и его метилированного аналога 2-(N-метилаза)-21-карбатетрафенилпорфина (III).

Соединения (II-III) и порфиринаты $\text{Ni}(\text{II})$ идентифицированы. Получены спектры ^1H ЯМР, DOSY и COSY никелевых комплексов. Метод 2D ЯМР использован для расшифровки структур порфиринов.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проекты №№ 14-03-00009, 14-03-00011).

ВЛИЯНИЕ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУР НА СТРУКТУРНЫЕ ПАРАМЕТРЫ ГИДРАТАЦИИ ПРОЛИНА ПО ДАННЫМ 3D-RISM МЕТОДА ИНТЕГРАЛЬНЫХ УРАВНЕНИЙ

Дмитриева О.А., Федотова М.В.

Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия

hebrus@mail.ru

В естественных условиях живые организмы подвержены воздействию внешних факторов, одним из которых является перепад температур. Понижение или повышение температуры

Секция 1

неблагоприятно сказывается на росте и развитии клеток и может привести к их гибели. Одной из основных стратегий адаптации живых организмов к низким температурам и элиминирования последствий охлаждения на физиологические процессы в клетке является накопление в цитоплазме клетки низкомолекулярных органических соединений – криопротекторов, предотвращающих денатурацию белков и способствующих стабилизации их структуры. Предполагается [1-3], что механизм защитного действия криопротекторов связан с особенностями их гидратации, которые на сегодняшний день мало изучены. В настоящей работе представлены результаты теоретического исследования структурных параметров гидратации одного из подобных соединений – пролина (Pro). Pro – единственная иминокислота, у которой иминогруппа является фрагментом пятичлененного пирролидинового кольца.

Расчеты структурных параметров гидратации цвиттер-иона Pro (Pro-ZW) были выполнены методом интегральных уравнений в приближении 3D-RISM (Reference Interaction Site Model) для случая бесконечно разбавленного водного раствора в диапазоне температур 298-248 К при $p = 0.1$ МПа. Согласно полученным данным, понижение температуры до 248 К практически не влияет на гидратацию пролина. При стандартных условиях полное гидратное число пролина составляет ~ 25 молекул воды, которое увеличивается при охлаждении системы не более чем на 1.2%. При этом наблюдается лишь незначительное усиление энергии связывания молекул воды с гидрофильными группами протектора и слабое увеличение структурированности растворителя над плоскостью пирролидинового кольца. Таким образом, можно констатировать, что гидратная оболочка пролина остается стабильной во всем исследованном диапазоне температур. Это означает, что протектор способен связывать значительное количество растворителя даже при низких температурах. Результаты расчетов не показали температурных изменений в H-связывании молекул воды в ближнем окружении Pro-ZW. Данный факт свидетельствует о том, что растворитель в ближнем окружении Pro-ZW не переходит в льдоподобное состояние. Можно допустить, что именно стабильная гидратная оболочка пролина выполняет роль защитного барьера, удерживающего клеточные белки от денатурации, анфолдинга (разворачивания) и сопутствующей ему агрегации, и, таким образом, способствующего сохранению функциональной активности белков.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 15-43-03004 –р_центр_a).

1. S. Timasheff. *Biochemistry*, 2002, **41**, 13473.
2. Yu, at al. *J. Phys. Chem. B*, 2007, **111**, 10231.
3. Y. Zhang, et al. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 2010, **61**, 63.

THERMODYNAMIC DATA AND ASSESSMENT OF THE Cu-Pb-Zn SYSTEM

Lysenko V.A., Vassiliev V.P., Mitrofanova A.N., Zorov N.B., Sevastyanova L.G., Gorlenko L.E., Parfenova A.M., Tveritinova E.A.

Chemistry Department, Lomonosov Moscow State University, 119992 Moscow, Russia
e-mail: valeryvassiliev@yahoo.fr

A strategic goal of our research is the studying of thermodynamic properties and liquid separation in the five-component system Cu-In-Pb-Sn-Zn and their subsystems by means of EMF method and thermodynamic modeling [1-4]. The general strategy of this work, aimed on creation of industrial thermodynamic data bank has been developed earlier [5].

In this work we measured four alloys in the ternary Cu-Pb-Zn system (Fig.1) and calculated the phase equilibria in it. Results of the EMF measurements of the Cu-Pb-Zn system for isopleth $Cu_x(Pb_{0.5}Zn_{0.5})_{1-x}$ Compositions of alloys: $x_{Cu} = 0.0155$, 2) $x_{Cu} = 0.0204$, 3) $x_{Cu} = 0.02547$, 4) $x_{Cu} = 0.03048$; $E(T)$ mV for the domain $L_1 + L_2$:

Секция 1

- 1) $E = 4.634 - 1.3585 \cdot 10^{-2} \cdot T + 1.07252 \cdot 10^{-5} \cdot T^2$; $n=37$; $S_o^2 = 0.153 \cdot 10^{-4} \text{ mV}^2$; $2S_o = \pm 0.008 \text{ mV}$
- 2) $E = 4.929 - 1.4991 \cdot 10^{-2} \cdot T + 1.27899 \cdot 10^{-5} \cdot T^2$; $n=39$; $S_o^2 = 1.1 \cdot 10^{-4} \text{ mV}^2$; $2S_o = \pm 0.02 \text{ mV}$
- 3) $E = 8.417 - 2.4754 \cdot 10^{-2} \cdot T + 2.001 \cdot 10^{-5} \cdot T^2$; $n=19$; $S_o^2 = 0.3 \cdot 10^{-4} \text{ mV}^2$; $2S_o = \pm 0.01 \text{ mV}$
- 4) $E = 4.102 - 1.2993 \cdot 10^{-2} \cdot T + 1.21824 \cdot 10^{-5} \cdot T^2$; $n=17$; $S_o^2 = 0.3 \cdot 10^{-4} \text{ mV}^2$; $2S_o = \pm 0.01 \text{ mV}$
- E(T) mV for the domain $L_1 + L_2 + \varepsilon$:
- 5) $E = 7.161 + 1.1182 \cdot 10^{-2} \cdot T$; $n=30$; $S_o^2 = 0.3 \cdot 10^{-4} \text{ mV}^2$; $2S_o = \pm 0.01 \text{ mV}$

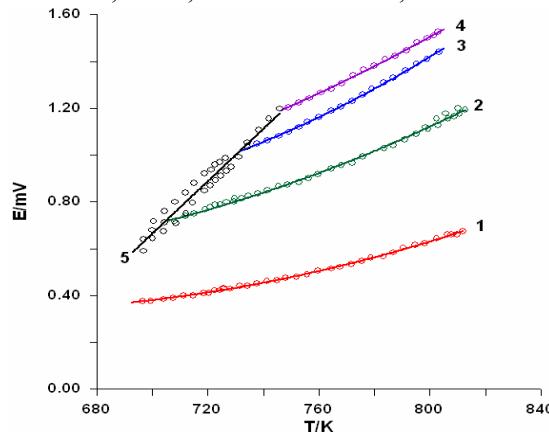


Fig.1. $\text{Cu}_x(\text{Pb}_{0.5}\text{Zn}_{0.5})_{1-x}$ system. $L_1 + L_2$: 1) $x_{\text{Cu}} = 0.0155$, 2) $x_{\text{Cu}} = 0.0204$, 3) $x_{\text{Cu}} = 0.02547$, 4) $x_{\text{Cu}} = 0.03048$; 5) heterogeneous region $L_1 + L_2 + \varepsilon$

1. Vassiliev V.P., Lysenko V.A. Thermodynamic Assessment of the Cu-In-Pb System, *J. Alloys Compds* 629 (2015) 326-331
2. Vassiliev V.P., Lysenko V.A., Weiping Gong. New EMF Measurements and Thermodynamic Evaluation of the In-Pb-Zn System. *J. Alloys. Compds* 564 (2013) 49-54
3. Vassiliev V.P., Lysenko V.A., Sevastyanova L.G., Buslov I.V., Panyushkin V.V. New thermodynamic data of the quaternary In-Pb-Sn-Zn system. XIX International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia. Moscow, 24-28 June, 2013.
4. David N., Vassiliev V., Hertz J., Fiorani J.M., Vilasi M. Measurements EMF and Thermodynamic Description of the Pb-Sn-Zn Liquid Phase. *Z. Metallkd.*, 95 (2004) 1-8
5. Naguet Ch, Bourkba A., Fiorani J.M., Vassiliev V., Sauvanaud J., Hertz J. A strategy to establish an industrial thermodynamic data bank. The ternary (Pb, Sn, Zn) liquid phase in the zinc purification process. Extension to quaternary system (M, Pb, Sn, Zn). *Thermochimica Acta* 314 (1998) 55-68

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА КОМПЛЕКСОВ (Cl)Mn(III) С β -БРОМЗАМЕЩЕННЫМИ ТЕТРАФЕНИЛПОРФИРИНАМИ

Каталева Ю.С.¹, Звездина С.В.², Чижкова Н.В.²

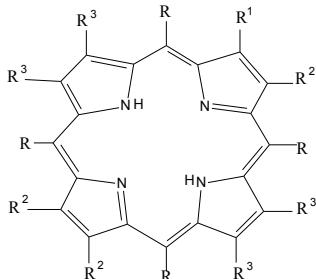
¹Ивановский государственный химико-технологический университет, Факультет фундаментальной и прикладной химии, Иваново, Россия

²Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия
svvr@isc-ras.ru

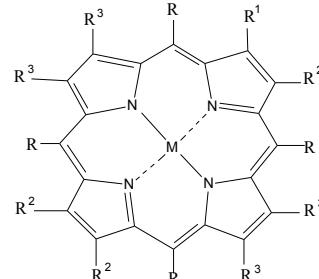
Комплексы марганца с природными порфиринаами характеризуются низким окислительным потенциалом $E_{(\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+})}$ центрального иона и являются эффективными биокатализаторами и переносчиками. В последние десятилетия синтезированы порфириновые комплексы марганца, образующие нанопористые структуры, на основе

Секция 1

которых могут быть созданы новые материалы. В настоящей работе спектрофотометрическим методом исследовано взаимодействие 5,10,15,20-тетрафенилпорфина (1), 2-бром-5,10,15,20-тетрафенилпорфирина (2) и 2,3,12,13-тетрабром-5,10,15,20-тетрафенилпорфирина (3) с хлоридом марганца(II) в кипящем диметилформамиде (ДМФА). Показано, что комплексообразование порфиринов (1-3) с $MnCl_2$ сопровождается мгновенным окислением $Mn(II)$ в составе порфирина до $Mn(III)$ с образованием соединений состава $(Cl)Mn(III)P$ (P – дианион порфирина, Cl – ацидоглиганд).



$R=C_6H_5$, $R^1=R^2=R^3=H$ (1),
 $R=C_6H_5$, $R^1=Br$, $R^2=R^3=H$ (2),
 $R=C_6H_5$, $R^1=R^2=Br$, $R^3=H$ (3),



$M=(Cl)Mn(III)$, $R=C_6H_5$, $R^1=R^2=R^3=H$ (4),
 $M=(Cl)Mn(III)$, $R=C_6H_5$, $R^1=Br$, $R^2=R^3=H$ (5),
 $M=(Cl)Mn(III)$, $R=C_6H_5$, $R^1=R^2=Br$, $R^3=H$ (6),

Полученные соединения 5,10,15,20-тетрафенилпорфиринат марганца(III) (4), 2-бром-5,10,15,20-тетрафенилпорфиринат марганца(III) (5) и 2,3,12,13-тетрабром-5,10,15,20-тетрафенилпорфиринат марганца(III) (6) восстанавливаются до соответствующих порфиринатов $Mn(II)$ в ДМФА в присутствии КОН. В докладе обсуждается влияние электронных эффектов заместителей и стерических факторов на скорость комплексообразования порфиринов (1-3) с $MnCl_2$ в ДМФА. Показано, что в присутствии $CdCl_2$ время образования порфиринатов $Mn(III)$ сокращается в 3-4 раза. Данный факт можно объяснить отсутствием необходимости разрыва NH-связей в реакции металлообмена лабильного комплекса кадмия. Порфиринаты марганца(III) (4-6) охарактеризованы методами электронной абсорбционной, масс- и 1H ЯМР-спектроскопии. Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда, проект №14-13-00232.

ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРОНДОНОРНЫХ И ЭЛЕКТРОНОАКЦЕПТОРНЫХ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ НА ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА ТЕТРАФЕНИЛПОРФИНА В СИСТЕМЕ ДМФА-НСІ ПРИ 298К

Разгоняев О.В.¹, Иванова Ю.Б.², Семейкин А.С.¹, Мамардашвили Н.Ж.²

¹Ивановский государственный химико-технологический университет,

Факультет фундаментальной и прикладной химии,

Россия, 153000, Иваново, Шереметевский проспект, 7;

² Институт химии растворов имени Г.А. Крестова РАН, Иваново

Россия, 153045, г. Иваново, ул. Академическая, 1, e-mail: jjiv@yandex.ru

Растворы хлористого водорода в N,N-диметилформамиде широко применяются как эффективные катализаторы многих химических процессов. Каталитическая активность таких систем определяется главным образом строением образующихся в растворах кислотно-основных комплексов, ионизирующую способность которых зависит от степени переноса протона от молекулы кислоты к молекуле основания (растворителя). Тетрапиррольные макроциклические соединения, в частности порфириновые молекулы и их молекулярные фрагменты с высоким химическим сродством, используются в

Секция 1

современной химии и науке о материалах. Образованию моно - и дважды протонированных форм порфиринов в растворах способствуют как введение сильных заместителей в макроцикл порфирина, так и свойства среды.

Методом спектрофотометрического титрования исследованы основные свойства тетрафенилпорфина и его производных с электронодонорными и электроноакцепторными заместителями в 4-положениях мезо-арильных фрагментов (5,10,15,20 тетра(4-R-фенил) - порфин, R: -H, -OH, -NH₂, -COOH, -Cl) в системе N,N-диметилформамид - HCl при 298К. Предложено уравнение для расчета зависимости константы Гамета (H_0) от концентрации HCl в системе HCl - N,N-диметилформамид при 298К. Установлено, что протонирование внутрициклических атомов азота тетрапиррольных макроциклов указанных соединений в системе HCl - N,N-диметилформамид происходит в две стадии. Определены соответствующие константы ионизации и концентрационные интервалы существования моно - и дважды протонированных форм указанных соединений.

Определены ступенчатые константы протонирования lgk_{b1} и lgk_{b2} и концентрационные интервалы существования моно - и дважды протонированных форм исследованных порфиринов. Построенные зависимости lgk_{b1} и lgk_{b2} от σ-пара-, σ-резонансной, σ₁-индукционной составляющих констант Гамета, а также зависимость от взвешенной константы Гамета (суммы резонансной и индуктивной констант) дали основание полагать о суммарном индукционном и резонансном эффекте электронодонорных и электроноакцепторных заместителей в 4-положениях мезо-арильных фрагментов тетрафенилпорфирината.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (№№14-03-00011 и №14-03-00009)

КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ НИКЕЛЯ(II) С L-ГИСТИДИНОМ И ГИДРАЗИДОМ БЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ В ВОДНОЙ СРЕДЕ

Трошанин Н.В., Разрывина А.А., Гилязетдинов Э.М., Бычкова Т.И., Штырлин В.Г.
Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань, Россия
NVTroshinin@stud.kpfu.ru

Спектрофотометрическим методом при 298К на фоне 0.1 М нитрата калия исследованы процессы комплексообразования в системах никель(II) – L-гистидин (pH 2–10) и никель(II) – L-гистидин – гидразид бензойной кислоты (pH 0.4–8).

Предварительно в условиях эксперимента pH-метрическим титрованием на фоне 0.1М нитрата калия определены константы диссоциации L-гистидина. Экспериментальные данные, полученные при изучении протолитических равновесий и равновесий процессов комплексообразования, были обработаны по программам STALABS[1] и CPESSP [2].

В гомолигандной системе обнаружены комплексы с молекулярной (HisH) и депротонированной (His⁻) формами L-гистидина: [Ni(HisH)]²⁺, [Ni(His)]⁺, [Ni(HisH)His]⁺, [Ni(His)]₂. Установлено, что разность значений ступенчатых констант устойчивости комплексов [Ni(HisH)]²⁺ и [Ni(HisH)His]⁺ ($\Delta lgK = 0.51$) несколько меньше, чем ΔlgK для комплексов никеля(II) с типичными хелатными лигандами (0.68). Причиной дополнительной устойчивости комплекса [Ni(HisH)His]⁺ является, вероятно, стабилизирующий эффект связывания с переносом электронной плотности от карбоксигруппы на имидазольное кольцо. Отношение ступенчатых констант устойчивости для бис-комплекса с депротонированной формой гистидина выше статистически ожидаемой величины для бидентатной координации. Это свидетельствует о том, что тридентатная экваториальная координация первого лиганда создает препятствие для присоединения второго.

В гетеролигандной системе обнаружены комплексные соединения состава 1:1:1 с молекулярной и депротонированной формами гистидина и молекулярной формой гидразида бензойной кислоты (L): [Ni(HisH)(L)]⁺ и [Ni(His)(L)]⁺. Значения разности между

Секция 1

логарифмами констант устойчивости гетеро- и двух соответствующих гомолигандных комплексов заметно превосходят ожидаемые на основе статистических соображений, что свидетельствует об экстраполизации гетеролигандных соединений. Причиной повышенной стабилизации может являться эффект *d*-π-связывания с переносом электронной плотности от карбонильной группы на имидазольное кольцо и стэкинг-взаимодействие.

1. Krutikov A.A. New program for computation of the thermodynamic, spectral, and NMR relaxation parameters of coordination compounds in complex systems / A.A. Krutikov, V.G. Shtyrlin, A.O. Spiridonov, N.Yu. Serov, A.N. Il'yin, M.S. Bukharov, E.M. Gilyazetdinov // Journal of Physics: Conf. Ser. – 2012. – V. 394. – 012031 (1-6).
2. Ю.И. Сальников, А.Н. Глебов, Ф.В. Девятов. Полиядерные комплексы в растворах. Казань, 1989, 288 с.

ГЕТЕРОЛИГАНДНЫЕ КОМПЛЕКСЫ МЕДИ(II) С L-ГИСТИДИНОМ И ГИДРАЗИДАМИ НЕКОТОРЫХ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ В ВОДНОЙ СРЕДЕ

Трошанин Н.В., Габдрахманова Н.Р., Гилязетдинов Э.М., Бычкова Т.И., Штырлин В.Г.
Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань, Россия
NTroshinan@stud.kpfu.ru

Методами рН-метрии (титратор Basic Titrino 794 фирмы Metrohm), спектрофотометрии (Lambda-35) и математического моделирования (программы STALABS[1], CPESPP [2]) при 298К изучены на фоне 1М раствора нитрата калия протолитические (рН 0.5–11) и комплексообразующие (рН 0.5–5) свойства дигидразидов малоновой (L'), адипиновой (L) кислот, *L*-гистидина (HisH) и определена устойчивость гомо- и гетеролигандных комплексов Cu(II) с выбранными лигандами.

В гомолигандных системах, содержащих медь(II) и дигидразиды кислот, обнаружены комплексы состава 1:1, 1:2, 2:1, 2:2 с протонированной и молекулярной формами дигидразидов. Полидентатная природа дигидразидов кислот проявляется в образовании протонированных и димерных комплексов состава $Cu(LH)^{3+}$, $Cu(L'H)^{3+}$, Cu_2L^{4+} , $Cu_2L_2^{4+}$, $Cu_2(L')^{4+}$, $Cu_2(L')_2^{4+}$, $Cu(LH)L^{3+}$, $Cu(L'H)(L')^{3+}$. Комплексные соединения меди(II) с дигидразидом адипиновой кислоты более устойчивы, чем с дигидразидом малоновой кислоты, что согласуется с электронными свойствами лигандов. Отношения логарифмов ступенчатых констант устойчивости *моно*- и *бис*-комплексов меди(II) с дигидразидами соответствуют статистически ожидаемым значениям для координации бидентатных лигандов. В случае *бис*-комплексов $Cu(His)_2$ и CuL_2^{2+} значения $lg(K_1/K_2)$ выше статистически ожидаемой величины, что указывает на тридентатную координацию одного из лигандов. Константы устойчивости комплексов, зафиксированные независимыми методами, хорошо согласуются между собой.

В гетеролигандных системах медь(II) – *L*-гистидин – дигидразид малоновой (адипиновой) кислоты обнаружены комплексы одинакового состава 1:1:1 с молекулярными формами *L*-гистидина и дигидразидов кислот и состава 1:1:1, содержащие в координационной сфере депротонированную форму *L*-гистидина и молекулярную форму дигидразидов. Квантово-химическими расчётаами оптимизированы структуры изомеров гетеролигандных комплексов. Показано, что *цис*-структуры гетеролигандных комплексов с обоими дигидразидами оказываются энергетически более выгодными, чем соответствующие *транс*-структуры. Этот факт объясняется проявлением трансвлияния в комплексах меди(II), при котором наиболее сильные *транс*-агенты (NH_2 -группы) избегают расположения на одной координате. Таким образом, впервые установлено проявление трансвлияния в гетеролигандных комплексах меди(II) с гистидином и дигидразидами дикарбоновых кислот.

1. Krutikov A.A. New program for computation of the thermodynamic, spectral, and NMR relaxation parameters of coordination compounds in complex systems / A.A. Krutikov, V.G. Shtyrlin, A.O. Spiridonov, N.Yu. Serov, A.N. Il'yin, M.S. Bukharov, E.M. Gilyazetdinov // Journal of Physics: Conf. Ser. – 2012. – V. 394. – 012031 (1-6).
2. Ю.И. Сальников, А.Н. Глебов, Ф.В. Девятов. Полиядерные комплексы в растворах. Казань, 1989, 288 с.

КОНФОРМАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ДАНСИЛАМИДА В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ И РАЗЛИЧНЫХ ПО ПОЛЯРНОСТИ РАСТВОРИТЕЛЯХ

Буданова К.А., Лапыкина Е.А.

Ивановский государственный университет, Иваново, Россия
budanowaksusha@yandex.ru

Дансиламид (5-(диметиламино)нафтилин-1-сульфонамид) имеет широкую область применения, используется в биохимии и медицине, обладает высоким светопоглощением и превосходной флуоресценцией, поэтому его можно использовать для флуоресцентного мечения нуклеотидов или аминокислот.

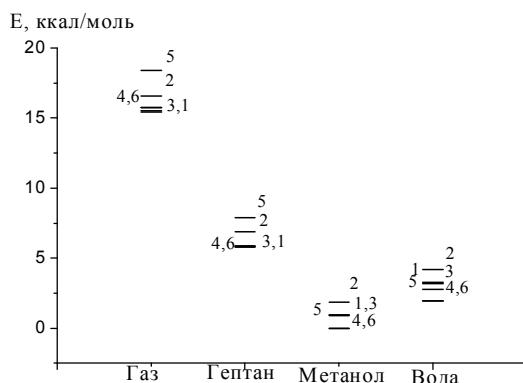


Рис.1. Относительные энергии конформеров молекулы дансиламида в газовой фазе и различных растворителях

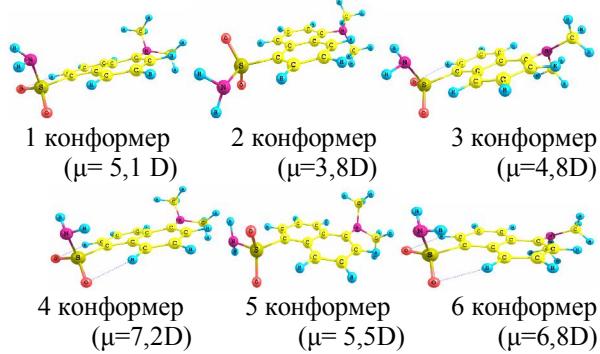


Рис.2. Конформеры молекулы дансиламида в газовой фазе

Выполнены квантово-химические расчеты (DFT/B3LYP/cc-pVTZ) для исследования конформационных свойств дансиламида в газовой фазе и в различных по полярности растворителях, таких как гептан ($\epsilon = 1,9$), метанол ($\epsilon = 31,8$) и вода ($\epsilon = 80,4$), проведено сравнение относительной устойчивости конформеров в разных средах. Учет сольватации выполнен с использованием модели SMD(Density-basedSolvationModel)

Свободная молекула дансиламида по данным квантово-химических расчетов имеет шесть конформеров (рис.1), каждому из которых соответствует энантиометр. Конформеры отличаются ориентацией групп- $N(CH_3)_2$ – SO_2NH_2 относительно плоскости нафтилинового острова [1].

На рисунке 1 показаны относительные энергии конформеров молекулы дансиламида в газовой фазе и в различных по полярности растворителях.

В растворителях энергии всех конформеров поникаются по сравнению с газовой фазой.

Секция 1

Отметим, что порядок расположения конформеров дансиламида в гептане на энергетической диаграмме практически совпадает с газовой фазой. С увеличением полярности растворителя этот порядок изменяется, так, в двух полярных растворителях (метанол и вода) шахматные конформеры (IV, V, VI) имеют энергию более низкую, чем заслоненные (I, II, III).

Таким образом, в газовой фазе и неполярном растворителе преобладают заслоненные конформации, а в полярных растворителях – шахматные, имеющие больший дипольный момент.

Научный руководитель: д-р хим. наук, проф. Гиричева Н. И.,

1. Н.И. Гиричева, Е.А.Лапыкина, М.С. Федоров, Д.А.Петрова. *Ж.структурной химии*, 2015, **56**, 669-677.

СОСТОЯНИЕ МОЛИБДАТ- И ВОЛЬФРАМАТ-ИОНОВ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ: ИЗУЧЕНИЕ МЕТОДАМИ ИК-ФУРЬЕ-СПЕКТРОСКОПИИ И КОМПЬЮТЕРНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ В ПРОГРАММАХ VISUAL MINTEQ И HYDRA/MEDUSA

Матвейчук Ю.В.

Могилевский государственный университет продовольствия, Могилев, Беларусь
Yu_Matveychuk@mail.ru

Изучению состояния MoO_4^{2-} и WO_4^{2-} в водных растворах в зависимости от кислотности среды уделено достаточно много внимания, однако полученные разными методами данные, зачастую, не совпадают, что объясняется не только сложностью изучаемых систем, но и неодинаковыми условиями экспериментов.

В данной работе методом ИК-Фурье-спектроскопии на приборе ИнфраЛЮМ ФТ-02 в диапазоне 2000–400 cm^{-1} (разрешение 1 cm^{-1}) изучены водные растворы MoO_4^{2-} и WO_4^{2-} в широком диапазоне pH и z (степень кислотности). Необходимость данного исследования обусловлена разработкой ионоселективных электродов, обратимых к ионам MoO_4^{2-} и WO_4^{2-} и функционирующих в определенном диапазоне pH. Измерение pH растворов проводили на иономере И-160 со стеклянным электродом. Для регулирования pH растворов MoO_4^{2-} и WO_4^{2-} использовали 0.1 М раствор HCl, приготовленный из фиксанала. Растворы MoO_4^{2-} и WO_4^{2-} с концентрацией 0.1 М (pH = 9.96 (Na_2WO_4) и pH = 10.50 (Na_2MoO_4)) готовили из $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (ч.д.а.) и $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (ч.). Также записывали ИК-спектры исходных кристаллических веществ. Также для изучения равновесных систем использовали программы «Visual Minteq» и «Hydra/Medusa» [1, 2], имеющие большую базу констант образования различных молибден- и вольфрамсодержащих частиц.

В спектрах растворов MoO_4^{2-} и WO_4^{2-} (от исходного pH и до pH = 1.5–2) зафиксирована интенсивная полоса 1710–1700 cm^{-1} , которая относится к колебаниям связи Me – O – H, возникшей в результате гидролиза исходных солей и протонирования ионов MoO_4^{2-} и WO_4^{2-} в результате уменьшения pH растворов. Полосы валентных колебаний ν_1 и ν_3 тетраэдрических ионов MoO_4^{2-} и WO_4^{2-} оказываются в большинстве случаев сильно смещенными в область больших значений волновых чисел из-за гидролитических процессов и образования сетки водородных связей между MoO_4^{2-} , WO_4^{2-} и H_2O .

В спектрах растворов Na_2MoO_4 при pH менее 8 и z более 0.25 и Na_2WO_4 при pH менее 9 и z более 0.5 появляются слабые и очень слабые полосы, относящиеся к колебаниям связей Me–O–Me, концевых групп Me=O, т.е. образуются полионы, что неприемлемо для работы ионоселективных электродов. Результаты ИК-Фурье-спектроскопии и компьютерного моделирования в программе «Hydra/Medusa» удовлетворительно согласуются. В 0.1 М растворе Na_2WO_4 при pH менее 9 появляются в значительных концентрациях частицы: $\text{HW}_6\text{O}_{21}^{5-}$, $\text{W}_6\text{O}_{21}^{6-}$, HWO_4^- (вплоть до $1.5 \cdot 10^{-2}$ моль/л); при pH менее 8 появляется H_2WO_4 (раствор) в концентрации от $1 \cdot 10^{-9}$ до $3.9 \cdot 10^{-4}$ моль/л; при pH менее 3 может образовываться

Секция 1

$\text{HW}_{12}\text{O}_{40}^{7-}$, однако в незначительной концентрации от $1 \cdot 10^{-9}$ до $3.5 \cdot 10^{-6}$ моль/л. В 0.1 М растворе Na_2MoO_4 при pH менее 8 появляются частицы: $\text{HM}_{\text{O}_7}\text{O}_{24}^{5-}$, $\text{H}_2\text{M}_{\text{O}_7}\text{O}_{24}^{4-}$, $\text{H}_3\text{M}_{\text{O}_7}\text{O}_{24}^{3-}$, $\text{H}_2\text{M}_{\text{O}_7}\text{O}_4$ (осадок и раствор), $\text{HM}_{\text{O}_4}^-$, $\text{M}_{\text{O}_7}\text{O}_{24}^{6-}$. Концентрация $\text{HM}_{\text{O}_7}\text{O}_{24}^{5-}$ и $\text{H}_2\text{M}_{\text{O}_7}\text{O}_{24}^{4-}$ достигает $9.1 \cdot 10^{-3}$ моль/л в диапазоне pH от 3.90 до 5.65.

Моделирование в программе «Visual Minteq» показало возможность образования в растворе и других полионов состава: $\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}^{10-}$, $\text{H}_2\text{W}_6\text{O}_{22}^{6-}$, $\text{H}\text{W}_7\text{O}_{24}^{5-}$, $\text{W}_7\text{O}_{24}^{6-}$, $\text{H}_3\text{M}_{\text{O}_8}\text{O}_{28}^{5-}$, $\text{H}_2\text{M}_{\text{O}_6}\text{O}_{21}^{4-}$, $\text{M}_{\text{O}_8}\text{O}_{26}^{4-}$.

1. Visual MINTEQ ver 3.1b. http://hem.bredband.net/b108693/Vminteq31_beta.zip.
2. Hydra/Medusa. <http://www.kemi.kth.se/medusa>.

ТЕПЛОЕМКОСТЬ И ОБЪЕМНЫЕ СВОЙСТВА ТРЕХКОМПОНЕНТНЫХ РАСТВОРОВ, СОДЕРЖАЩИХ ИОДИДЫ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ В N-МЕТИЛПИРРОЛИДОНЕ ПРИ 298,15 К

Ретинская Е.Р., Никитина Н.А., Никулина М.А., Комиссарова Н.Н., Новиков А.Н.
Новомосковский институт Российского химико-технологического университета
имени Д.И.Менделеева, Новомосковск, Россия
lenaretinskaya51@gmail.com

Настоящая работа является продолжением исследований трехкомпонентных растворов электролитов в аprotонном диполярном растворителе N-метилпирролидоне (МП). Изучение аддитивности свойств смесей растворов электролитов дает полезную информацию о взаимном влиянии ионов в трехкомпонентной системе. В работе [1] на основе анализа величин изменения теплоемкости и объемных свойств при образовании трехкомпонентной системы $\text{KNCS}-\text{Cd}(\text{NCS})_2-\text{МП}$ были установлены существенные отклонения от аддитивности, значительно превышающие отклонения в водных растворах. Это свидетельствует об особенностях ион-молекулярных взаимодействий в растворах МП и требует продолжения исследований в данном направлении. Ввиду сложности и многообразия процессов в многокомпонентных системах, в первую очередь представляет определенный интерес изучить растворы образованные близкими по природе электролитами. Поэтому в настоящей работе экспериментально исследованы теплоемкость C_p и плотность ρ трехкомпонентных систем $\text{NaI}-\text{KI}-\text{МП}$, $\text{NaI}-\text{RbI}-\text{МП}$, $\text{KI}-\text{RbI}-\text{МП}$ при 298,15 К. Для исследования теплоемкости и плотности растворов были использованы прецизионные калориметрическая и денсиметрическая установки. Погрешность измерения C_p составляла не более $\pm 1 \cdot 10^{-3}$ Дж(г·К) $^{-1}$, ρ – не более $\pm 2 \cdot 10^{-5}$ г·см $^{-3}$.

Для объяснения характера изменения теплоемкости и объема трехкомпонентных растворов электролитов в МП при смешении изомоляльных бинарных растворов были рассчитаны коэффициенты аддитивности δ_c и δ_v . Установлено, что величины $\delta_c < 0$ и $\delta_v > 0$, что соответствует уменьшению C_p и увеличению V при смешении. Наиболее значительные отклонения свойств от аддитивности наблюдаются только для растворов, содержащих иодид натрия, что, на наш взгляд, может быть обусловлено преобладанием процессов ионного взаимодействия. Их протеканию способствуют как более низкое, по сравнению с водой, значение диэлектрической проницаемости МП, так и меньшая сольватация анионов в МП, приводящие к значительной ассоциации ионов уже при малых концентрациях. Кроме этого, в отличие от водных растворов, при образовании растворов в МП происходит увеличение теплоемкости системы, характеризующееся положительными значениями кажущихся мольных теплоемкостей Φ_c . Поэтому процессы ионного взаимодействия, приводящие к разрушению сольватных оболочек ионов, частичной или полной десольватации, вызывают уменьшение теплоемкости системы. Освобождение молекул МП из сольватов, также сопровождается уменьшением эффекта электрострикции и в результате

Секция 1

приводит к увеличению объема. Из электростатических представлений следует, что ион натрия проявляет большую склонность к процессам ионной ассоциации, чем ионы калия и рубидия, поэтому в системах содержащих ион Na^+ наблюдаются значительные отклонения от аддитивности.

1. Рассохина Л.Ю., Новиков А.Н. *Ж. физ. химии*, 2013, **87**, 1850-1855.

ТЕПЛОЕМКОСТЬ И ОБЪЕМНЫЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ ИОДИДА КАЛИЯ В СМЕШАННОМ РАСТВОРИТЕЛЕ МП-ВОДА С МАЛЫМ СОДЕРЖАНИЕМ НЕВОДНОГО КОМПОНЕНТА

Ретинская Е.Р., Беликова Д.В., Назарова А.Ю., Новиков А.Н.

Новомосковский институт Российской химико-технологического университета имени Д.И.Менделеева, Новомосковск, Россия
lenaretinskaya51@gmail.com

В работах [1-3] на основании исследования теплоемкости и объемных свойств систем галогенид щелочного металла-МП- H_2O при $0,1 \leq X_{\text{МП}} \leq 0,9$ установлено, что особенности структуры смешанного растворителя МП-вода находят отражение и в свойствах трехкомпонентных систем. Для полного анализа трехкомпонентных систем галогенид щелочного металла-МП- H_2O представляет интерес дополнить результаты [1-3] исследованием растворов при малом содержании неводного компонента, где предполагается сохранение структуры воды и имеется возможность гидрофобного взаимодействия [4]. Важность изучения теплоемкости и объемных свойств обусловлена тем, что они непосредственно связаны с энергетическими и структурными изменениями, происходящими при образовании растворов.

В работе экспериментально исследованы теплоемкость и объемные свойства растворов иодида калия в смешанном растворителе МП - вода с малым содержанием неводного компонента при 298,15 К. Для исследования теплоемкости и плотности растворов были использованы прецизионные калориметрическая и денситометрическая установки. Погрешность измерения теплоемкости составляла не более $\pm 1 \cdot 10^3$ $\text{Дж}(\text{г} \cdot \text{К})^{-1}$, плотности – не более $\pm 2 \cdot 10^{-5} \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$. Для приготовления растворов использовали дважды перегнанную воду и МП, осущененный молекулярными ситами 4А, и дважды перегнанный под вакуумом (содержание МП по данным хроматографического анализа составляло 99,9 % масс.).

На основании экспериментальных данных о теплоемкости и плотности растворов были вычислены кажущиеся мольные теплоемкости Φ_C и объемы Φ_V КI в смешанном растворителе МП-вода при 298,15 К. Концентрационные зависимости кажущихся мольных величин подчиняются правилу квадратного корня Мессона-Рэндалла-Россини. Экстраполяцией концентрационных зависимостей Φ_C и Φ_V к состоянию бесконечного разбавления были определены важные термодинамические константы - стандартные парциальные мольные теплоемкость $\bar{C}_{\text{p}_2}^0$ и объем \bar{V}_2^0 КI в смешанном растворителе МП – вода с $X_{\text{МП}}=0,025$ и $0,050$. Установлено, что в пределах погрешности расчета полученные значения совпадают с $\bar{C}_{\text{p}_2}^0$ и \bar{V}_2^0 КI в воде и смеси МП- H_2O при $X_{\text{МП}}=0,10$ [1-3], что подтверждает вывод о несущественном влиянии на структуру воды малых добавок МП и позволяет использовать для разделения величин $\bar{C}_{\text{p}_2}^0$ и \bar{V}_2^0 на ионные составляющие в данном диапазоне составов растворителя МП- H_2O систему стандартных значений теплоемкости и объемов ионов в водном растворе.

1. Новиков А.Н., Ленина О.Ф., Василев В.А. *Ж. физ. химии*, 2008, **82**, 1270-1275.
2. Новиков А.Н. *Журн. физ. химии*, 2010, **84**, С. 1670-1675.
3. Новиков А.Н. *Журн. физ. химии*, 2011, **85**, 1664-1668.
4. Зайчиков А.М. *Журн. общей химии*, 2006, **76**, 660-667.

Секция 1

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ Со(III)-ТЕТРАФЕНИЛПОРФИРИНОВ НА АКСИАЛЬНУЮ КООРДИНАЦИЮ ОРГАНИЧЕСКИХ ОСНОВАНИЙ В ВОДНЫХ СРЕДАХ

Кайгородова Е.Ю., Мамардашвили Г.М.

Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия

gmm@isc-ras.ru

Растворимость порфириновым макроцикрам в воде придаёт наличие на периферии макрокольца таких функциональных групп как карбоксильные, аммонийные, сульфогрупп и др. Настоящая работа посвящена исследованию влияния периферийного замещения на способности тетрафенилпорфиринатов Со(III) к аксиальной координации дополнительных лигандов.

Методом спектрофотометрического титрования были изучены процессы аксиальной координации ряда органических лигандов (пиридин, гидроксиридин, метоксидола, метронидазола, имидазола) на Со(III)-5,10,15,20-(4-триметиламмонийфенил)порфирине (1) и Со(III)-5,10,15,20-(4-карбоксифенил)порфирине (2) в водной среде (фосфатный буфер, pH 7.4).

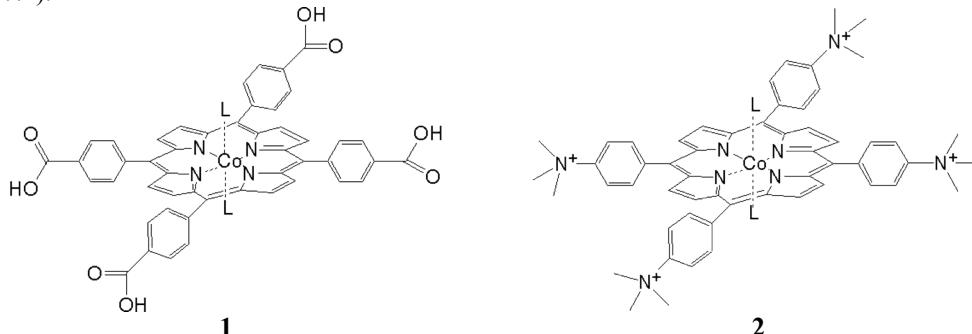


Таблица: Константы устойчивости комплексов $\text{CoP}^{\text{III}}\text{L}(\text{H}_2\text{O})$ и $\text{CoP}^{\text{III}}\text{L}_2$

	1 $K_1 \times 10^6 \text{ (M}^{-1}\text{)}$	2 $K_1 \times 10^4 \text{ (M}^{-1}\text{)}$	1 $K_1 \times 10^5 \text{ (M}^{-1}\text{)}$	2 $K_2 \times 10^3 \text{ (M}^{-1}\text{)}$
Пиридин	3,10	9,50	2,70	8,30
Гидроксиридин	3,80	11,80	3,60	7,80
Метоксидол	0,13	0,84	0,34	0,96
Имидазол	1,13	1,21	-	-
2-метилимидазол	0,94	1,03	-	-
Метронидазол	1,34	3,50	-	-

На основе полученных данных сделаны выводы о влиянии нейтральных карбоксильных групп и положительно заряженных аммонийных групп в фенильных кольцах Со(III)-порфиринатов на аксиальную координацию на нём различных органических лигандов.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ, проектов №14-03-0009-а и №14-03-0011-а

ПОИСК НИЗКОПЛАВКОЙ КОМПОЗИЦИИ В ТРЕХКОМПОНЕНТНОЙ СИСТЕМЕ ДОДЕКАН – ЦИКЛОДОДЕКАН – ОКТАДЕКАН

Гаркушин И.К., Колядо А.В., Шамитов А.А.

ФГБОУ ВПО «Самарский государственный технический университет»,

Sansher@mail.ru

Поиск новых теплоаккумулирующих материалов, обладающих самым разнообразным сочетанием практически важных свойств, представляет собой одну из основных задач,

Секция 1

стоящих перед физико-химическим анализом. Развитие теории и практики изучения сложных многокомпонентных объектов требует их детального экспериментального исследования, получения новых данных по фазовым диаграммам[1].

Объектом исследования выбрана трехкомпонентная система $n\text{-C}_{12}\text{H}_{26} - n\text{-C}_{18}\text{H}_{38} - \text{C}_{12}\text{H}_{24}$, которая включает в себя ранее исследованные [2] двухкомпонентные системы $n\text{-C}_{12}\text{H}_{26} - \text{C}_{12}\text{H}_{24}$, $n\text{-C}_{18}\text{H}_{38} - \text{C}_{12}\text{H}_{24}$, $n\text{-C}_{12}\text{H}_{26} - n\text{-C}_{18}\text{H}_{38}$. Трехкомпонентная система является частью ряда $n\text{-C}_{12}\text{H}_{26} - \text{C}_{12}\text{H}_{24} - n\text{-C}_n\text{H}_{2n+2}$ ($n=20\ldots 24$), низкоплавкие составы которых могут быть исследованы в качестве теплоносителей и теплоаккумулирующих веществ.

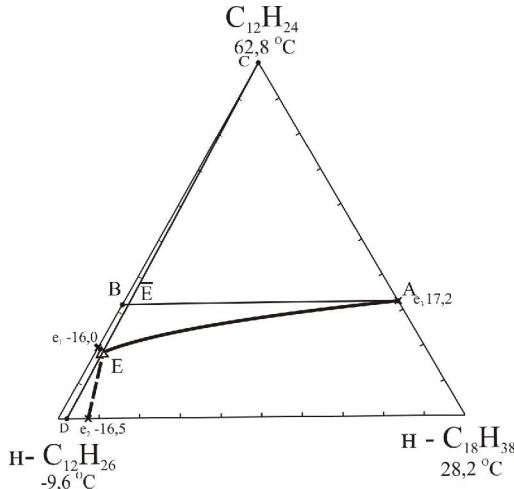


Рис.1 Трехкомпонентная система
 $n\text{-C}_{12}\text{H}_{26} - \text{C}_{12}\text{H}_{24} - n\text{-C}_{18}\text{H}_{38}$,
 построенная по данным ДТА

Взвешивание образца осуществляли с точностью 0,00001г с помощью полумикроаналитических весов фирмы CAS марки CAUW 120D.

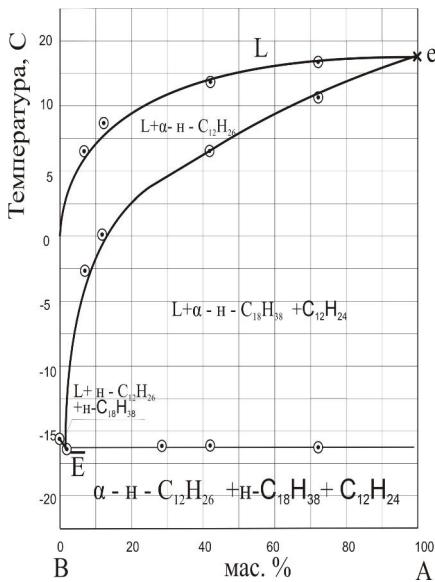


Рис.2 Т-х диаграмма разреза АВ по экспериментальным данным

Экспериментальные исследования фазовых превращений, в системе *n*-C₁₂H₂₆ – C₁₂H₂₄ – *n*-C₁₈H₃₈, проводили на установке дифференциального термического анализа[3,4]. Индифферентным веществом служил свежепрокалённый Al₂O₃ (хч). Для анализа использовали образец циклододекана заводского изготовления квалификационной чистоты «РА» (professional analysis) с содержанием основного вещества более 99 мас.%. Термостатирование холодных спаев калориметра осуществлялось с помощью ультратермостата U10. Съемку ДТА – кривых для исследованных составов проводили при следующих параметрах: масса навески 15-20 мг, скорость нагрева образца 4 К/мин, диапазон температур сканирования -60 ... +70 °C.

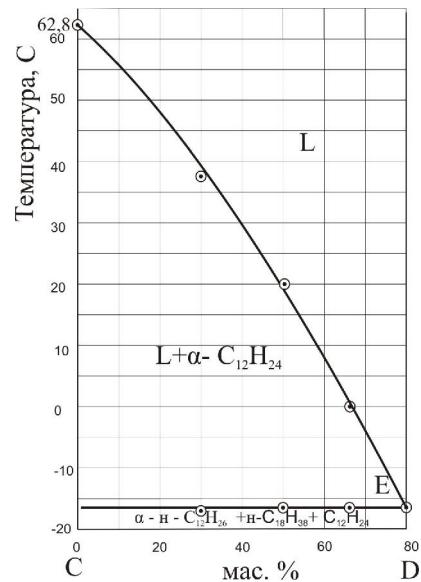


Рис.3 Т-х диаграмма разреза CD по экспериментальным данным

Секция 1

Экспериментально были исследованы в трехкомпонентной системе полiterмические разрезы АВ и СД (рис. 1 - 3). Система относится к эвтектическому типу. Сплав эвтектического состава Е содержит 1,0мас.% C₁₈H₃₈, 80,0мас.% C₁₂H₂₆, 19,0мас.% C₁₂H₂₄ и плавится при температуре -17,0 °C.

Вывод:

1. Система *n*-декан – *n*-докозан – циклододекан относится к системам эвтектического типа. Сплав эвтектического состава содержит 1,0мас.% C₁₈H₃₈, 80,0мас.% C₁₂H₂₆, 19,0мас.% C₁₂H₂₄ и имеет температуру плавления -17,0°C;
2. Сплавы, отвечающие эвтектическим составам в исследованных системах, могут быть использованы в качестве среднетемпературного теплоносителя в гелиоэнергетике.

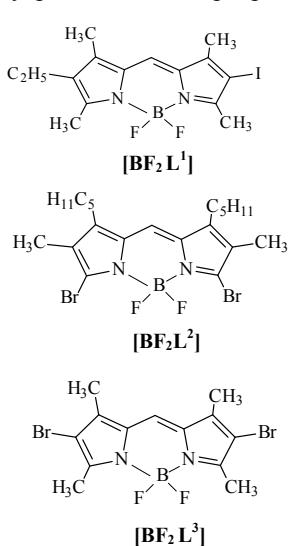
1. Гаркушин И.К. Теоретические и экспериментальные методы исследования многокомпонентных систем: учеб. пособие/ И.К. Гаркушин, И.М. Кон-дратюк, Г.Е. Егорцев, М.А.Истомова. – Самара: Самар. гос. техн. ун-т,2012.-125с.ил.
2. Гаркушин И.К., Шамитов А.А., Колядо А.В., Прогнозирование и экспериментальные исследования фазовых равновесий в системе циклододекан –докозан. Журнал «Бутлеровские сообщения». - 2014. Т. 37. № 2. С. 25-28.
3. Рид Р., Праусниц Дж., Шервуд Т. Свойства газов и жидкостей. Справочное пособие/Пер. с англ. под ред. Б. И. Соколова. - 3-е изд., перераб. и доп. - Л.: Химия, 1982г. - 592с., ил. - Нью-Йорк, 1977г.
4. Гаркушин И.К. Курс физико-химического анализа: учеб. пособие /И.К. Гаркушин, М.А.Истомова, М.А. Демина, А.В. Колядо. – Самара: Самар. гос. техн. ун-т,2013.- 352с.ил.

СИНТЕЗ, СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА И ФОТОСТАБИЛЬНОСТЬ МОНОИОД- И ДИБРОМЗАМЕЩЕННЫХ BODIPY

Нуранеева Е.Н.

Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук
vhk-90@bk.ru

Флуоресцентные красители BODIPY известны на протяжении 40 лет и благодаря своим фотофизическим свойствам находят широкое практическое применение в качестве флуоресцентных маркеров, зондов, люминесцентных переключателей и др. Актуальной целью функционально-ориентированного молекулярного дизайна BODIPY является получение оптимальных для конкретных практических задач и устойчивых в процессе хранения и эксплуатации спектрально-люминесцентных, генерационных характеристик и показателей фотостабильности красителей. Так известно, что одним из перспективных способов усиления интенсивности фосфоресценции при снижении квантового выхода флуоресценции может быть введение в органический остов молекулы красителя «тяжелых» атомов галогенов. Эффекты «тяжелых» атомов на BODIPY-красителях пока мало изучены.



В связи с этим, целью работы стал синтез, сравнительный анализ спектрально-люминесцентных свойств, фотостабильности иод- и бромзамещенных дипирринатов бора^(III) в зависимости от особенностей галогенирования дипирринового лиганда и природы среды.

В работе представлены авторские методики синтеза комплексов бора^(III) с 4-иод-, 4,4'- и 5,5'-бромзамещенными дипирринами, обсуждается влияние функционального

Секция 1

замещения и природы среды на люминесцентные свойства и фотостабильность комплексов. Установлено, что галогенирование позволяет сместить спектры поглощения и испускания BODIPY в красную область в сравнении с алкилзамещенными аналогами. Введение «тяжелых» атомов иода и брома, наряду с понижением квантового выхода флуоресценции, вызывает разгорание фосфоресценции BODIPY. Несимметричное иодирование по 4-позиции вызывает наибольшее снижение квантового выхода флуоресценции и увеличение квантового выхода фосфоресценции 4-моноиод-BODIPY в сравнении с 4,4'- и 5,5'-дibромзамещенными аналогами, как за счет усиления эффекта «тяжелого» атома, так и в связи с понижением симметричности структуры комплексов. Однако, несимметричное функциональное замещение почти в два раза понижает фотостабильность люминофора и значительно ускоряет старение BODIPY красителей в растворах при УФ-облучении. На примере 5,5'-дibромзамещенного комплекса $[BF_2L^2]$ изучены сенсорные характеристики в твердотельных матрицах на основе целлюлозы различного строения, сортов и дисперсности. Время отклика на присутствие инертного аргона составляет одну минуту, а на присутствие активного тушителя кислорода – шесть секунд.

Полученные результаты позволяют рекомендовать моноиод- и дibромзамещенные дипирринаты бора^(III) для разработки флуоресцентных меток, а так же оптических сенсоров на кислород.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ БИС(ГИДРАЗИНОКАРБОНИЛМЕТИЛ)СУЛЬФОКСИДА С ЖЕЛЕЗОМ(III)

Неклюдов В.В.¹, Багина Ю.И.¹, Боос Г.А.¹, Фаттахов С.Г.²,
Шулаева М.М.², Сальников Ю.И.¹

¹Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань, Россия

²Институт органической и физической химии им. А.Е.Арбузова

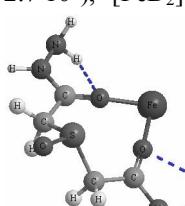
Казанского научного центра РАН, Казань, Россия

sacredbox@hotmail.com

Бис(гидразинокарбонилметил)сульфоксид ($C_4H_{10}O_3N_4S$, соединение **D**) представляет интерес в плане противоопухолевого действия и своей антитуберкулезной активности.

Характеристики протолитических и комплексообразующих [относительно Cu(II) и Ni(II)] свойств соединения **D** даны в работе [1]. В настоящем сообщении представлены результаты исследования взаимодействия соединения **D** с железом(III) в водном растворе методами pH-метрии, спектрофотометрии, математического моделирования равновесий (программа CPESPP). Метод MM2 [программный пакет ChemOffice (Ultra Version 12.0)] использован для получения первичных сведений о способе координации лигандов. Растворы ($C_{FeCl_3} 1.0 \cdot 10^{-4}$ и $2.0 \cdot 10^{-4}$, $C_D 8.0 \cdot 10^{-4}$, моль/л) устойчивы. Выполнены две серии спектрофотометрических измерений с постоянными концентрациями комплексообразователя ($C_{FeCl_3} 1.0 \cdot 10^{-4}$, $2.0 \cdot 10^{-4}$ моль/л) и варьируемыми концентрациями лиганда (вплоть до десятикратного избытка, pH 3.42-4.01). Показано образование двух комплексов железа(III), в которых в отличие от комплексов Cu(II) и Ni(II) [1] лиганд **D** находится в амидной форме: $[FeD]^{3+}$ (4.29 ± 0.08 ; 0.65; $\epsilon_{245} 2.7 \cdot 10^3$), $[FeD_2]^{3+}$ (7.44 ± 0.10 ; 0.38; $\epsilon_{245} 5.1 \cdot 10^3$). В скобках в порядке перечисления приведены значения лог. констант образования комплексов, их максимальные доли накопления и молярные коэффициенты поглощения.

Концентрация хлорид-ионов, вводимая с солью железа(III), недостаточна для образования непрочных хлоридных либо разнолигандных с участием хлорид-ионов комплексов. Накопление моногидроксокомплекса железа(III) незначительно ($\alpha_{\max} 0.1 \%$).



Секция 1

Пространственная структура комплекса $[\text{FeD}]^{3+}$ ($E = 4.9 \text{ ккал}\cdot\text{моль}^{-1}$) приведена на рис. Лиганд бидентатно координируется посредством атомов кислорода карбонильных групп обоих гидразидных фрагментов. Монодентатная координация соединения **D** с участием атома кислорода сульфоксидной группы менее благоприятна ($E = 13.9 \text{ ккал}\cdot\text{моль}^{-1}$), как и бидентатная координация посредством гидразидного фрагмента ($E = 54.6 \text{ ккал}\cdot\text{моль}^{-1}$) либо атомов кислорода сульфоксидной и карбонильной групп ($E = 21.2 \text{ ккал}\cdot\text{моль}^{-1}$), а также тридентатная - с участием атомов кислорода сульфоксидной и обеих карбонильных групп ($E = 69.3 \text{ ккал}\cdot\text{моль}^{-1}$). Значение логарифма отношения последовательных констант устойчивости комплексов $[\lg (k_{[\text{FeD}]^{3+}}/k_{[\text{FeD2}]^{3+}}) = 1.14]$, превышающее статистически ожидаемую величину для бидентатной координации лиганда, может свидетельствовать о стерических препятствиях при координации второго лиганда и возможном изменении способа координации.

1. В.В. Неклюдов, Г.А. Боос, С.Г. Фаттахов, Г.А. Чмутова, М.М. Шулаева, Ю.И. Сальников. *Журн. общ. химии*, 2014, **84**, 508-513.

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ И МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МОЛЕКУЛЫ ЭФИРА 18-КРАУН-6 С МЕТАНОЛОМ И АЦЕТОНИТРИЛОМ

Волкова М.А.¹, Кузьмина И.А.¹, Усачева Т.Р.¹, Шарнин В.А.^{1,2}

¹ Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

² Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия

oxt@isuct.ru

Посредством квантово-химических расчетов исследованы различные альтернативные конфигурации эфира 18-краун-6 (18K6) в свободном состоянии, метаноле (MeOH) и ацетонитриле (AN). Установлено, что наиболее устойчивой является конформация 18K6 симметрии C_i .

Для энергетически устойчивой конфигурации 18K6 рассчитаны геометрические параметры в молекуле макроцикла в сольватированном состоянии. Замена метанола на ацетонитрил приводит к значительному уменьшению расстояния между донорными атомами краун-кольца, что в свою очередь может оказывать влияние на величину устойчивости координационных соединений 18K6 с ионами металлов в случае смены состава растворителя MeOH \leftrightarrow AN.

С использованием метода молекулярно-динамического моделирования рассчитаны значения непрерывного (τ_{BC}^C) и продолжительного (τ_{BC}^I) времен жизни водородных связей между молекулами метилового спирта, а также между молекулой 18K6 и метанолом в системах MeOH-MeOH и 18K6-{MeOH-MeOH} (табл.).

Таблица.

Непрерывное (τ_{BC}^C) и продолжительное (τ_{BC}^I) времена жизни водородных связей в метаноле и системе 18K6-метанол при $T = 298.15 \text{ К}$.

Система	Тип водородной связи	$\tau_{BC}^C, \text{ пс}$	$\tau_{BC}^I, \text{ пс}$
MeOH-MeOH		1.37	11.856
18K6-{MeOH-MeOH}		2.09	10.076
		0.57	6.702

Секция 1

Значения непрерывного и продолжительного времен жизни водородных связей между молекулами метилового спирта для обеих систем оказались больше, чем аналогичные параметры для водородной связи между 18K6 и метанолом. Это, вероятно, может свидетельствовать о более сильной ассоциации между молекулами MeOH-MeOH, чем MeOH-18K6. Данное предположение подтверждается также результатами анализа калориметрических исследований сольватации 18K6 в растворителе H₂O-MeOH [1].

Работа выполнена в Институте термодинамики и кинетики химических процессов ИГХТУ в рамках государственного задания Министерства образования и науки Российской Федерации, проект № 2293.

1. M. Jozwiak, A. Warczakowska *J. Therm. Anal. Calorim.*, 2015, DOI: 10.1007/s10973-015-4573-5.

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ 18-КРАУН-6 С АМИНОКИСЛОТАМИ И ГЛИЦИЛ-ГЛИЦИНОМ

Кузьмина К.И.¹, Усачёва Т.Р.¹, Крестьянинов М.А.², Шарнин В.А.^{1,2}

¹*Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия*

²*Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново, Россия*

oxt@isuct.ru

Квантово-химическое моделирование позволяет дополнить калориметрические, потенциометрические и спектральные эксперименты данными о структурных характеристиках образующихся координационных соединений. Ранее из калориметрических титрований были определены термодинамические параметры реакций образования молекулярных комплексов 18-краун-6 (18K6) с некоторыми аминокислотами (AK) и пептидами в водно-органических растворителях [1]. С целью получения информации о способе связывания 18K6 с AK и пептидами и о структуре образующихся комплексов, исследованных калориметрически [1], в настоящей работе методом квантово-химического моделирования проведен расчет структурно-термодинамических характеристик молекулярных комплексов «гость-хозяин», образованных глицином, аланином, фенилаланином и глицил-глицил-глицином с 18K6 в воде, этаноле и диметилсульфокисиде. Квантово-химические расчеты выполнялись в пакете программ GAUSSIAN 03 с использованием теории функционала электронной плотности в варианте B3LYP. В расчетах использовался базис 6-31++G(d,p). Изучение строения молекулярных комплексов выполнено в рамках модели реактивного поля СPCM. Полученные в результате расчетов структуры молекулярных комплексов не противоречат представленным в литературе [2-4]. Рентгенографические исследования показали [2], что молекула аминокислоты или пептида в кристаллическом состоянии связывается с атомами кислорода 18K6 посредством фрагмента -NH₃⁺. Проведенное в пакете программ COSMIC компьютерное моделирование комплексообразования 18K6 с аминсодержащими молекулами в среде гипотетического растворителя свидетельствует о наличии трех водородных связей NH...O и трех ион-дипольных связей N⁺... O^{δ-} между заряженной аминогруппой аминов и атомами кислорода 18K6 [3]. 1Н ЯМР данные подтверждают, что группа -NH₃⁺ является реакционным центром аминокислот и глицил-глицил-глицина при комплексообразовании с 18K6 в воде и водно-органических растворителях [4]. Термодинамические параметры комплексообразования, рассчитанные в выбранном нами базисе, и параметры, полученные из экспериментов [1, 4], удовлетворительно согласуются только для энергии Гиббса реакции образования комплекса глицил-глицил-глицина с 18-краун-6 в воде. Это может быть связано с тем, что модели сольватации и комплексообразования не учитывают специфические взаимодействия реагентов с растворителем. В свою очередь, была обнаружена корреляция

Секция 1

между рассчитанными квантово-химическим методом и полученными калориметрически значениями энергий Гиббса реакций образования молекулярных комплексов глицина, аланина, фенилаланина и глицил-глицил-глицина с 18K6 в воде.

Работа выполнена в Институте термодинамики и кинетики химических процессов ИГХТУ в рамках государственного задания Министерства образования и науки Российской Федерации, проект № 2293.

1. Т.Р. Усачева, В.А. Шарнин. *Ж. общ. химии*, 2014, **84**, 234-241.
2. A.F. Danil de Namor, M.-C. Ritt. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 1991, **87**, 3231-3239.
3. O.V. Kulikov, G.A. Krestov. *Pure Appl. Chem.*, 1995, **67**, 1103-1108.
4. T.R. Usacheva, L. Pham Thi, I.V. Terekhova, R.S. Kumeev, V.A. Sharnin. *J. Therm. Anal. Calorim.*, DOI 10.1007/s10973-015-4630-0.

ТЕРМОДИНАМИКА КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ ГЛИЦИЛ-ГЛИЦИЛ-ГЛИЦИНА С ИОНОМ МЕДИ (II) В РАСТВОРИТЕЛЯХ ВОДА - ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИД

Хренова Т.М.¹, Усачева Т.Р.¹, Шарнин В.А.^{1,2}

¹Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

²Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново, Россия

oxt@isuct.ru

В настоящей работе методом потенциометрического титрования при температуре 298.15 К и ионной силе 0.1 (NaClO_4) проведено исследование состава и устойчивости комплексов ионов меди (II) с цвиттерионом глицил-глицил-глицина (триглицин, HL^{\pm}) и триглицинат-ионом (L^-) в растворителе вода-диметилсульфоксид. При проведении потенциометрических титрований измеряли ЭДС цепи, состоящей из стеклянного и хлорсеребряного электродов. Математическая обработка экспериментальных данных выполнена по универсальной программе «РНМЕТР», предназначеннной для расчета равновесий с произвольным числом реакций в растворе [1]. Средневзвешенные значения логарифмов констант устойчивости комплексов CuL^+ и CuHL^{2+} в растворителе вода-ДМСО представлены в таблице.

$X_{\text{ДМСО}}$, мол.д	$\lg\beta_{\text{CuL}^+}$	$\lg\beta_{\text{CuHL}}^{2+}$
0	5.26 ± 0.05 ; 5.12 [2]; 5.04 [3]	2.23 ± 0.06
0.10	5.59 ± 0.08	2.66 ± 0.13
0.30	5.88 ± 0.09	3.03 ± 0.08

Значение $\lg\beta_{\text{CuL}^+}$ удовлетворительно согласуется с литературными данными, полученными в воде при таких же условиях. Увеличение концентрации ДМСО в растворителе приводит к росту устойчивости комплексов CuL^+ и CuHL^{2+} . Аналогичное влияние оказывает растворитель H_2O -ДМСО на устойчивость комплексов ионов Ni(II) с диглицином [4] и ионов Ag(I) с глицином [5]. Анализ сольватационных вкладов реагентов в изменение в устойчивости комплексов CuL^+ и CuHL^{2+} при переходе от воды к ее смесям с ДМСО проведен с позиций сольватационно-термодинамического подхода. Сравнение собственных и литературных данных [4,5] позволяет предположить, что увеличение устойчивости CuL^+ и CuHL^{2+} обусловлено, в основном, пересольватацией лиганда при переходе от воды к растворителям H_2O -ДМСО, что характерно для комплексообразования ионов *d*-металлов с лигандами различных классов в водно-органических растворителях [6].

Секция 1

Работа выполнена в Институте термодинамики и кинетики химических процессов ИГХТУ в рамках государственного задания Министерства образования и науки Российской Федерации, проект № 2293.

1. В.А. Бородин, Е.В. Козловский, В.П. Васильев. *Ж. неорг. химии*, 1986, **36**, 10-26.
2. C. Koval, D. Margerum. *Inorg. Chem. Acta*, 1981, **20**, 2311-2328.
3. A. Brunetti, M. Lim, G. Nancollas. *J. Am. Chem. Soc.*, 1968, **206**, 5120-5134.
4. В.А. Исаева, В.В. Наумов, В.А. Шарнин. *Коорд. химия*, 2009, **35**, 868-885.
5. В.А. Исаева, В.В. Наумов, Ж.Ф. Гессе, В.А Шарнин. *Коорд. химия*, 2008, **34**, 631-646.
6. В.А. Шарнин. *Ж. общей химии*, 1999, **69**, 1421-1429.

ВЛИЯНИЕ СОЛЬВАТАЦИИ РЕАГЕНТОВ НА РЕАКЦИЮ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ ИОНОВ NI(II) С АНИОНОМ ЯНТАРНОЙ КИСЛОТЫ В ВОДНО-ЭТАНОЛЬНОМ РАСТВОРИТЕЛЕ

Корышев Н.Е.¹, Чан Тхи Зьеу Тхуан¹, Тукумова Н.В.¹, Шарнин В.А.^{1,2}

¹Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

²Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново, Россия

oxt@isuct.ru

В работе проведен анализ сольватационных вкладов реагентов в реакцию комплексообразования аниона янтарной кислоты с ионом никеля (II) в водно-этанольных смесях с различным содержанием неводного компонента. Используя данные о величинах логарифмов констант устойчивости координационных соединений ионов никеля (II) с анионом янтарной кислоты в водно-этанольных растворителях [1], были рассчитаны значения изменения энергии Гиббса реакции комплексообразования при переносе из воды в водно-этанольные смеси (рис.).

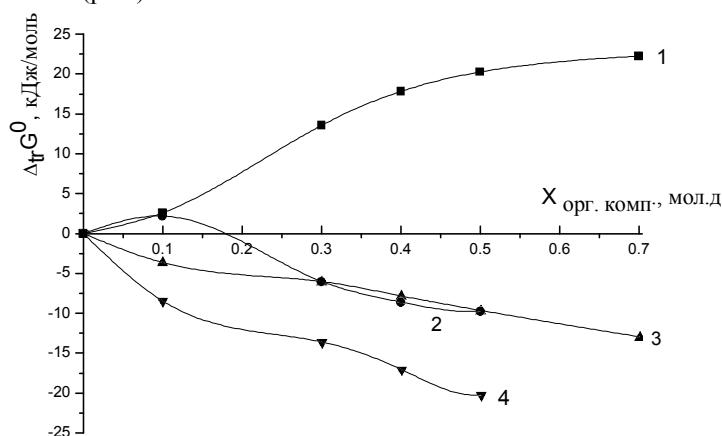


Рис. Зависимость изменения энергии Гиббса реакции комплексообразования аниона янтарной кислоты и участников реакции при переносе из воды в водно-этанольные смеси от состава неводного компонента: 1-Δ_{tr} G° (Y²⁻), 2-Δ_{tr} G° (Ni²⁺) [2], 3-Δ_{tr} G° (NiY), 4-Δ_{tr} G°_г реакции комплексообразования аниона янтарной кислоты с ионами Ni²⁺.

Величины Δ_{tr} G° (Y²⁻) переноса из воды в водно-этанольные смеси были определены нами методом растворимости. Как видно из рис., с увеличением содержания неводного компонента наблюдается рост отрицательных значений Δ_{tr} G°_г. Основной вклад в изменение энергии Гиббса переноса реакции комплексообразования вносит дестабилизация анионов

Секция 1

янтарной кислоты, который лишь частично компенсируется различиями в изменении энергии Гиббса переноса сольватации комплексного иона и иона комплексообразователя.

Работа выполнена в Институте термодинамики кинетики химических процессов ИГХТУ в рамках государственного задания Министерства образования и науки Российской Федерации, проект № 2293.

1. Н.В. Тукумова, О.В. Захаров, В.А. Шарнин. *Изв. вузов Химия и хим.технология*, 2007, **50**, Вып. 12, 21-24
2. А.В. Невский, В.А. Шорманов. *Координ. химия*. 1983, **9**, №3, 391-395.

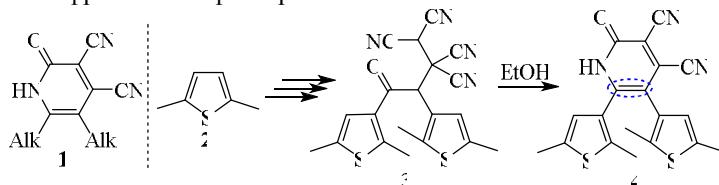
ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ РАСТВОРИТЕЛЯ НА ФЛУОРЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ФОТОХРОМНОГО 5,6-БИС(2,5-ДИМЕТИЛТИОФЕН-3-ИЛ)-2-ОКСО-1,2-ДИГИДРОПИРИДИН-3,4-ДИКАРБОНИТРИЛА

Беликов М.Ю., Иевлев М.Ю., Федосеев С.В., Липин К.В.

Чувашский государственный университет им. И.Н. Ульянова, Чебоксары, Россия
belikovmil@mail.ru

Направленный синтез гибридных фоточувствительных органических молекул представляет значительный интерес из-за возможности реализации в них конверсии света одновременно по нескольким различным направлениям. Особое значение имеет дизайн фотохромных молекул, проявляющих флуоресцентные свойства. Такие структуры перспективны, например, в качестве компонентов устройств оптической памяти [1].

Недавно нами продемонстрировано, что 5,6-диалкилзамещенные 2-оксо-1,2-дигидропиридин-3,4-дикарбонитрилы **1** обладают флуоресцентными свойствами в различных растворителях [2]. Продолжая исследования в данном направлении, нами взаимодействием кетона **3** с этанолом в течение нескольких суток при комнатной температуре был направленно синтезирован аналог соединений **1** – фотохромный 5,6-бис(2,5-диметилтиофен-3-ил)-2-оксо-1,2-дигидропиридин-3,4-дикарбонитрил **4**. Исходным соединением в данном синтезе служит 2,5-диметилтиофен **2**. Синтез соединения **4**, содержащего именно тиенильные заместители обусловлен проявлением структур с дитиенилэтеновым фрагментом фотохромных свойств.



Растворитель	$\lambda_{abs. max.}$, нм	$\lambda_{flu. max.}$, нм
H ₂ O	382	425
EtOH	402	478
PhH	428	509
EtOAc	414	518

Обнаружено, что пиридин **4** обладает флуоресцентными свойствами в различных растворителях. Так показано, что максимум полосы флуоресценции сильно зависит от природы растворителя. В протонных растворителях с относительно высокой диэлектрической проницаемостью (H₂O, EtOH) максимум испускания находится в области 425-478 нм. Использование аprotонных растворителей с низкой диэлектрической проницаемостью (EtOAc, PhH) приводит к батохромному сдвигу полосы испускания в область 509-518 нм.

Секция 1

Таким образом, обнаруженный сольватохромизм для дитиенилэтена **4** делает перспективным исследования структур типа **4** в качестве сольваточувствительных фотохромов с фотопереключаемыми флуоресцентными свойствами.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента Российской Федерации МК-97.2014.3.

1. M. Irie, T. Fukaminato, K. Matsuda, S. Kobatake. *Chem. Rev.*, 2014, **114**, 12174-12277.
2. O.V. Ershov, S.V. Fedoseev, M.Yu. Belikov, M.Yu. Ievlev. *RSC Adv.*, 2015, **5**, 34191-34198.

ТЕРМОХИМИЯ РАСТВОРЕНИЯ СЕСКВИТЕРПЕНОВОГО ЛАКТОНА АРГОЛИДА $C_{19}H_{20}O_3$

Касенов Б.К.¹, Атажанова Г.А.², Касенова Ш.Б.¹, Сагинтаева Ж.И.¹,
Сейсенова А.А.¹, Кишкентаева А.С.², Адекенов С.М.²

¹Химико-металлургический институт им. Ж. Абшеве, Караганда, Казахстан

²АО «Международный научно-производственный холдинг «Фитохимия»,

Караганда, Казахстан

kasenov1946@mail.ru

Основным экспериментальным методом для получения термодинамических характеристик в термохимии является калориметрия. Изучение термохимических и термодинамических свойств биологически активных веществ является задачей актуальной для создания информационного банка данных термодинамических величин, а также для моделирования разработки технологии получения новых биопрепаратов на их основе.

В настоящей работе методом изотермической калориметрии на приборе ДАК-1-1А проведено калориметрическое исследование энталпии растворения сесквитерпенового лактона арголида $C_{19}H_{20}O_3$ в 96 %-ном этаноле при разбавлениях, равных 1:18000, 1:36000 и 1:72000 (моль лактона: моль 96 %-го этанола) согласно методике, приведенной в [1]. Результаты экспериментов обрабатывались методами математической статистики с применением критериев Стьюдента и Кокрена [2]. Ниже в таблице приведены результаты ка

Таблица

Энталпия растворения арголида в 96 %-ом этаноле

Разбавление	Масса, г	$\Delta H_{раст.}$, Дж	$\Delta H^m_{раст.}$, кДж/моль	$\Delta H^m_{раст. (сред.)}$, кДж/моль
1:18000	0,0014	0,1655	35,03	35,41±0,49
	0,0014	0,1663	35,20	
	0,0014	0,1692	35,82	
	0,0014	0,1656	35,06	
	0,0014	0,1691	35,80	
1:36000	0,0007	0,1194	50,55	50,34±0,41
	0,0007	0,1198	50,72	
	0,0007	0,1182	50,04	
	0,0007	0,1191	50,42	
	0,0007	0,1180	49,96	
1:72000	0,0004	0,0946	70,09	70,28±0,34
	0,0004	0,0944	69,94	
	0,0004	0,0953	70,61	
	0,0004	0,0951	70,46	
	0,0004	0,0949	70,31	

Секция 1

На основании зависимости $\Delta H^m_{\text{раст.}} = a + b\sqrt{m}$ вычислена корреляция, которая описывается следующим уравнением (кДж/моль): $\Delta H^m_{\text{раст.}} (\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{O}_3) = 106,09 - 2086,32\sqrt{m}$, решением которого найдена $\Delta H^0_{\text{раст.}}$ арголида в стандартном (бесконечно разбавленном) растворе 96 %-го этанола, равная $106,09 \pm 0,01$ кДж/моль.

- 1 Э. Кальве, А. Прат Микрокалориметрия. – М.: ИЛ, 1963, 477 с.
- 2 В.П. Спиридовон, А.А. Лопаткин Математическая обработка экспериментальных данных. – М.: МГУ, 1970, 221 с.

ИЗУЧЕНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ХИТОЗАНА С ПОЛИФОСФАТАМИ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Касаткина М.А., Кильдеева Н.Р.

*Московский государственный университет дизайна и технологии, Москва, Россия
kasatkina1801@gmail.com*

Природный аминосодержащий полимер хитозан обладает рядом уникальных свойств таких, как биосовместимость, нетоксичность, способность к биодеградации, которые предопределяют возможность использования его для разработки материалов медико-биологического назначения.

Целью работы явилось исследование процесса сшивки хитозана ионными сивающими реагентами для получения высоконабухающих нетоксичных пленочных материалов. Процесс модификации хитозана осуществляли путем введения сивающего реагента в формовочный раствор в диапазоне pH, не вызывающем осаждения полимера.

Наличие положительно заряженных групп в макромолекуле хитозана позволяет осуществить сшивку полимера полианионами, в частности полифосфатами, за счет электростатических взаимодействий. Триполифосфат натрия (ТПФ) и пирофосфат калия (ПФ) были использованы в качестве ионных сивающих реагентов. С целью получения материалов с заданной степенью сшивки и регулирования свойств полимерных пленок на основе хитозана были определены условия взаимодействия функциональных групп полимера и сивающих реагентов. Полученные расчетные и экспериментальные зависимости числа отрицательно заряженных групп в молекулах триполифосфата и пирофосфата и степени протонирования аминогрупп хитозана от pH позволили определить оптимальные условия для ионной сшивки: область pH, внутри которой аминогруппы хитозана протонированы и имеют положительный заряд, а сивающие реагенты содержат не менее двух отрицательно заряженных группировок.

Результаты кондуктометрического титрования показали, что, несмотря на появление в растворе ионизованных групп ПФ или ТПФ, в процессе титрования электропроводность раствора хитозана уменьшалась, что свидетельствует об образовании ионных связей между отрицательно заряженными группами фосфатов и протонированными аминогруппами полимера. Результаты нефелометрических измерений показали, что при pH 6,0 помутнение раствора вследствие ионной межмолекулярной сшивки хитозана ТПФ происходит при соотношении $[\text{ТПФ}]/[\text{NH}_2]$ в 6 раз меньше, чем в случае использования ПФ, что обусловлено большим содержанием ионизированных функциональных групп в молекуле ТПФ.

Полученные результаты показывают, что ТПФ и ПФ за счет электростатических взаимодействий сшивают хитозан в широком диапазоне pH (4,0-6,0). Наиболее эффективно ионная сшивка протекает при pH 6,0, когда степень протонирования хитозана составила 0,62, а количество ионизированных фосфатных групп в молекулах ТПФ и ПФ больше двух. Эти условия были выбраны для модификации биологически активных пленок на основе

Секция 1

хитозана. Полученные пленки обладали высокой влагоудерживающей способностью и пролонгированным выделением мирамистина и лидокаина.

Работа выполнена в рамках базовой части Государственного задания Минобрнауки РФ проект № 2698

МОДЕЛИРОВАНИЕ ТЕПЛОВОГО ПОЛЯ ГРАДИЕНТНОГО НАГРЕВАТЕЛЯ ДЛЯ МЕТОДА ЖИДКОФАЗНОЙ ЭПИТАКСИИ КРЕМНИЯ

Архипова Н.Ю., Заиченко А.Н., Середина П.Б.

*Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ)
имени М.И. Платова, Новочеркасск, Россия*

Известно, что метод жидкофазной эпитаксии в поле температурного градиента (ЖЭГТ) является перспективным методом формирования объемных элементов в кремниевых полупроводниковых подложках [1]. Конкурентоспособность метода ЖЭГТ определяется возможностью организации стабильной миграции дискретных зон в объеме кристалла. Вместе с тем существующее аппаратурное оформление метода находится в стадии экспериментальных и лабораторных разработок.

Целью настоящей работы является использование компьютерного моделирования для расчета тепловых полей, создаваемых в вакууме резистивным нагревателем.

В докладе приводятся результаты численного моделирования формы и размеров градиентного модуля с целью проектирования экономичного резистивного градиентного модуля, обеспечивающего плоско симметричное тепловое поле вблизи поверхности подложки и наличие однородного температурного градиента в ее объеме.

В ходе исследований была решена тепловая задача плоско симметричной системы, состоящей из кремниевой подложки и резистивного нагревателя с осевой симметрией; получена система дифференциальных уравнений для определения температуры подложки и нагревателя; найдены характеристики теплового поля.

Представлена модель, позволяющая провести оптимизацию формы излучателя тепла, а также определить размеры и расположение кассеты с подложками относительно излучающей поверхности. Данная модель была опробована при расчете теплового поля, созданного плоским резистивным нагревателем с различными геометрическими размерами.

В ходе исследования результаты расчета теплового поля, созданного плоским нагревателем, были проверены экспериментально. Используя результаты численного моделирования, спроектирован и изготовлен термический модуль для ЖЭГТ, основу которого составляет графитовый излучатель тепла, выполненный в виде сегмента полого вертикального цилиндра с внутренней рабочей поверхностью. Выявлено, что данная форма излучателя тепла позволяет создать в подложке тепловое поле специальной конфигурации, способствующей стабильной миграции ансамбля дискретных зон. Устранены причины появления тангенциальной составляющей градиента температуры, за счет компенсации избыточного излучения тепла с боковой поверхности подложки. Форма излучателя уменьшает краевые потери тепла и поддерживает плоскопараллельность градиента температуры практически по всей пластине.

Для проверки правильности составления и решения уравнений, описывающих тепловое поле в системе подложка – резистивный нагреватель, были проведены экспериментальные исследования однородности распределения температуры и градиента в подложке. Полученные экспериментальные данные позволяют говорить о сходимости с достаточной точностью результатов аналитических данных и данных численного расчета.

1. В.Н. Лозовский, Л.С. Лунин, В.П. Попов. *Металлургия*, 1987, 232 с.

Секция 1

ВЛИЯНИЕ МАЛЫХ ДОБАВОК В ЖИДКУЮ ФАЗУ Si-Al НА КИНЕТИКУ РОСТА И СВОЙСТВА ЭПИТАКСИАЛЬНЫХ СЛОЕВ КРЕМНИЯ

Архипова Н.Ю., Заиценко А.Н., Середина М.Б.

Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ)
имени М.И. Платова, Новочеркасск, Россия

Метод жидкофазной эпитаксии в поле температурного градиента (ЖЭГТ) перспективен для выращивания толстых слоев кремния большой площади, а также эпитаксиальных каналов различной конфигурации в объеме подложки [1]. Качество слоев и структур на их основе в значительной степени зависит от используемого для процесса перекристаллизации состава жидкой фазы (зоны), поэтому введение малых добавок в жидкую фазу может изменять ее структуру и влиять на ростовые процессы, в том числе, на их стабильность.

В настоящей работе приводятся результаты исследований влияния малых добавок в жидкую фазу на кинетику роста и свойства эпитаксиальных слоев методом ЖЭГТ в системе Si-Al. Экспериментально установлено, что в качестве таких добавок могут быть использованы металлы III и IV групп главных подгрупп Периодической системы. При их содержании в зонаобразующем материале в пределах (0,03-5) % от массы Al в методе ЖЭГТ проявляются следующие положительные эффекты: 1) достигается воспроизводимое формирование плоских зон большой площади, равномерных по толщине, и дискретных зон в температурном диапазоне, обеспечивающем стойкость маскирующего покрытия к зонаобразующему расплаву; 2) диффузионный режим процесса смещается в область тонких зон; 3) скорость миграции зон в кинетическом режиме возрастает. В совокупности эти эффекты позволяют повысить стабильность процесса перекристаллизации и использовать ЖЭГТ на плоских и дискретных зонах. Формирование зон осуществляется в специально разработанном вакуумном термическом оборудовании непосредственно из жидкой фазы с добавками, позволяющими регулировать силу поверхностного натяжения зонаобразующего расплава и активно управлять процессами смачивания кремния и капиллярного втягивания расплава.

Исследования электрофизических свойств эпитаксиальных слоев и структур показали, что указанные добавки в зонаобразующий материал дают снижение плотности дислокаций в 5-10 раз по сравнению со слоями, выращенными с использованием Al без добавок, а напряжение пробоя $p-n$ переходов имеет тенденцию к росту с увеличением порядкового номера вводимого элемента. С увеличением концентрации добавки Ga в зонаобразующий материал от 0% до 100%, удельное сопротивление слоя монотонно снижается (в среднем в 2,5 раза). Можно выделить и температурную зависимость отмеченной закономерности.

Полученные данные могут быть реализованы в технологии получения приборных структур при условии, что их планарные размеры и толщины составляют десятки микрометров и более.

1. В.Н. Лозовский, Л.С. Лунин, В.П. Попов. *Металлургия*, 1987, 232 с.

КИСЛОТНОСТЬ ДИМЕТИЛФОСФИТА В КООРДИНАЦИОННОЙ СФЕРЕ КАРБОНИЛЬНЫХ КОМПЛЕКСОВ МЕТАЛЛОВ ГРУППЫ ХРОМА

Плотникова А.В., Курамшин А.И., Галкин В.И., Черкасов Р.А.

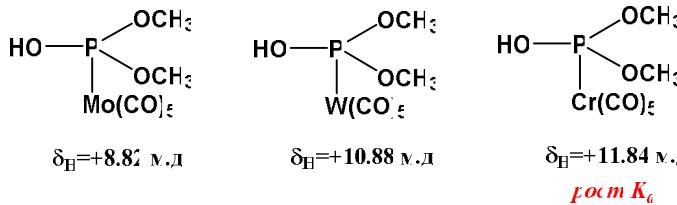
Казанский федеральный университет, Химический институт им. А.М. Бутлерова,
Казань, Россия
anezka_93@mail.ru

Классическими методами синтеза фосфорорганических соединений с фрагментом C-P(=O) является использование галогенпроизводных фосфора, таких как POCl_3 , RPCl_2 или R_2POCl .

Секция 1

В последнее время появилось значительное количество работ, посвященных образованию связи Р-С с помощью кросс-сочетания алkenов или алкинов и гидрофос-форильных соединений $R_2P(O)H$, где ключевой стадией является окислительное внедрение металла в связь Р-Н. Тем не менее, можно отметить, что использование металлокомплекса для стабилизации гидроксиформы гидрофосфорильного соединения и участия последней в электрофильном варианте реакции Пудовика недооценивается.

Мы изучили взаимодействие диметилфосфита и гексакарбонилметалла, процессы проводили в реакционной смеси, состоящей из эквимолярных количеств комплекса $M(CO)_6$ ($M = Cr, Mo, W$) и диметилфосфита, растворенных в дейтериобензоле- d_6 . Одним из продуктов изученного взаимодействия являются $\sigma^4\lambda^4$ - (диметилфосфит)пентакарбонилметаллы (I), в которых координация диметилфосфита с металлоцентром реализуется за счет НЭП атома фосфора. Продукты представляют собой фосфаметаллорганические соединения, содержащие в координационной сфере гидрокситаутомерную форму диметилфосфористой кислоты. Кислотность OH-группы координированного через атом фосфора диметилфосфита зависит от металла.



увеличение «свояности» электрофильного фосфорилирования олефина

Таким образом, экспериментальное и теоретическое исследование $\sigma^4\lambda^5$ - (диметилфосфит)пентакарбонилметаллов позволяет говорить о значительном электрофильном характере этих соединений и, следовательно, возможности применения этих соединений в качестве интермедиатов электрофильного варианта реакции Пудовика. Мы провели попытку осуществления катализируемого комплексами $Cr(CO)_6$ и $Mo(CO)_6$ присоединения диметилфосфита к 1,2-дихлорэтилену. Присоединение диметилфосфита к 1,2-дихлорэтилену, приводящее к образованию О,О-диметил(1,2-дихлорэтил)fosфоната, происходило в присутствии обоих комплексов, однако реакция, катализируемая $Cr(CO)_6$, протекала с полной конверсией диметилфосфита и 75% выходом фосфоната, а катализ $Mo(CO)_6$ в аналогичных условиях давал лишь следовые количества продукта присоединения.

π, n -КОМПЛЕКСЫ ТИОКСОДИЕНОВ С МЕТАЛЛАМИ ПОДГРУППЫ ХРОМА, СТАБИЛИЗИРОВАННЫЕ ПОЛИДЕНТАТНЫМИ ЛИГАНДАМИ, И ИХ ГИДРОФОСФОРИРОВАНИЕ

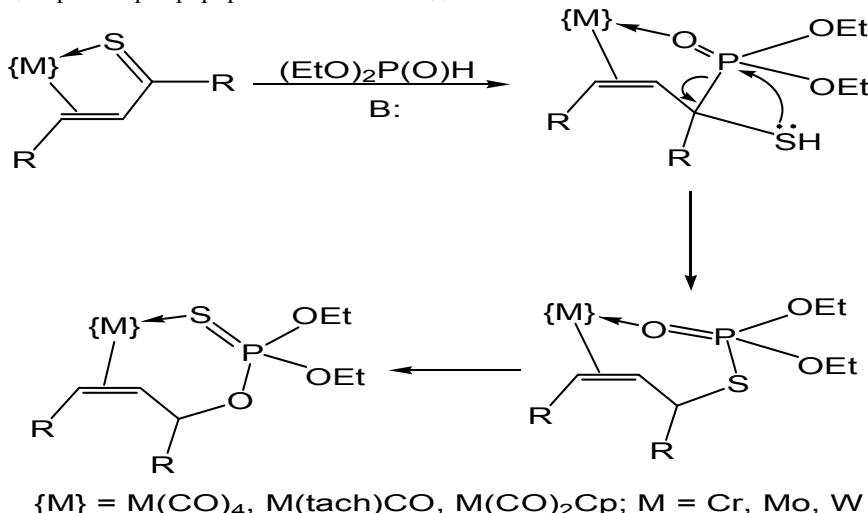
Плотникова А.В., Васильев А.В., Мирзаянов И.И., Колпакова Е.В.,
Курамшин А.И., Черкасов Р.А.

*Химический институт им. А.М. Бутлерова КФУ, Казань
anezka_93@mail.ru*

Получены новые 1-тио-1,3-диеновые комплексы хрома(0), молибдена(0) и вольфрама(0), в которых реализуется бидентатный способ координации α -ентионового лиганда с металлоцентром через π -систему двойной связи и НЭП серы гетеродиена. Неэмпирическими методами расчета оценены геометрические, электронные и энергетические параметры координированного 1-тио-1,3-диена, установлены факторы, определяющие способ координации. Гидрофосфорилирование полученных

Секция 1

металлоорганических соединений в малополярных растворителях протекает по тиокарбонильной группе координированного гетеродиена; образующиеся при этом металлоорганические α -меркаптофосфонаты могут последовательно подвергаться внутрикоординационным меркаптофосфонат-тиолфосфатной и тиолфосфат-тионфосфатной перегруппировкам, протекающим с сохранением взаимодействия между металлоцентром и фосфороганическими соединениями.



В докладе сообщается о синтезе орто-фенантролинтетракарбонилметаллов(0) и исследовании их реакций с 1,3-дифенил-2-пропен-1-тионом. В тиоксодиеновых комплексах, стабилизированных циклопентадиенильными и триазациклогексановыми лигандами, наблюдается инициированное координацией смещение в область сильных полей, для фенантролиновых комплексов происходит слабопольное смещение сигналов $CH=CH$ на 1,5 м.д., которое может быть объяснено значительным дезэкранированием олефинового фрагмента тиохалкона, вызванным присутствием в координационной сфере переходного металла фенантролинового лиганда.

В сильнополярных растворителях все полученные соединения реагируют с dialkylphosphites по реакции Пудовика.

НЕКОТОРЫЕ ЭМПИРИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ИЗМЕНЕНИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ СВОЙСТВ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ГЕКСАНОЛА ПОД ВЛИЯНИЕМ ЭЛЕКТРОМАГНИТНОГО ПОЛЯ

Чиркова В.Ю., Стась И.Е.

Алтайский государственный университет, Барнаул, Россия

varvara.chirkova@gmail.com

Резистентность сетки водородных связей воды внешним возмущениям структуры, таким как внешнее электрическое или магнитное поле, может являться ключевым моментом особенностей физико-химических свойств воды, приводящих к аномалиям термодинамических характеристик водных растворов. Благодаря дифильности молекул, спирты являются типичными ПАВ, поверхностная активность которых определяется силой взаимодействия полярных гидроксильных групп с молекулами растворителя. Реорганизация тем или иным способом структуры растворителя изменяет степень

Секция 1

взаимодействия молекул растворенного вещества и растворителя, что должно приводить к изменению растворимости вещества и его поверхностной активности.

В качестве объекта исследования были выбраны водные растворы гексанола-1. Проведенные исследования показали, что воздействие ЭМП с варьируемой частотой в диапазоне 130-175 МГц приводит к увеличению поверхностного натяжения воды σ (табл.1), в максимальной степени выраженное для частоты ЭМП, равной 170 МГц (6,4%). Для $C=0,01$ М растворов гексанола наблюдалось как снижение, так и увеличение поверхностного натяжения в зависимости от частоты электромагнитного воздействия. Максимальное уменьшение σ наблюдалось для частоты 175 МГц (1,9%), а максимальное увеличение – для частоты 130 МГц (3,5%). Поскольку адсорбция гексанола на поверхности воды происходит на фоне ее возросшего σ , то судить о возрастании поверхностной активности спирта можно по разности $\sigma_{\text{H}_2\text{O}} - \sigma_{\text{p-pa}}$, которая для частоты 175 МГц возрастает по сравнению с контрольным образцом на 16,5%.

Таблица 1.

Поверхностное натяжение воды и 0,01 М растворов гексанола-1 в зависимости от частоты ЭМ поля ($t_{\text{обл}}=30$ мин, $V=25$ мл)

f , МГц	0	130	145	150	155	165	170	175
$\sigma_{\text{H}_2\text{O}}, \text{мДж/м}^2$	72,75	74,73	75,08	72,82	73,55	75,73	77,41	75,83
$\sigma_{\text{p-pa}}, \text{мДж/м}^2$	48,63	50,33	48,82	48,95	48,22	48,58	48,95	47,74
$\square_{\text{H}_2\text{O}-\sigma_{\text{p-pa}}}, \text{мДж/м}^2$	24,12	24,40	26,26	23,87	25,33	27,15	28,46	28,09

Также было установлено, что снижение объема воды, подвергающейся полевому воздействию, не изменяет его эффективности, в то время как для раствора спирта данный параметр является весьма значимым. Уменьшение объема раствора в 5 раз приводит к более выраженному снижению его поверхностного натяжения (табл.2)

Таблица 2.

Изменение поверхностного натяжения растворов гексилового спирта в зависимости от объема раствора, подвергшегося облучению ($f=175$ МГц, $t_{\text{обл}}=30$ минут, $C=0,01\text{M}$, $t=25^{\circ}\text{C}$)

V , мл	5 мл	10 мл	15 мл	20 мл	25 мл
$\Delta\sigma$, %	7 %	5 %	3,4 %	2,6 %	1,9 %

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ/ПЛАВЛЕНИЯ НЕФТЯНОГО ПАРАФИНА В СИСТЕМАХ НА ОСНОВЕ *n*-УНДЕКАНА

Иванова И.К.¹, Корякина В.В.², Семенов М.Е.²

¹ФГАОУ ВПО Северо-Восточный федеральный университет им. М.К. Аммосова, Якутск, Россия

²ФГБУН Институт проблем нефти и газа СО РАН, Якутск, Россия

iva-izabella@yandex.ru

Методом дифференциальной сканирующей калориметрии исследованы фазовые переходы 10% мас. растворов нефтяных парафинов марки В₂ в алифатических и композиционных углеводородных растворителях. Выбор нефтяного парафина обусловлен тем, что он является высокоочищенным, не содержит воды и механических примесей, которые могут искажить экспериментальные результаты. В качестве алифатического растворителя был использован *n*-ундекан, а бинарные и тройные смеси на его основе представляли собой композиции с циклогексаном и *n*-кисилолом. Результаты представлены в таблице.

Секция 1

Таблица.

Степень кристалличности, температуры и энталпии фазовых переходов 10% растворов нефтяного парафина в *n*-ундекане, газовом конденсате и в композициях на их основе

Система	Кристаллизация			Плавление		СК, %
	Т _{нач.кр.} , °C	Т _{кр.} , °C	ΔH _{кр.} , Дж/г	Т _{пл.} , °C	ΔH _{пл.} , Дж/г	
90% <i>n</i> -C ₁₁	24,3	23,9	21,0	8,1	14,5	7,3
45% <i>n</i> -C ₁₁ + 45% <i>n</i> -кисилол	22,5	22,0	24,9	7,1	13,6	6,8
45% <i>n</i> -C ₁₁ + 45% циклогексан	24,9	24,0	20,7	7,1	12,1	6,1
30% <i>n</i> -C ₁₁ + 30% <i>n</i> -кисилол + 30% циклогексан	27,1	26,6	23,6	9,8	12,3	6,15

Видно, что в *n*-C₁₁ температура начала кристаллизации нефтяного парафина составляет 24,3°C, а добавление *n*-кисилола приводит к снижению температуры до 22,5°C. Кроме этого, наибольшая доля кристаллической фазы - 7,3% в осадке парафина из *n*-C₁₁, а в смеси с *n*-кисилолом происходит снижение СК осадка парафина до 6,8%. Наличие циклоалкана в составе растворителей повышает температуру начала кристаллизации парафина до 27,1°C в тройной системе, но понижает СК его осадка, по сравнению с алифатическими и алифатико-ароматическими растворителями, до 6,1% в алифатико-нафтеновом и 6,15% в тройном композите. Изучение температур плавления нефтяных парафинов из этих растворителей, показало, что по сравнению с алифатическими, парафины в алифатико-ароматических и алифатико-нафтеновых растворителях обладают пониженными температурами плавления, что согласуется с их СК, которая уменьшается за счет внедрения ароматических и нафтеновых компонентов между молекулами парафина и нарушением порядка их кристаллической решетки. Но, парафин в тройной алифатико-нафтеново-ароматической системе имеет самую высокую температуру плавления – 9,8°C, хотя его СК – 6,15% близка по своему значению к СК парафина из алифатико-нафтеновой системы.

УФ-СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСОВ АРОМАТИЧЕСКИХ АМИНОКИСЛОТ С НИКОТИНОВОЙ КИСЛОТОЙ И УРАЦИЛОМ

Егоркина В.С.¹, Баделин В.Г.², Тюнина Е.Ю.²

¹Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

²Институт химии растворов им.Г.А.Крестова Российской академии наук, Иваново, Россия
valentine-egorkina@mail.ru

Как известно, биологическая активность лекарственных веществ в большой степени зависит от способности образовывать комплексы с белками плазмы крови, в том числе с альбумином, в состав которого, наряду с различными аминокислотными остатками, входят и ароматические аминокислоты: триптофан, фенилаланин. В центре внимания работы – спектроскопическое исследование процесса образования комплексов триптофана и фенилаланина с никотиновой кислотой и урацилом, выбранных в качестве моделей лекарственных средств. Актуальность проблеме взаимодействия указанных реагентов придает использование растворов с физиологическим значением pH 7.35.

Секция 1

В интервале длин волн от 200 до 400 нм на спектрофотометре Specord M-40 при комнатной температуре ($T=296.15$ К) в кварцевых кюветах с длиной оптического пути 0.1 см относительно воды были измерены электронные спектры поглощения: исходных компонентов Trp и Phe в водных растворах с показателем pH 7.3; лигандов NA и Ur в водных растворах с показателем pH 7.3; комплекса аминокислота-лиганд в водных растворах с показателем pH 7.3. Для определения состава образующихся комплексов был использован метод молярных отношений (метод насыщения) при постоянной концентрации Trp и Phe ($c=2.5 \cdot 10^{-4}$ моль/л) и варьируемой концентрации лиганда: для NA $c=2.5 \cdot 10^{-4}$ - $1.6 \cdot 10^{-2}$ моль/л, для Ur $c=2.5 \cdot 10^{-4}$ - $1.0 \cdot 10^{-2}$ моль/л. Вычислена оптическая плотность максимума полосы поглощения комплекса в каждом из растворов, учитывая поглощение исходных компонентов: $\Delta A = |A_{\text{эксп}} - (A_{\text{NA(Ur)}} + A_{\text{Phe(Trp)}})|$, где $A_{\text{эксп}}$ – экспериментальное значение оптической плотности смеси при длине волны в максимуме полосы поглощения комплекса; $A_{\text{NA(Ur)}}$ – значение оптической плотности NA ($\lambda=261$ нм) или Ur ($\lambda=258$ нм); $A_{\text{Phe(Trp)}}$ – значение оптической плотности аминокислот (Phe или Trp) при $\lambda=261$ нм или $\lambda=258$ нм. На основе полученных экспериментальных данных (ΔA) с использованием компьютерной программы FTMT [1] рассчитаны константы устойчивости образующихся комплексов и их стехиометрия. Стехиометрическая модель 1:2 аминокислота – лиганд подтверждается соответствием рассчитанных кривых и измеренных точек. Показано, что устойчивость комплексов, образующихся при взаимодействии аминокислот (Phe, Trp) с лигандами (NA, Ur), прежде всего, зависит от строения последних, при этом образуемые молекулярные комплексы имеют константы связывания средней силы. Взаимодействие Phe или Trp с Ur приводит к образованию более устойчивых комплексов, чем с NA. Образование более стабильного комплекса Ur с Trp может быть связано с взаимодействием электронодонорной индольной системы аминокислоты с пиридиновым кольцом нуклеинового основания посредством π - π -перекрывания с частичным переносом заряда.

1. В.А. Бородин, В.П. Васильев, Е.В. Козловский. В сб.: *Математические задачи химической термодинамики*. Новосибирск: Наука, 1985. С. 219-226.

МОЛЕКУЛЯРНЫЙ ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКИЙ ПОТЕНЦИАЛ КАК ДЕСКРИПТОР РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ АРИЛСУЛЬФОНИЛГАЛОГЕНИДОВ

Морарь А.И.¹, Крылов Е.Н.¹, Вирзум Л.В.²

¹ Ивановский государственный университет, Иваново, Россия, enk2000S@yandex.ru

² Ивановская государственная сельскохозяйственная академия им. Д.К.Беляева

Для S_N -реакций замещения в арилсульфонилгалогенидах ($XArSO_2Y$, Y = F, Cl, Br) проблема заключается в соотношении между S_N1 , S_N2 и S_AN механизмами в зависимости от типа среды, заместителя X и нуклеофильности Y. Для модельной S_N -реакции гидролиза замещенных тиофенсульфонилгалогенидов ($XTySO_2Y$, Y = Cl, Br) среде водного MeCOMe (95 об.%) и аналогичная ей реакций гидролиза замещенных бензолсульфонилгалогенидов $XPhSO_2Y$, Y = F, Cl) – получена антибатная зависимость между константами скоростей и молекулярным электростатическим потенциалом на реакционном центре (МЭП). ТСХ с акцепторными заместителями образуют свою реакционную серию с положительным трендом зависимости lgK_{hydr} vs V_{esp} $lgK_{\text{hydr}} = (-4062.3 \pm 55.9) - (68.81 \pm 0.95)*V_{\text{esp}}(S)$, R = 0.9998, SD = 0.013, N = 4, P = $1.9 \cdot 10^{-4}$, что указывает на нестабильный механизм с изменением соотношения между степенью образования связи S-Nu и разрыва связи S-X со сдвигом переходного состояния по перпендикулярной координате в соответствии с диаграммой О`Феррала – Дженкса в сторону механизма S_AN , поскольку акцепторы стабилизируют структуры, близкие по строению к тетраэдрическому интермедиату этого механизма.

Секция 1

Для $TySO_2Br$ наблюдается симбатная зависимость между lgK_{hydr} и V_{esp} $lgK_{hydr} = (3216 \pm 534) + (54.52 \pm 9.06)*V_{esp}(S)$, $R = 0.961$, $SD = 0.282$, $N = 5$, $P = 0.009$, что свидетельствует об изменении соотношения между скоростями нуклеофильной атаки и анионодного отрыва, поскольку хлорид-анион – плохая уходящая группа. Поэтому при $X = Cl$ стадией, лимитирующей скорость, является анионодный отрыв, а для $X = Br$ – нуклеофильная атака. $XPhSO_2F$ при гидролизе в водном диоксане образуют свою реакционную серию с положительным трендом зависимости между V_{esp} и lgK_{hydr} $lgK_{hydr} = (4821.9 \pm 278.6) + (81.75 \pm 4.72)*V_{esp}$, $R = 0.9967$, $SD = 0.126$, $N = 4$, $P = 0.0033$, что согласуется с влиянием вида уходящей группы на положение переходного состояния на координате реакции и свидетельствует о сохранении механизма реакции при изменении заместителей от донорных до акцепторных. Поскольку F^- – плохая уходящая группа, ей требуется поддержка отрицательным МЭП. Молекула воды – является жестким нуклеофилом, а уходящая группа – жестким нуклеофугом, что точки зрения реакционной способности является выигрышным – жесткие реагенты быстрее вытесняют жесткие уходящие группы. В связи с этим уменьшение отрицательного значения МЭП облегчает нуклеофильную атаку молекулы воды, мало воздействуя на скорость отрыва уходящей группы, которая отрывается при электрофильном катализе (водородной связью) второй молекулой воды, которая как жесткий реагент хорошо связывает фторид-анион.

Таким образом, количественная теория ЖМКО на основе концептуальной теории функционала плотности адекватно отражает изменения механизма сольволиза ароматических сульфонилгалогенидов и позволяет выяснить детали изменения структуры переходных состояний при реализации механизмов, отличных от чистого S_N2 механизма, а сам молекулярный электростатический потенциал представляется весьма чувствительным к изменениям структуры арилсульфонилгалогенидов дескриптором реакционной способности, несмотря на его статический характер.

ВЛИЯНИЕ ВОДНО-ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ НА УСТОЙЧИВОСТЬ ГЛИЦИНАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ *d*-МЕТАЛЛОВ

Исаева В.А., Шарнин В.А.

Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия
kvol1969@gmail.com

Потенциометрическим методом при $T=298K$ определены константы устойчивости глицинатов никеля(II) и серебра(I) в водных растворах этанола, изопропанола ($\mu=0.1((NaClO_4))$), ацетона и диметилсульфоксида ($\mu=0.1((NaClO_4))$) и сопоставлены с данными об устойчивости глицинатов меди(II) [1, 2]. Установлено, что увеличение концентрации органического компонента в растворе способствует упрочнению глицинатных комплексов. Вариация состава водно-органического растворителя приводит к различному изменению константы устойчивости комплексных частиц. Наибольший рост $K_{уст.}$ глицинатов серебра(I), никеля(II) и меди(II) с повышением концентрации органического сорасторовителя наблюдается в водно-ацетоновых смесях, наименьший – в водно-диметилсульфоксидных. При этом замена иона-комплексообразователя практически не влияет на ход зависимости $lgK_{уст.}=f(X_{орг.комп.})$: в каждом из водно-органических растворителей (вода-этанол, вода-изопропанол, вода-ацетон, диметилсульфоксид) прирост $lgK_{уст.}$ моноглицинатов Ag^+ , Ni^{2+} и Cu^{2+} составляет приблизительно равную величину.

Изменение устойчивости комплексных соединений связано с пересольватацией реагентов и продуктов реакции в водно-органических растворителях. Литературные данные [3, 4] показывают, что зависимости энергии Гиббса переноса ионов Ag^+ , Cu^{2+} и Ni^{2+} из воды в смешанные растворители заметно отличаются друг от друга. Сходное изменение устойчивости комплексов $[AgGly]$, $[CuGly]^+$ и $[NiGly]^+$ при существенном различии в пересольватации ионов металлов показывает, что повышение устойчивости этих

Секция 1

комплексов в водно-органических средах определяется в основном ослаблением сольватации глицинат-иона. Значения энергии Гиббса переноса глицинат-иона из воды в водные растворы изопропанола и этанола превышают 15 кДж/моль [5], диметилсульфоксида (наши данные) – равны 26.8 кДж/моль (при $X_{\text{орг.комп.}}=0.4$ мол.д.). Величина $\Delta_f G^\circ(\text{Gly}^-)$ в каждом случае превышает разницу в значениях энергии Гиббса пересольватации комплексной частицы и иона металла в водно-органических растворителях и определяет отрицательное значение $\Delta_f G^\circ$ реакции комплексообразования. Таким образом, повышение устойчивости глицинатных комплексов Ag^+ , Ni^{2+} и Cu^{2+} связано в основном с изменением сольватного состояния лиганда в смешанных растворителях, вклад от пересольватации иона металла и образующегося комплекса менее значим и не является определяющим.

Работа выполнена в НИИ Термодинамики и кинетики химических процессов Ивановского государственного химико-технологического университета в рамках госзадания Министерства образования и науки РФ.

1. Фадеев Ю.Ю., Шарнин В.А., Шорманов В.А.// Журн.неорг.химии. 1997. Т.42. №7. С.1220-1223.
2. Fan J.// Talanta. 1995. V. 42. № 3. P. 317-321.
3. Kalidas C., Hefter G., Markus Y.// Chemical Reviews. 2000. V. 100. № 3. P. 819-852.
4. Невский А.В., Шорманов В.А., Крестов Г.А.// Коорд.химия. 1983. Т. 9. № 3. С. 391-395.
5. Dey B.P., Lahiri S.C.// Indian J. Chem. 1986. V. 25A. № 2. P. 136-140.

СМЕШАННОЛИГАНДНОЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ ИМИНОДИАЦЕТАТОВ ЦИНКА И КОБАЛЬТА(II) С ГИСТИДИНОМ В ВОДНОМ РАСТВОРЕ

Алексеева Е.С., Симагина Т.А., Базанова М.А., Пырэу Д.Ф.

Ивановский государственный университет, Иваново, Россия

pyreu@mail.ru

Комплексоны широко используются в различных медико-биологических целях, в частности, для удаления токсического избытка катиона металла из организма человека. При этом образуются достаточно устойчивые смешанные комплексы комплексонатов металлов с биомолекулами. Иммобилизация комплексонатов (Ida, Nta) металлов используется при разделении белковых молекул в процессе аффинной хроматографии (Immobilized Metal-ion Affinity Chromatography, IMAC). Выявление способов координации комплексона и белковой молекулы в составе образующихся при этом смешанных комплексов является актуальной задачей. Поскольку иминодиуксусная кислота (Ida) чаще всего используется при иммобилизации на полимерной матрице, то изучение систем M^{2+} - Ida²⁻ - аминокислота, дипептид в водном растворе с целью определения дентатности и типов координации лигандов в смешанных комплексах представляет определенный интерес.

В ходе работы была проведена серия pH-потенциометрических титрований растворов (MIda + HHis·HCl) (M = Zn, Co) раствором NaOH при 25°C и ионной силе 0,5 (KNO₃) при соотношении MIda : His = 1:1 и 1:2. ЭДС цепи с переносом, включающей стеклянный и хлорсеребряный электроды, измеряли компенсационным методом. Обработку экспериментальных данных pH-метрических измерений проводили по программе PHMETR [1], основанной на минимизации функции правдоподобия $F = \Sigma(p_{\text{c}}\text{H}_{\text{эксп.}} - p_{\text{c}}\text{H}_{\text{расч.}})^2$, где $p_{\text{c}}\text{H} = -\lg[\text{H}^+]$ - экспериментальные и рассчитанные по модели величины соответственно. Согласие между рассчитанной кривой и экспериментом достигалось только при учете образования наряду с комплексом MIdaHis⁻ смешанных комплексов составов MIdaHHis и MIdaHisH₁²⁻. Измерения тепловых эффектов проводили на ампульном калориметре

Секция 1

смешения с изотермической оболочкой и термисторным датчиком температуры. Обработку калориметрических данных проводили по программе HEAT [1].

Для системы Co – Ida – His была снята серия электронных спектров поглощения растворов в зависимости от pH. Измерение оптической плотности проводили на спектрофотометре КФК-3. Раствором сравнения служил 0,5 М раствор KNO₃. Для системы Zn – Ida - His были сняты спектры ЯМР на ядрах ¹H и ¹³C. Спектры ЯМР регистрировали на приборе Bruker AVANCE III – 500. В качестве внешнего стандарта использовали циклогексан.

Сопоставление данных термодинамики и спектральных методов позволило предложить наиболее вероятный тип координации аминокислотного остатка в смешанных комплексах.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России (в рамках базовой части госзадания, проект № 526)

1. В.А. Бородин, В.П. Васильев, Е.В. Козловский. Математические задачи химической термодинамики. Новосибирск: Наука, 1985.

МОЛЕКУЛЯРНЫЕ АССОЦИАТЫ МЕТАЛЛОФТАЛОЦИАНИНОВ В ВОДЕ

Филиппова А.А., Знойко С.А., Ващурин А.С.

*Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия
anna.filippova96@gmail.com*

При получении жидкофазных материалов на основе металлофталоцианинов особое внимание уделяется самоструктурированию в растворах, где они способны формировать ассоциаты Н-, Т- и Й-типа за счет универсальных и специфических взаимодействий.

Целью настоящей работы стало установление основных закономерностей формирования упорядоченных структур в водных растворах сульфопроизводных фталоцианинов кобальта в присутствии креатинина.

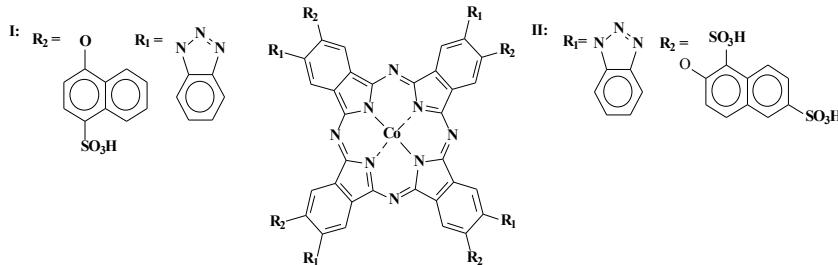


Рис.1 Объекты исследования.

С помощью электронной абсорбционной спектроскопии и ¹H ЯМР спектроскопии нами установлено, что в водных растворах исследуемые макроциклы в основном формируют плоские и линейные Н-агрегаты, которые образуются за счет перекрывания π-электронных систем макромолекул. Вода, в данном случае, выступает универсально сольватирующим фталоцианин растворителем. Молекула креатинина имеет два неравнозначных координационных центра, что позволяет регулировать структуру формирующегося ассоциата. За счет миграции протона в растворе молекула креатинина может существовать в виде смеси трех таутомерных форм.

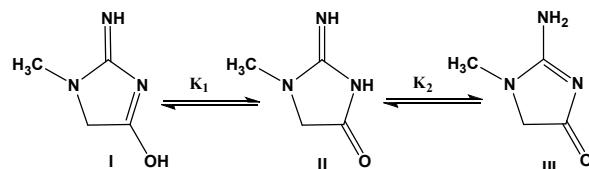


Рис.2 Таутомерные формы креатинина (I-III).

Секция 1

При добавлении в растворы фталоцианинов креатинина наблюдается смещение ассоциативного равновесия в сторону мономерных форм, что обусловлено координационным взаимодействием лиганд – металлокомплекс. Лицанд способствует перераспределению π -электронной плотности в макроцикле. Кроме того, диссоциации димера способствует и геометрический фактор, т.к. происходит удаление двух макроциклов друг от друга за счет наличия равновесия мономер-аксиальный комплекс.

При накоплении в системе мономерных форм макроцикла происходит координация аксиального комплекса с формированием димеров сэндвичевого типа, устойчивость которых выше по сравнению с Т-ассоциатами. Таким образом, координационное взаимодействие металлофталоцианинов с креатинином может быть использовано при проведении направленного синтез супрамолекулярной системы.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента РФ для государственной поддержки молодых российских ученых – кандидатов наук (МК-2776.2015.3)

ДОНОРНО-АКЦЕПТОРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ НА ОСНОВЕ (ОКТАКИС3,5-ДИ-ТРЕТ-БУТИЛФЕНОКСИ)ФТАЛОЦИАНИНАТО КОБАЛЬТА(II) ДЛЯ ФОТОАКТИВНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Бичан Н.Г., Овченкова Е.Н., Кудрякова Н.О.

Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук, Иваново, Россия
bng@isc-ras.ru

Перспективным классом соединений для сенсибилизированных красителями солнечных ячеек [*dye sensitized solar cells (DSSC)*] являются порфирины, фталоцианины и их комплексы [1, 2]. В данной работе изучены реакции (октакис3,5-ди-*трет*-бутилфенокси)фталоцианината) кобальта(II) $\text{CoPc}(3,5\text{-di-}^t\text{BuPhO})_8$ с пиридином и с 5 '-(пиридин-2-ил) -1 '- (пиридин-3-ил-метил) пирролидино- [3 ', 4': 1,9][60] фуллереном Py_3F . Реакция (1) $\text{CoPc}(3,5\text{-di-}^t\text{BuPhO})_8$ с пиридином изучена спектрофотометрическим методом молярных отношений в среде толуола при 298 К, при постоянной концентрации комплекса кобальта ($0.48 \cdot 10^{-5}$ моль/л) и различными концентрациями пиридина ($2.98 \cdot 10^{-5}$ – 0.5 моль/л). Константа равновесия реакции (1) равна $3.42 \pm 0.47 \times 10^3$ моль/л.

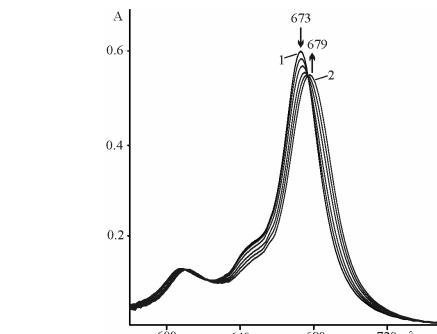
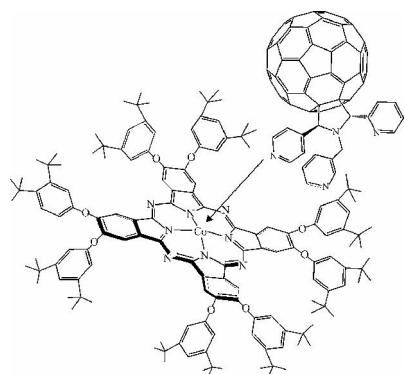
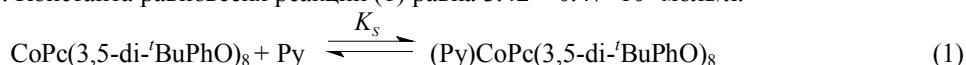
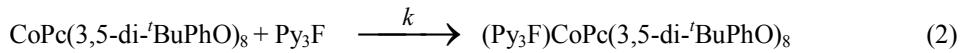


Рис. 1. Изменение ЭСП $\text{CoPc}(3,5\text{-di-}^t\text{BuPhO})_8$ в толуоле с добавкой $\text{C}_{\text{Py}_3\text{F}} = 1.38 \cdot 10^{-4}$ М

При взаимодействии $\text{CoPc}(3,5\text{-di-}^t\text{BuPhO})_8$ с Py_3F установлено прохождение реакции во времени, заканчивающееся образованием донорно-акцепторных диад. Кинетика реакций изучена для комплекса кобальта в толуоле при постоянной $\text{C}_{\text{CoPc}(3,5\text{-di-}^t\text{BuPhO})_8}$, равной 5.98×10^{-5} моль/л, в диапазоне $\text{C}_{\text{Py}_3\text{F}}$ от 6.9×10^{-6} до 2.35×10^{-4} моль/л, при 298 К. ЭСП продукта

Секция 1

реакции (2) практически повторяет спектр исходного соединения $\text{CoPc}(3,5\text{-di-}^t\text{BuPhO})_8$, во времени наблюдается характерное батохромное смещение максимума Q-полосы от 673 до 679 нм (Рис. 1).



Проведено модифицирование поверхности титанового электрода с естественной оксидной пленкой, синтезированными соединениями и исследована фотоактивность пленок супрамолекулярных систем на основе (октакис3,5-ди-*трет*-бутилфенокси)фталоцианината) кобальта(II) в короткозамкнутой цепи $\text{Ti}|\text{пленка}|0.5 \text{ M Na}_2\text{SO}_4|\text{Pt}$. Установлено, что полученная пленка на основе супрамолекулярных систем фоточувствительна, причем увеличение концентрации Со приводит к увеличению фото-э.д.с. \sim в 6 раз, а плотности тока короткого замыкания \sim в 2 раза. Эффективность преобразования энергии падающего фотона в ток (IPCE) находятся в пределах 0.12-0.26 % $\lambda=365$ нм, что превышает величину IPCE для ячеек с титановым анодом с естественной оксидной пленкой.

1. A. Yella, H.W. Lee, H.N. Tsao, C. Yi, A.K. Chandiran, M.K. Nazeeruddin, E.W.G. Diau, C.Y. Yeh, S.M. Zakeeruddin, M. Grätzel. *Science*, 2011, **334**, 629–634.
2. J. P. Harney, T. Dransfield, J. Rochford. *Tetrahedron Letters*, 2012, **53**, 4700–4703.

КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ ЦИКЛОДЕКСТРИНОВ С ПРОИЗВОДНЫМИ 1,2,4-ТИАДИАЗОЛА

Брусникина М.А.¹, Чибунова Е.С.¹, Силюков О.И.¹, Числов М.В.¹,
Прошин А.Н.², Терехова И.В.¹

¹Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново, Россия

²Институт физиологически активных веществ РАН, Черноголовка, Россия

ivt@isc-ras.ru

Болезнь Альцгеймера является распространенной формой нейродегенеративного заболевания. С ее развитием происходит потеря долговременной памяти, возникают нарушения речи и когнитивных функций, качество жизни человека значительно ухудшается. Как было установлено, протекание этого заболевания сопровождается снижением активности холинергических нейронов. Поэтому, нейронотерапия, которая направлена на предотвращение процессов гибели нейронных клеток, относится к перспективным направлениям предупреждения болезни Альцгеймера. В этом отношении, производные 1,2,4-тиадиазола зарекомендовали себя как препараты, способные приостановить протекание нейродегенеративных заболеваний. Важно, чтобы лекарственные средства не только проявляли терапевтическую активность, но и имели бы хорошие фармацевтические свойства (растворимость, проницаемость и биодоступность). Улучшение свойств биологически активных веществ может быть успешно достигнуто в результате инклюзионного комплексообразования с циклодекстринами. В связи этим, цель работы состояла в выявлении способности циклодекстринов к комплексообразованию с синтезированными производными 1,2,4-тиадиазола.

Комплексообразование ряда производных 1,2,4-тиадиазола с различными природными и модифицированными циклодекстринами было исследовано в буферных растворах (pH 1.2 и 7.4) методами калориметрии титрования и УФ-спектроскопии. Стхиометрия комплексов была определена методом изомолярных серий. Рассчитанные на основе полученных экспериментальных данных термодинамические параметры комплексообразования анализируются с точки зрения влияния строения реагентов и свойств среды на процессы образования молекулярных комплексов.

Авторы признательны Российскому научному фонду за оказанную финансовую поддержку (проект №15-13-10017).

Секция 1

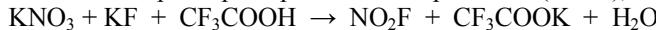
РЕАКЦИИ ЭЛЕКТРОФИЛЬНОГО АРОМАТИЧЕСКОГО ЗАМЕЩЕНИЯ В СИНТЕЗЕ ПРЕКУРСОРОВ ФАРМАЦЕВТИЧЕСКИХ ПРЕПАРАТОВ

Цветкова Д.В.¹, Вирзум Л.В.², Крылов Е.Н.¹

¹ ФГБОУ ВПО «Ивановский государственный университет», enk2000S@yandex.ru

² ФГБОУ ВПО «Ивановская государственная сельскохозяйственная академия им. Д.К.Беляева»

Реакции электрофильного ароматического замещения (S_E2Ar) представляют одну из важнейших групп органических реакций. Поиск новых реагентов и реакционных сред производится с целью расширения возможностей этих методов синтеза и предотвращения загрязнений окружающей среды путем создания замкнутых производственных циклов на основе растворителей, не содержащих хлора и способных к эффективной рециркуляции путем отгона и возвращения в производственный цикл в соответствие с принципами «зеленой химии». К растворителям, способным активно ускорять S_E2Ar -реакции, относится CF_3COOH , при нитровании ксилолов в среде которой образуются изомерные Me_2NO_2Ph , восстановлением которой синтезируют ксилидины, используемые в производстве фармацевтических препаратов (витамина B_2 и мефенамовой кислоты). Одновременный синтез обоих изомеров путем нитрования о – ксилола представляется синтетически выгодным. Смесь изомерных 2,6-диметил- и 2,4-диметилнитробензола разделена ректификацией (Ткип = 225 и 244°C соотв.). Аналогично может быть разделена ректификацией смесь 3-нитро-ортого-ксилола (245°C) и 4-нитро-ортого-ксилола (255°C). Использование нитратов и фторидов щелочных металлов для нитрования в среде CF_3COOH позволяет увеличить выход продуктов и селективность процесса с одновременным увеличением выхода стерически затрудненных *ортого*-изомеров, что достигается малым размером реагента нитрования (NO_2F), образующегося в процессе



Исследуемые реагенты существенно доступнее и эффективнее экзотических катализаторов – трифлатов лантанидов, используемых для аналогичных целей, и не создают сернокислотных стоков. Относительное количество 2-нитро-*мета*-ксилола может быть увеличено до 38%, что в сочетании с разделением нитро-*мета*-ксилолов методом ректификации может быть также использовано в производстве мепивакaina. Аналогичные результаты достигнуты при исследовании процессов бромированияmono- и диалкилбензолов NO_2Br в указанной среде, который в свою очередь образуется в процессе



При этом из орто-ксилола получаются одновременно 4-бром-1,2-диметилбензол (прекурсор синтеза рибофлавина) и 3-бром-1,2-диметилбензол. Все реакции проводят при относительно невысокой температуре, поскольку выход продуктов при увеличении ее падает.

Выход продуктов нитрования *ортого*- и *мета*-ксилола NO_2F в CF_3COOH

T, °C	Субстрат	Изомерный состав Me_2PhNO_2 , %		$\eta_{\text{нитр.}}, \%$
		3- NO_2 (2- NO_2 для мета-ксилола)	4- NO_2	
50	<i>Орто</i> -ксилол	49.1	50.9	32.57
60		51.8	48.2	18.78
70		47.1	52.9	30.75
50	<i>Мета</i> -ксилол	31.1	68.9	67.99
60		19.5	80.5	37.96
70		38.1	61.9	47.96

МОЛЕКУЛЯРНЫЕ АССОЦИАТЫ ТЕТРАСУЛЬФОКИСЛОТЫ ФТАЛОЦИАНИНА КОБАЛЬТА В ВОДЕ

Воронина А.А., Белова Е.В., Ващурин А.С.

Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия
voroninaaa@inbox.com

Жидкофазные системы, включающие в себя тетрасульфофталоцианин кобальта (II) (CoPc), применяются в качестве катализаторов реакций тонкого органического синтеза, антифунгицидных агентов, фотоактивных компонентов супрамолекулярных систем. Большой интерес к исследованию свойств CoPc и его структурных аналогов обусловлен амфи菲尔ностью этого соединения. В водных растворах взаимодействие CoPc со средой осуществляется за счет универсальной сольватации периферии макромолекулы и слабого координационного взаимодействия на центральном катионе металла. Это явление совместно с возможностью π -стэкинга позволяет CoPc формировать молекулярные ассоциаты H-, T- и J-типа.

В настоящей работе установлены закономерности образования димеров тетрасульфофталоцианина кобальта в воде и N,N-диметилформамиде (ДМФА).

На рисунке представлены электронные спектры поглощения (ЭСП) CoPc в воде и ДМФА. Из данных ЭСП следует, что в водном растворе CoPc сильно агрегирован. Наблюдается

гипсохромный сдвиг и уменьшение интенсивности поглощения Q -полосы, появление полосы поглощения ассоциата в области 630 нм. Следует отметить, что в ЭСП не наблюдается релаксационных эффектов, связанных с образование кислородных аддуктов, что позволяет предположить формирование H-агрегатов. При разбавлении растворов CoPc в ЭСП на всех длинах волн соблюдается закон Ламберта-Бугера-Бера, что характерно для одной хромофорной системы. В случае водного раствора, наиболее вероятно, это димер (630 нм) и мономер, в случае

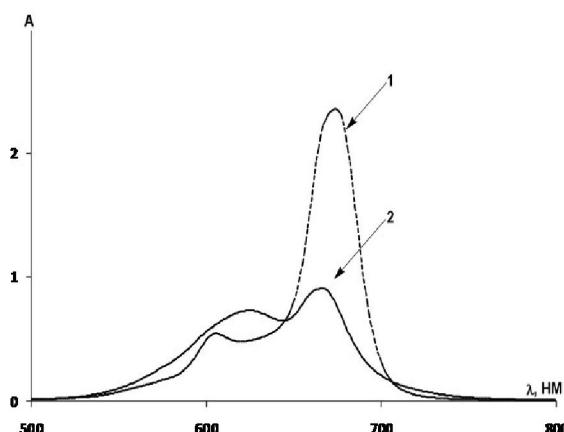


Рис. 1 ЭСП CoPc в ДМФА (1) (3.7×10^{-5} M) и воде (2) (3.2×10^{-5} M).

ДМФА – молекулярный комплекс. Очевидно, что в водном растворе CoPc кроме димеров присутствуют ассоциаты и более высокого порядка, но учитывая данные ЭСП, их количество значительно меньше димеров.

Для формирования пространственной жидкокристаллической системы к растворам CoPc добавляли 1,4-диазабицикло[2.2.2]октан (DABCO). Введение DABCO в систему приводит к усилению ассоциации и изменению типа димеров. В случае водных растворов наблюдается равновесие между H-димерами и димерами с участием DABCO. В случае раствора CoPc в ДМФА в ЭСП наблюдается уменьшение интенсивности поглощения Q -полосы, ее гипсохромный сдвиг, однако, новой полосы димера не появляется. Это отражает роль DABCO как лиганда, вытесняющего растворитель из координационной сферы макроцикла. Расчет по методу Бэнта-Фрэнча показал состав комплекса CoPc·DABCO 2:3, что отражает формирование сэндвичевых димеров. При введении в водный раствор сэндвичевых димеров ДМФА наблюдается незначительный сольватохромный эффект, при этом сэндвичевые димеры остаются стабильными в смешанном растворителе.

Секция 1

Таким образом, полученные результаты показали, что специфическая сольватация является движущей силой процесса формирования жидкофазных систем для СоСс. Наличие в системе полидентатного лиганда способствует формированию стабильных фталоцианиновых структур.

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства образования и науки Российской Федерации (проект 2293).

ДОСТИЖИМЫЙ ПЕРЕГРЕВ РАСТВОРА ЭТАН-ВОДОРОД

Панков А.С.¹, Акименко Е.Н.²

¹*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт теплофизики*

Уральского отделения Российской академии наук, Екатеринбург, Россия

²*Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н.Ельцина,*

Екатеринбург, Россия

artem_pankov1987@mail.ru

Методом измерения времени жизни жидкости в метастабильном (перегретом) состоянии и методом непрерывного понижения давления исследовалась кинетика спонтанного вскипания раствора этан-водород. Жидкость перегревалась в стеклянной ячейке объемом $V \approx 88 \text{ mm}^3$. Заход в метастабильную область осуществлялся снижением давления на термостатируемую жидкость ниже давления фазового равновесия. В первом методе измерялось время ожидания вскипания жидкости после резкого сброса давления до заданного значения p . Во втором – давление понижалось со скоростью 10–100 кПа/с и фиксировалось в момент вскипания жидкости. Вскипание отождествлялось с появлением в жидкости первого жизнеспособного зародыша.

Исследуемый раствор готовился непосредственно в измерительной ячейке. Содержание водорода x в растворе определялось по давлению насыщенных паров до начала эксперимента и контролировалась в процессе измерений. Экспериментальная установка и методика проведения опытов подробно описаны в [1].

Паспортная чистота используемых для приготовления раствора этана составляла 99.80 об. %, водорода – 99.999 об. %. Температура измерялась платиновым термометром сопротивления с погрешностью $\pm 0.02 \text{ K}$, давление – пружинными манометрами и цифровым комплексом ИПДЦ с погрешностью $\pm 0.005 \text{ MPa}$. Погрешность определения времени ожидания вскипания не превышала 0.01 сек.

Времена жизни измерены при давлениях $p = 1.6, 2.0 \text{ MPa}$ и концентрации водорода в растворе $x = 0.9 \text{ моль \%}$. Измерения предельных растяжений жидкости методом непрерывного понижения давления проведены по изотермам $T = 270.0, 276.0, 280.0 \text{ K}$.

Растворение водорода в этане приводит к уменьшению времени ожидания вскипания τ и снижению температуры достижимого перегрева T_n . Так, температура достижимого перегрева раствора при частоте зародышеобразования $J = 10^7 \text{ m}^{-3} \text{ s}^{-1}$ и давлении 1.6 МПа составила 275.8 К, что на 2.4 К ниже значения T_n чистого этана. Для данного раствора при $p = 2.0 \text{ MPa}$ получено $T_n = 279.1 \text{ K}$. Это значение ниже T_n чистого этана на 2.1 К.

Максимальная глубина захода в метастабильную область, измеренная методом непрерывного понижения давления, увеличивается с понижением температуры и составляет 1.1 – 1.7 МПа. Предельные растяжения жидкости, полученные методом непрерывного понижения давления, близки к предельным пересыщением, достигнутым при измерениях времени ожидания вскипания.

Работа выполнена под руководством д.ф.-м.н. Байдакова В.Г. при финансовой поддержке РФФИ (проект 15-08-03399-а) и комплексной программы фундаментальных исследований Уральского отделения Российской академии наук (проект №15-1-2-6).

1. Байдаков В.Г. Перегрев криогенных жидкостей, Екатеринбург: УрО РАН, 1995.

Секция 1

КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ ЛЕФЛУНОМИДА С ЦИКЛОДЕКСТРИНАМИ В РАСТВОРАХ БИОПОЛИМЕРОВ

Куранов Д.Ю.^{1,2}, Сергеева Ю.А.^{1,3}, Волкова Т.В.¹, Кумеев Р.С.¹, Терехова И.В.¹

¹*Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново, Россия*

²*Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия*

³*Ивановский государственный университет, Иваново, Россия*

kurayov.mitya@mail.ru

Согласно статистическим данным, в настоящее время около 25% мирового объема продаж занимают препараты с модифицированными свойствами и улучшенной системой доставки. Основное внимание при этом уделяется созданию лекарственных форм пролонгированного действия с высокой биодоступностью и минимальным проявлением нежелательных побочных эффектов. Как правило, такие лекарственные формы разрабатываются на основе биосовместимых полимеров, мицелл, липосом, олиго- и полисахаридов, в которых фармакологически активное вещество удерживается за счет невалентных взаимодействий. В данной работе предлагается использование циклодекстринов и биополимеров для повышения фармакологической активности лефлуномида – лекарственного соединения, которое оказывает противоревматическое, иммунодепрессивное и противовоспалительное действие. Это соединение плохо растворимо в воде, поэтому в результате комплексообразования с циклодекстринами и биополимерами может быть достигнуто существенное повышение его растворимости.

Комплексообразование лефлуномида с α -, β -, гидроксипропил- β - и γ -циклодекстринами было исследовано в воде и в растворах различных биополимеров (гидроксипропилметилцеллюлоза, поливинилпирролидон и полиэтиленгликоль) методами ^1H ЯМР и УФ-спектроскопии. Обнаружено, что β -циклодекстрин и его производные образуют наиболее устойчивые комплексы включения с лефлуномидом и, согласно подходу Хигути и Коннорса, проявляют по отношению к нему существенное солюбилизирующее действие. По сравнению с циклодекстринами, солюбилизирующий эффект биополимеров является менее выраженным. В присутствии биополимеров наблюдается понижение констант устойчивости комплексов циклодекстринов с лефлуномидом, что может быть обусловлено протекающими наряду с комплексообразованием взаимодействиями лекарственного соединения с полимерами. Показано, что образование комплексного соединения является состава циклодекстрин/лефлуномид/полимер не происходит в рассматриваемых системах. На основе полученных данных обсуждается влияние строения циклодекстринов и биополимеров на процессы комплексообразования и проявление эффекта солюбилизации.

Работа была выполнена при поддержке РФФИ (проект №15-43-03017-р-центр-а).

ВОДРАСТВОРИМЫЕ ФОРМЫ ЛЕФЛУНОМИДА НА ОСНОВЕ ГИДРОКСИПРОПИЛ- β -ЦИКЛОДЕКСТРИНА И ПОЛИВИНИЛПИРРОЛИДОНА

Куранов Д.Ю.^{1,2}, Чибунова Е.С.¹, Волкова Т.В.¹, Терехова И.В.¹

¹*Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново, Россия*

²*Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия*

kurayov.mitya@mail.ru

Лефлуномид, являясь эффективным противоревматическим и противовоспалительным препаратом, характеризуется относительно малой растворимостью в водной среде, что значительно снижает его биодоступность и фармакологическую активность. Поскольку растворимость играет существенную роль в терапевтическом действии лекарств, то поиск путей ее повышения является одной из актуальных задач фармацевтической химии. В этом

Секция 1

отношении целесообразным может быть применение лефлуномида не в чистом виде, а в виде супрамолекулярных комплексов с циклодекстринами и биополимерами.

Циклодекстрины – уникальные молекулы-«контейнеры», различающиеся по количеству входящих в их состав остатков глюкозы и способные захватывать различные органические субстраты внутрь своей молекулярной полости. В результате образования клатратов растворимость лекарственного соединения может быть существенно повышена. С этой же целью используются и водорастворимые биополимеры (например, пектины, альгиновая кислота, поливинилпирролидон и др.). Имеются основания полагать, что одновременное сочетание циклодекстринов и биополимеров может способствовать не только существенному возрастанию растворимости лекарственного вещества, но и проявлению эффекта его пролонгированного действия.

Цель данной работы состояла в получении и изучении свойств новых водорастворимых форм лефлуномида на основе гидроксипропил- β -циклодекстрина и поливинилпирролидона K29-32. Способность лефлуномида к комплексообразованию с гидроксипропил- β -циклодекстрином и поливинилпирролидоном в водном растворе была выявлена нами с привлечением УФ-спектроскопии. Показано, что лефлуномид образует более устойчивые комплексы с гидроксипропил- β -циклодекстрином, чем с поливинилпирролидоном K29-32. Комплексы лефлуномид/циклодекстрин и лефлуномид/циклодекстрин/биополимер были получены в твердом виде механохимическим способом и затем охарактеризованы методами дифференциальной сканирующей калориметрии и ИК-спектроскопии. Таблетированные формы двойных и тройных композитов прошли испытания на тестере растворимости. Обнаружено, что лефлуномид, находящийся в составе комплексов с гидроксипропил- β -циклодекстрином и поливинилпирролидоном, значительно быстрее растворяется в буферных растворах (рН 1.2 и 7.4) по сравнению с незакомплексованным лекарственным соединением. На основе полученных данных обсуждается влияние строения циклодекстрина и полимера, а также кислотности среды на свойства полученных лекарственных форм.

Работа была выполнена при поддержке РФФИ (проект №15-43-03017-р-центр-а).

СПЕКТРАЛЬНЫЕ ПРОЯВЛЕНИЯ КОРОТКОЙ (СИЛЬНОЙ) Н-СВЯЗИ В ВОДНОМ РАСТВОРЕ КОМПЛЕКСА ГУАНИДИН – АЦЕТАТ. СОВМЕСТНОЕ ИЗУЧЕНИЕ МЕТОДАМИ КЛАССИЧЕСКОЙ МД И НПВО

Левина Е.О.¹, Локшин Б.В.², Май Б.З.³, Венер М.В.¹

¹*Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, РФ*

²*ИНЭОС им. А.Н. Несмиянова РАН, Москва, РФ*

³*Воронежский государственный университет, Воронеж, РФ*

113033@mail.ru

Водный раствор контактной ионной пары гуанидин-ацетат моделирует строение солевых мостиков в пептидах и белках [1]. В данной работе спектральные проявления водородной связи (Н-связи) в этом комплексе изучены методами молекулярной динамики (МД) с классическими силовыми полями и спектроскопии нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО).

МД моделирование проводилось с помощью программы GROMACS. Кубическая ячейка состояла из 1000 молекул воды (модель SPC/E) и контактной ионной пары, которая описывалась силовым полем OPLS-AA/L. Радиус отсечки кулоновских и короткодействующих ван-дер-ваальсовых взаимодействий составлял 15 и 14 Å, соответственно. Электростатические взаимодействия учитывались с помощью модифицированного метода суммирования по Эвальду (PME). После выхода системы на равновесие (*NVT* ансамбль, длина траектории - 11 нс, шаг – 0,5 фс), сбор информации

Секция 1

осуществлялся каждую фемтосекунду, шаг интегрирования составлял 0,5 фс. ИК спектр рассчитывался посредством Фурье-преобразования автокорреляционной функции дипольного момента контактной ионной пары в воде, см. (1) в [2].

Спектры измерены на ИК-фурье-спектрометре VERTEx 70v фирмы BRUKER (ФРГ) методом НПВО с использованием приставки НПВО фирмы PIKE с алмазным рабочим элементом. ИК спектры получены в области 4000–400 cm^{-1} с разрешением 4 cm^{-1} .

Из МД расчетов следует, что гуанидин-ацетат в водном растворе образует бидентатную и монодентатную структуры [3], стабилизированные сильными (короткими) Н-связями, то есть комплекс преимущественно существует в виде контактной ионной пары. Также были локализованы сольватно-разделенные структуры, однако, они обладают значительно меньшей устойчивостью, по сравнению с бидентатной структурой. Полученные результаты согласуются с литературными данными [4]. В расчетном ИК спектре, кроме полос, обусловленных валентным и деформационным колебаниям NH_3^+ группы (3130 – 3030, 1660 – 1610 и 1550 – 1485 cm^{-1}) и полосы, соответствующей валентным колебаниям связи $\text{C}=\text{O}$ ($\sim 1750 \text{ cm}^{-1}$), есть полоса $\sim 2300 \text{ cm}^{-1}$, обусловленная сильной (короткой) межмолекулярной $+\text{N-H...O}$ связью.

В спектре НПВО водного раствора комплекса гуанидин-ацетат обнаружена полоса в области около 2200 cm^{-1} . Таким образом, спектральной особенностью водного раствора контактной ионной пары гуанидин-ацетат является ИК-активная полоса в области 2200 – 2300 cm^{-1} .

1. S. Kumar, R. Nussinov. *J. Mol. Biol.*, 1999, **293**, 1241 – 1255.
2. M.V. Vener, A.V. Odinokov, C. Wehmeyer, D. Sebastiani. *J. Chem. Phys.*, 2015, **142**, 215106 (9 pages).
3. E. Donald, D.W. Kulp, W.F. DeGrado. *Proteins*, 2011, **79**, 898 – 915.
4. K.T. Debiec, A.M. Gronenborn, L.T. Chong. *J. Phys. Chem. B*, 2014, **118**, 6561- 6569.

КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ ИОНА МЕДИ (II) С АНИОНАМИ ЯНТАРНОЙ И МАЛЕИНОВОЙ КИСЛОТ В ВОДНО-ЭТАНОЛЬНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

Чан Тхи Зьеу Тхуан¹, Тукумова Н.В.¹, Шарнин В.А.^{1,2}

¹Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

²Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия

tranbadieuthuan@mail.ru

В данной работе методом потенциометрического титрования проведено исследование влияния состава водно – этанольного растворителя на устойчивость сукцинатных и малеатных комплексов иона Cu^{2+} при ионной силе 0.1М (NaClO_4) и $T = 298.15\text{K}$. Содержание этанола в растворе изменялось от 0 до 0.4 мол.д для сукцинатного комплекса и от 0 до 0.7 мол.д для малеатного.

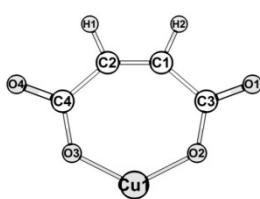


Рис.1. Структуры сукцинатного (CuL) и малеатного (CuY) комплексов иона меди

Установлено, что с ростом содержания этанола в растворе происходит увеличение устойчивости исследуемых комплексов. Устойчивость координационных соединений ионов меди с анионом янтарной кислоты меньше, чем с анионом малеиновой, что связано с наличием π -связи в структуре малеиновой кислоты.

Полученные методом B3LYP/6-311G(d,p) данные о структурных параметрах сукцинатного и малеатного комплексов иона меди показали, что рост значения угла $\text{O}3\text{--Cu--O}2$ корректируется с ростом длины связи Cu--O и $\text{C}1\text{--C}2$. Длины связи Cu--O и $\text{C}1\text{--C}2$ в малеатном комплексе меди короче, соответственно, на 0.007 и 0.21 Å, чем в сукцинатном комплексе (рис.1).

Секция 1

Используя данные о величинах $\lg\beta$ сукцинатного и малеатного комплексов иона Cu^{2+} в водно-этанольных растворителях, были рассчитаны значения изменения энергии Гиббса реакции комплексообразования при переносе из воды в водно-этанольные смеси (рис.2).

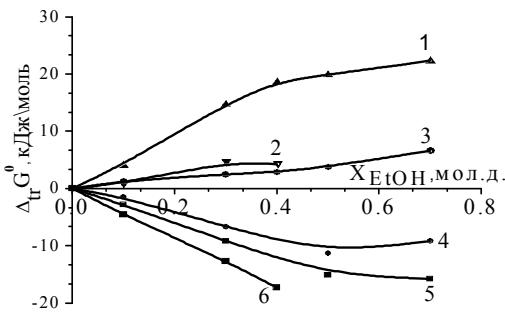


Рис.2. Зависимость $\Delta_{tr} G^0$ всех реагентов, участвующих в реакции комплексообразования ионов Cu^{2+} с анионами янтарной и малеиновой кислот от содержания этанола в растворе:
1- $\Delta_{tr} G^0(Y^{2-})$, 2- $\Delta_{tr} G^0(\text{CuY})$,
3- $\Delta_{tr} G^0(\text{Cu}^{2+})$, 4- $\Delta_{tr} G^0$ реакции комплексообразования янтарной кислоты, 5 - $[\Delta_{tr} G^0(\text{CuL}) - \Delta_{tr} G^0(L^{2-})]$,
6- $\Delta_{tr} G^0$ реакции комплексообразования малеиновой кислоты.

Величины $\Delta_{tr} G^0(Y^{2-})$ определены нами методом растворимости, а величины $\Delta_{tr} G^0(\text{Cu}^{2+})$ взяли из литературы [1].

Из рис.2 видно, для малеатного комплекса меди рост отрицательных значений $\Delta_{tr} G^0$ реакции комплексообразования ионов меди (II) с анионом малеиновой кислоты в водно-этанольных смесях определяется в основном разницей изменения энергии Гиббса в сольватном состоянии монолигандного комплекса и лиганда $[\Delta_{tr} G^0(\text{CuL}) - \Delta_{tr} G^0(L^{2-})]$, а для сукцинатного комплекса меди определяется сольватацией аниона янтарной кислоты $\Delta_{tr} G^0(Y^{2-})$, так как сольватационные вклады комплексного $\Delta_{tr} G^0(\text{CuY})$ и центрального $\Delta_{tr} G^0(\text{Cu}^{2+})$ ионов в водно-этанольных растворах компенсируют друг друга. Аналогичная закономерность была получена авторами при исследовании комплексообразования ионов переходных металлов с анионами уксусной [2] и амино-уксусной [3] кислот.

1. C. Kalidas, G. Heftet, Y. Marcus. *Chemical reviews*, 2000, **100**, 820 – 839.
2. B.A. Исаева, В.А. Шарнин, В.А. Шорманов. *Ж. Физ. Химии*, 1998, **72**, 2182- 2184.
3. B.A. Исаева, С.Ф. Леденков, В.А. Шарнин, В.А. Шорманов. *Координ. химия*, 1995, **21**, 396- 399.

N-ДИМЕТИЛАМИНО- И КАРБОКСИПРОИЗВОДНЫЕ μs-ФЕНИЛ-BODIPY В КАЧЕСТВЕ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ СЕНСОРОВ КИСЛОТНОСТИ РАСТВОРОВ

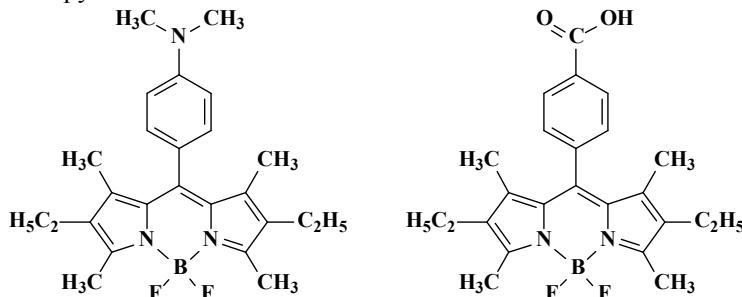
Шипалова М.В., Марфин Ю.С., Румянцев Е.В.

Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия
mariashipalova@mail.ru

Люминесцентные сенсоры имеют большое практическое значение в аналитической химии, биохимии, медицине и во многих других областях. Отличительной особенностью люминесцентных сенсоров является их высокая чувствительность и селективность. Несмотря на то, что в настоящее время существует множество флуоресцентных молекулярных сенсоров, а некоторые являются коммерчески доступными, необходимость в pH сенсорах с улучшенной селективностью и минимальным изменением микроокружения существует и сейчас. Перспективными флуоресцентными сенсорами являются борфторидные комплексы дипирринов (BODIPY), которые по своим спектральным характеристикам и устойчивости превосходят известные аналоги других химических групп. Введение в структуру BODIPY функционально активных атомно-молекулярных групп позволяет, ввиду чрезвычайно высокой чувствительности π -электронной системы к даже самым низкоэнергетическим взаимодействиям, определять природу сольватного окружения.

Секция 1

Целью данной работы является изучение спектральных и фотофизических характеристик N-диметиламино- и карбоксипроизводных μ -фенилзамещенного BODIPY, т. е. содержащих чувствительные к изменениям кислотности и основности среды функциональные группы:



Соединения были синтезированы, очищены и идентифицированы нами. Спектральные и фотофизические характеристики соединений зависят от pH растворов, классическими методами кислотно-основного титрования определены константы кислотности и основности соединений, установлены формы существования флуорофоров в растворах в зависимости от pH среды. Показано, что pH-обусловленные изменения в спектрах обратимы в диапазоне pH 2–10, что позволяет их использовать в качестве высокочувствительных сенсоров. Напротив, в более кислых растворах наблюдается необратимая диссоциация (в щелочных условиях – гидролиз) с последующей деструкцией нестабильных форм флуорофоров. Детали исследования представлены в докладе.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты № 14-03-31888 и 15-33-20002), а также стипендии Президента РФ (проект № СП-1742.2013.1).

ВЛИЯНИЕ ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ НА СТРУКТУРНУЮ ОРГАНИЗАЦИЮ СМЕСИ ВОДА – МНОГОАТОМНЫЙ СПИРТ

Макаров Д.М., Голубев В.А., Егоров Г.И.

Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново, Россия

dmm@isc-ras.ru

Наличие нескольких гидроксильных групп в спиртах, придает особые характеристики жидким растворам на их основе, благодаря водородным связям, которые приводят к сильно ассоциированному состоянию жидкостей с развитой пространственной сеткой водородных связей.

В данной работе рассматривалось влияние числа гидроксильных групп и их расположение в молекулах спиртах на структурную организацию компонентов в смесях вода – спирт в зависимости от состава и давления.

Из полученных ранее PVTx-свойств смесей вода–этиленгликоль, вода–1,2-пропандиол, вода–1,3-пропандиол и вода–глицерин при температуре 298 К и в интервале давлений 0.1–100 МПа, были определены избыточные энергии Гиббса. Обнаружено, что во всех смесях, наблюдается отрицательное отклонение от идеальности, а рост давления приводит к увеличению этого отклонения.

Из термодинамических данных были рассчитаны интегралы Кирквуда–Баффа для изученных смесей G_{WA} , G_{WW} , G_{AA} , (где индекс W – вода, а A – спирт), из которых были получены параметры локального состава n_{WA} , n_{WW} , n_{AA} . Эти параметры показывают избыток (или недостаток) молекул W (для n_{WA}) и A (для n_{AA}) вокруг центральной молекулы A по сравнению с их числом при полностью неупорядоченном распределении в пространстве.

Секция 1

Локальный избыток молекул воды вокруг молекул спирта возрастает в ряду 1,3-пропандиол < 1,2-пропандиол < этиленгликоль < глицерин. Это говорит о том, что молекулы глицерина имеют большую способность к водородному связыванию с молекулами воды, чем другие изученные спирты.

При всех изученных давлениях в изученных смесях наблюдается значительное превышение избытка молекул воды вокруг молекул спиртов по сравнению с молекулами воды в локальном окружении своих молекул ($n_{WA} > n_{WW}$). Рост давления незначительно сокращает дефициты локальных составов вода-вода, тогда как повышение давления приводит к увеличению избытка воды вокруг спирта. Это говорит о том, что кооперативность водородных связей между водой и спиртом сильнее, чем в объемной воде, и при повышении давления увеличивается стабильность водородных связей между водой и спиртом. Особенно сильное влияние давления наблюдается для пропандиоловых смесей, что, по-видимому, связано с ослаблением и без этого слабого гидрофобного эффекта в этих растворах.

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ 15-43-03092, 15-43-03093.

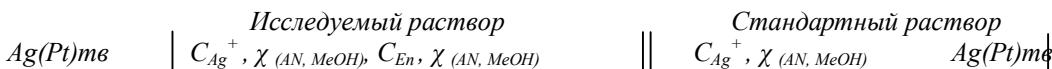
ВЛИЯНИЕ СОСТАВА БИНАРНЫХ СМЕСЕЙ ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДА С АЦЕТОНИТРИЛОМ И МЕТАНОЛОМ НА ΔG РЕАКЦИЙ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ СЕРЕБРА(I) С ЭТИЛЕНДИАМИНОМ И СОЛЬВАТАЦИЮ РЕАГЕНТОВ

Семенов И.М., Репкин Г.И., Шарнин В.А.

Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия
oxt703@isuct.ru

В настоящее время на основе большого объема экспериментального материала установлен ряд закономерностей для процессов комплексообразования лигандов аминного типа в смешанных растворителях [1]. В данной работе изучено влияние смешанных неводных растворителей диметилсульфоксид-ацетонитрил и диметилсульфоксид-метанол на равновесные процессы с участием Ag^+ и этилендиамина, рассчитаны энергии Гиббса реакций комплексообразование и сольватация реагентов.

Константы устойчивости комплексов серебра(I) с этилендиамином определяли в концентрационной электрохимической цепи с серебряными электродами.



Среднее из трех полученных значений констант устойчивости, определенных при ионной силе $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л, создаваемой только перхлоратом серебра и комплексными ионами, принимали за стандартное.

Установлено, что увеличение содержания ацетонитрила в растворителе DMSO-AN приводит к росту устойчивостиmonoэтилендиаминовых комплексов Ag^+ и не влияет на устойчивость бисэтилендиаминовых комплексов серебра(I). В растворителе DMSO-MeOH увеличение содержания метанола незначительно влияет на устойчивость monoэтилендиаминовых комплексов серебра(I) и приводит к уменьшению устойчивости бисэтилендиаминовых комплексов.

С привлечением данных [2] по энергиям Гиббса переноса Ag^+ в DMSO-AN растворителе рассчитано изменение энергии Гиббса комплексных ионов. Энергии Гиббса переноса этилендиамина получены методом межфазного распределения.

Обнаружено, что увеличение устойчивости monoэтилендиаминовых комплексов Ag^+ с ростом содержания ацетонитрила в смешанном растворителе обусловлено доминированием сольватационного вклада ионов ($\Delta_t G^\circ_{[\text{AgEn}]^+} - \Delta_t G^\circ_{\text{Ag}^+}$). По второй ступени

Секция 1

координации наблюдается взаимная компенсация сольватационных вкладов всех реагентов с ростом содержания ацетонитрила в смешанном растворителе, поэтому изменение энергии Гиббса реакции образования бисстилендиаминовых комплексов серебра(I) остается постоянным.

В диметилсульфоксид-метанольном растворителе энергия Гиббса переноса реакции образования моностилендиаминовых комплексов серебра(I) практически не изменяется, за счет компенсации сольватационных вкладов ($\Delta_f G^\circ_{[AgEn]} + - \Delta_f G^\circ_{Ag}$) и $\Delta_f G$ этилендиамина.

Работа выполнена в рамках госзаказания Министерства образования и науки РФ (проект № 2293).

1. Шарнин В.А. Изв. ВУЗов. Химия и хим. технология. 2005. 48, 44-53.
2. Кузьмина И.А., Шорманов В.А. Изв. Вузов. Химия и хим. технология. 2001. 43, 40.

ОСОБЕННОСТИ ТРАНСФОРМАЦИИ ОБЛАСТИ РАССЛАИВАНИЯ В СИСТЕМАХ БРОМИД КАЛИЯ – ОКСИЭТИЛИРОВАННЫЙ ПАВ – ВОДА С ИЗМЕНЕНИЕМ ТЕМПЕРАТУРЫ

Елохов А.М.

*Институт технической химии Уральского отделения РАН, Пермь, Россия
elhalex@yandex.ru*

Установлению влияния неорганических солей на температуру помутнения водных растворов оксиэтилированных поверхностно-активных веществ посвящено большое количество публикаций [1-2]. При этом построение полной фазовой диаграммы псевдотрехкомпонентной системы неорганическая соль – ПАВ – вода позволит определить концентрационные и температурные интервалы существования области расслаивания, а также прогнозировать оптимальные параметры осуществления процессов концентрирования различных веществ в указанных системах.

Визуально-политермическим методом и изотермическим методом сечений изучена растворимость в системах KBr – ПАВ – вода в интервале температур 25 – 90°C. В качестве ПАВ использованы промышленно выпускаемые неионный – синтанол ДС-10 (моноалкилполиоксиэтилен, $C_{10-18}H_{21-31}(CH_2CH_2O)_{10}H$) и анионный – оксифос Б (бис(алкилполиоксиэтилен)фосфат калия, $[C_{8-10}H_{17-21}(CH_2CH_2O)_6]POOK$).

Бинарные системы ПАВ – вода характеризуются ограниченной растворимостью с нижней критической точкой расслаивания имеющей температуру 79°C для оксифоса Б и выше 100°C для синтанола ДС-10.

При температуре от 25 до 33°C для системы с оксифосом Б и до 43°C для системы с синтанолом ДС-10 фазовая диаграмма системы KBr – ПАВ – вода линией растворимости соли разбивается на две области – ненасыщенных растворов и кристаллизации бромида калия. Дальнейшее увеличение температуры сопровождается образованием области расслаивания и ее ростом. Бинодальная кривая в системе с оксифосом Б имеет S-образную форму, при этом область расслаивания расположена вблизи бинарной системы KBr – вода и вершины воды.

Сравнение высаливающей способности KBr по отношению к исследуемым ПАВ осуществляли путем вычисления коэффициентов распределения ПАВ не предельной ноде монотектического равновесия и анализа зависимостей температуры помутнения от содержания высаливателя. В целом оксифос Б высаливается легче, чем синтанол ДС-10, однако при температуре выше 76 – 77°C способность к высаливанию оксифоса Б уменьшается вследствие проявления бромидом калия всаливающего действия и образования второй области расслаивания при температуре выше 79°C примыкающей к бинарной системе оксифос Б – вода.

Секция 1

Таким образом, исследованные системы согласуются со схемой топологической трансформации фазовых диаграмм систем соль – бинарный растворитель, когда бинарная система жидкость – жидкость характеризуется нижней критической точкой расслаивания. Показано, что строение ПАВ оказывает влияние на температуру существования области расслаивания и ее топологию, при этом доминирующим воздействием, обуславливающим процесс расслаивания, является взаимодействие вода – высаливатель.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 14-03-96006-р-Урал-а.

1. V.C. Santos-Ebinuma, A.M. Lopes, et al. *Fluid Phase Equilib.*, 2013, **360**, 435–438
2. Р.К. Чернова, Н.Б. Шестопалова, Л.М. Козлова *Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология.* 2012, **12**, 4, 11-16.

ФОТОАКТИВНЫЕ КОМПЛЕКСЫ Fe(III) С ОСНОВАНИЕМ ШИФФА, ПРОИЗВОДНЫМ 4-(3,6-ДИ-ТРЕТИЛ-КАРБАЗОЛ-9-ИЛ)БЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ

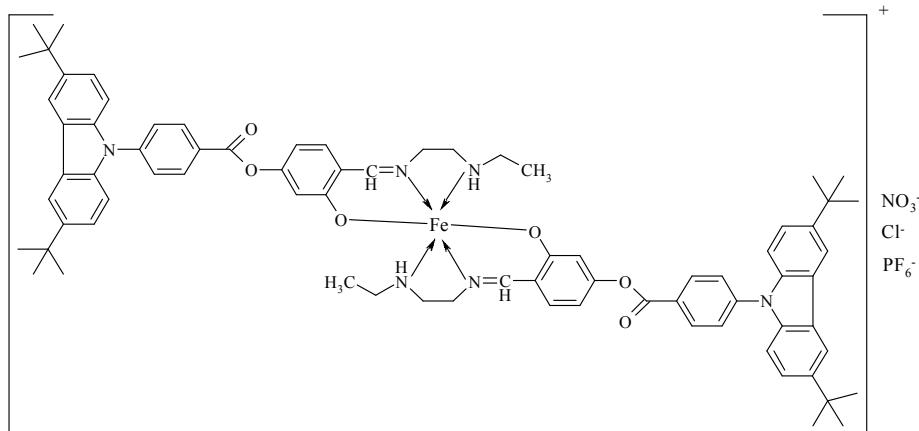
Мазаев Е.А.¹, Груздев М.С.², Червонова У.В.², Колкер А.М.²

¹*Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия*

²*Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия*

best-nalen@mail.ru

Люминесцентные комплексы металлов находят применение в гетерогенном катализе, как компоненты в молекулярной электронике и фотофизических молекулярных устройствах для преобразования солнечной энергии и хранения информации. Целью данной работы является разработка подходов к направленному синтезу металлокомплексов, в которых свойства одной части молекулы оказывают влияние на свойства другой части, т.е. наблюдается взаимодействие периферийных заместителей с металлокомплексом, содержащим центром. В качестве ядра дендримерной молекулы выступает ион Fe^{3+} , обеспечивающий трансформацию светового импульса и отвечающий за потенциальные спин-переменные свойства. Производные карбазола на периферии выступают в роли хромофоров и антенн поглощения квантов света.



Синтез целевых соединений проводили путем взаимодействия 4-(3,6-ди-трет-бутил-9Н-карбазол-9-ил)-бензоилокси-2-гидрокси-бензальдегида с N'-этил-N-этилендиамином (без выделения лиганда из раствора) с последующим комплексообразованием с солями железа(III).

Структура и физико-химические свойства синтезированных соединений изучены с помощью ряда методов: тонкослойная хроматография, элементный анализ, ИК-, ЯМР

Секция 1

спектроскопия, масс-спектрометрия, дифференциальная сканирующая калориметрия. Эмиссионные свойства исследованы методом УФ спектроскопии; рассчитаны величины квантового выхода флуоресценции и Стоксова сдвиги.

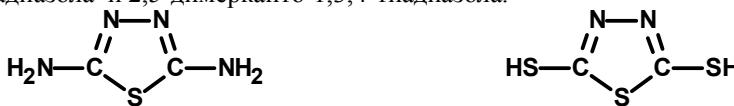
Работа выполнена при частичной финансовой поддержке гранта Президента РФ № МК-70.2014.3 и РФФИ в рамках научного проекта № 14-03-31280 мол. а.

СТАНДАРТНЫЕ ЭНТАЛЬПИИ СГОРАНИЯ И ОБРАЗОВАНИЯ НЕКОТОРЫХ ПРЕКУРСОРОВ СЕРОСОДЕРЖАЩИХ МАКРОГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ ЛИГАНДОВ

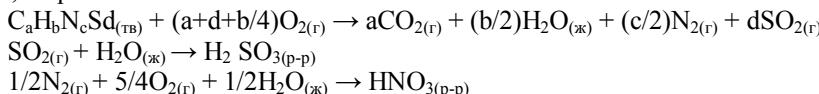
Коваль И.С., Волков А.В., Кудаярова Т.В.

*ФГБОУ ВПО Ивановский государственный химико-технологический университет,
Иваново, Россия
Dial1@mail.ru*

В настоящее время особый интерес представляют соединения, имеющие в структуре пятичленный гетероцикл с атомом серы. Это обусловлено биологической активностью и широким разнообразием других аспектов практического применения прекурсоров синтеза макрогетероциклических соединений, которые могут выступать в роли лигандов. В настоящей работе приведены результаты термохимического исследования 2,5-диамино-1,3,4-тиадиазола и 2,5-димеркапто-1,3,4-тиадиазола.



Теплоту сгорания определяли в жидкостном калориметре сгорания в среде кислорода. Значение энергии сгорания исследуемых соединений отнесено к реакциям сгорания при 298,15 К, в кристаллическом состоянии.



На основании экспериментальных данных, получены величины энергий сгорания исследуемых веществ: $-1959,0 \pm 3,6$ кДж/моль и $-1931,3 \pm 3,3$ кДж/моль соответственно. Используя величины энергий сгорания, были рассчитаны стандартные энталпии сгорания и образования исследуемых соединений в кристаллическом состоянии при 298,15 К.

Работа выполнена в рамках НИИ МГЦ ИГХТУ и НИИ ТиК ИГХТУ при финансовой поддержке Минобрнауки России, а также при поддержке базовой части государственного задания НИР № 795 (ИГХТУ).

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СПЕКТРАЛЬНЫХ СВОЙСТВ КОМПЛЕКСОВ НЕЗАМЕЩЕННОГО ПОРФИРАЗИНА С МАГНИЕМ И ЖЕЛЕЗОМ

Харитонова Н.В., Хамдуш М., Стужин П.А.

*ФГБОУ ВПО Ивановский государственный химико-технологический университет,
Иваново, Россия
Kharitonovanadja@mail.ru*

В докладе рассмотрены особенности синтеза комплексов H₂PA с магнием и железом. Порфиразин магния (MgPA) (Рис.1) был синтезирован путём темплатной Линстедовской циклотетрамеризации [1] из малеодинитрила, полученного изомеризацией фумародинитрила. При этом впервые выделена восстановленная форма комплекса, образующаяся в качестве побочного продукта.

Секция 1

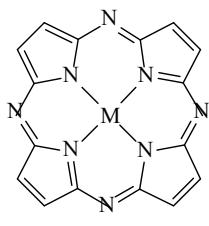


Рис. 1

Комплекс Fe(II) $[\text{Py}_2\text{Fe}^{\text{II}}\text{PA}]$ был получен из MgPA путем переметаллпропорции в пиридине в присутствии соли Мора и добавки уксусной кислоты. Кроме того, показаны возможности образования различных координационных форм комплексов с железом, отличающихся окислительным и спиновым состоянием комплексообразователя. А именно: возможность замещения аксиальных лигандов в гексакоординатных комплексах Fe(II) $[\text{L}_2\text{Fe}^{\text{II}}\text{PA}]$ ($\text{L} = \text{Py, Im}$) (спектр 2 на рис.2), а также их окисления в кислой среде с образованием пентакоординатных комплексов Fe(III) $[\text{XFe}^{\text{III}}\text{PA}]$ ($\text{X} = \text{Cl, CH}_3\text{COO, CF}_3\text{COO}$) (спектр 3 на рис.2).

Изучены также условия образования и спектральные свойства μ -оксидодимерного комплекса $[\mu\text{-O}(\text{Fe}^{\text{III}}\text{PA})_2]$ (спектр 4 на рис.2), а также μ -нитридного аналога $[\mu\text{-N}(\text{Fe}^{\text{III}}\text{PA})_2]$ (спектр 5 на рис.2). Полученные новые металлопорфиразины охарактеризованы методами электронной, ИК и ^1H ЯМР спектроскопии, а также масс-спектрометрии MALDI-TOF.

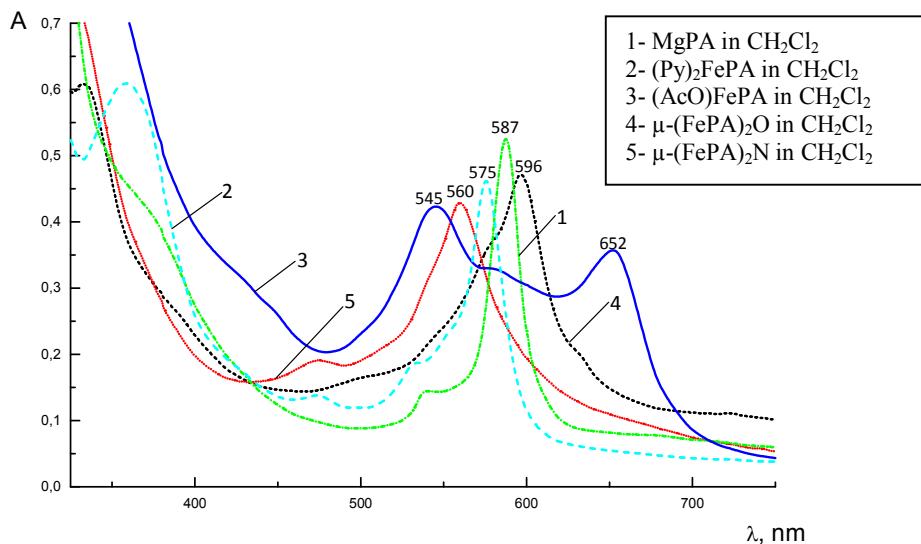


Рис.2.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 14-03-91054)

1. R.P. Linstead *Journal Of The Chemical Society*, 1952, **22**, 4839-4846.

СИНТЕЗ ВОДОРАСТВОРIMОГО ТЕТРАПИРАЗИНОКОРРОЛАЗИНА ФОСФОРА (V)

Ледович О.И.¹, Новакова В.², Стужин П.А.¹

¹Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

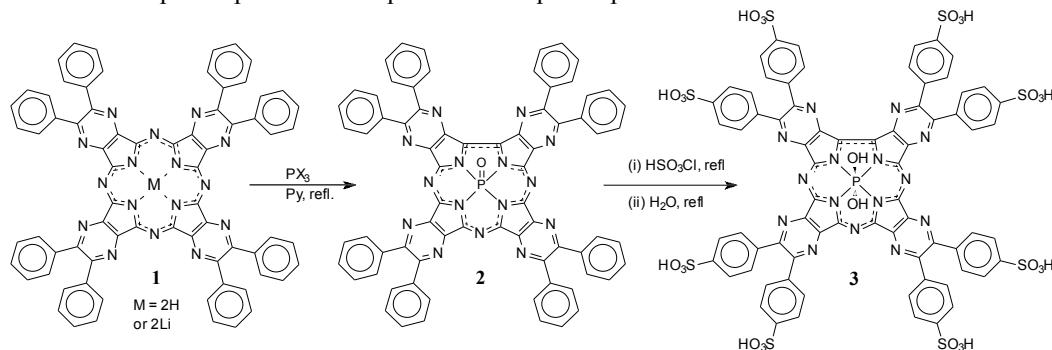
²Charles University in Prague, Faculty of Pharmacy in Hradec Kralove, Czech Republic

ledovich.o.i@gmail.com

Корролазины – аналоги порфиразинов, содержащие сокращенный макроцикл с тремя мезо-атомами азота и двумя непосредственно связанными пиррольными кольцами. Арилзамещенные и бензоаннелированные корролазины, обладая уникальными оптическими, электро- и фотохимическими свойствами, активно изучаются в связи с перспективами их использования в различных областях применения, в частности как катализаторов окислительно-восстановительных реакций и фотосенсибилизаторов в фотодинамической терапии онкологических заболеваний [1].

Секция 1

Корролазин **2** с аннелированными пиразиновыми фрагментами был недавно синтезирован [2] путем взаимодействия галогенидов фосфора(III) с октафенилзамещенным тетрапиразинопорфиразином (**1**, $M = 2H$), полученном деметаллированием $Mg(II)$ комплекса (**1**, $M = Mg$). В настоящей работе нам удалось усовершенствовать метод синтеза корролазина **2** и получить его из более активного литиевого комплекса (**1**, $M = 2Li$), в виде комплекса оксофосфора(V) (**2**), а также диэтоксифосфора(V) (**2a**), обладающего повышенной растворимостью в органических растворителях.



Комплекс фосфора(V) **2** чрезвычайно устойчив в кислотах и не подвергается дефосфорилированию даже в сильнокислых средах. Показано, что фенильные кольца в **2** могут быть сульфохлорированы при кипячении в хлорсульфоновой кислоте и после гидролиза промежуточного сульфохлорида впервые получен водорастворимый октасульфофенилзамещенный корролазин (**3**).

Полученные литиевый комплекс **1**, октафенилтетрапиразинокорролазин **2** и октасульфофенилтетрапиразинокорролазин **3** были охарактеризованы методами MALDI-TOF масс-спектрометрии, ИК-спектроскопии и электронными спектрами поглощения. Для корролазинов **2** и **3** также были получены спектры 1H и ^{31}P ЯМР. Данные ^{31}P ЯМР показали, что атом фосфора(V) является гексакоординационным как в диэтокси комплексе, так и в сульфофенильном производном **3**, существующем в виде дигидрокси комплекса. Полученные корролазины характеризуются высоким квантовым выходом синглетного кислорода как в ДМФА, так и водном растворе, что позволяет рассматривать их в качестве перспективных фотосенсибилизаторов для ФДТ.

Работа выполнена при поддержке Российской научного фонда (согл. 14-23-00204).

1. Xian-Fu Zhang, *Coordination Chemistry Reviews*, 2015, 285, 52–64.
2. S.S. Ivanova, Yu. Moryganova, M. Hamdoush, O.I. Koifman, D.S. Sal'nikov, P.A. Stuzhin, *J. Porphyrins Phthalocyanines* 2014; 18: 881–883

ВЛИЯНИЕ ТЕПЛОВОЙ ОБРАБОТКИ НА КАЧЕСТВО МОЛОКА

Кириллова В.Н.

Волгоградский политехнический колледж имени В.И. Вернадского, Волгоград, Россия
kirvika1996@yandex.ru

В данной исследовательской работе на практике было доказано влияние тепловой обработки на органолептические и физико-химические свойства молока при домашней пастеризации и фабричном производстве.

Термическая обработка молока - важная составляющая производства не только питьевого молока, но и разнообразных молочных продуктов. Именно от её качества зависят свойства и срок хранения готового продукта.

Секция 1

Молоко - уникальный продукт питания. Не один другой пищевой продукт не может сравниться с ним по содержанию и количеству полезных компонентов.

На сегодняшний день способы термической обработки разнообразны, но основным является пастеризация. Пастеризация - наиболее простой и дешевый способ обеззараживания молока. Проведённый сравнительный анализ молока при домашней пастеризации показывает, что срок хранения данного пастеризованного молока не отличается от срока хранения молока фабричного производства.

Проведённые органолептические и физико-химические анализы молока, пастеризованного в домашних условиях и молока фабричного производства, доказывают влияние тепловой обработки на качество молока. Особым изменениям подвергаются витамины, в частности, витамин С. Даже при низкой термической обработки его содержание не удается сохранить, поэтому молоко – не лучший источник аскорбиновой кислоты. Остальные компоненты молока в процессе термической обработки не подвергаются серьёзным изменениям, и их содержание в процессе пастеризации отвечает установленным нормам.

На основании проведённых испытаний мы можем сделать следующие выводы:

- тепловая обработка влияет на качество молока;
- с повышением температуры усиливается влияние на количество отдельных компонентов;
- домашняя пастеризации может применяться потребителями для продления срока хранения молока с наименьшими изменениями его биологической ценности.

1. Горбатова К.К., П. И. Гунькова. Химия и физика молока и молочных продуктов.; под. общ. ред. К. К. Горбатовой. – СПб.: ГИОРД, 2012. – 336 с.: ил.
2. Г. В. Твердохлеб, Р. И. Раманаускас. Химия и физика молока и молочных продуктов – М.: ДеЛи принт, 2006. - 360 с.

ИОННЫЕ ЖИДКОСТИ КАК НОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ БЕЗВОДНЫХ ПРОТОННЫХ ПРОВОДНИКОВ

Червонова У.В.¹, Воробьева К.А.², Груздев М.С.¹, Шмуклер Л.Э.¹

¹Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново, Россия

²Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

les@isc-ras.ru

Ионные жидкости (ИЖ) из-за их низкого давления пара, значительной ионной проводимости, высокой термической и электрохимической стабильности являются весьма перспективными для использования в различных электрохимических устройствах, в частности, в качестве среднетемпературных электролитов для топливных элементов в безводных условиях. В работах [1,2] был предложен целесообразный способ подготовки нового ряда ионных жидкостей, обладающих протонной проводимостью.

Протонные ионные жидкости представляют собой комбинацию кислот и оснований Бренстеда, в которых основания используются в качестве акцепторов протонов, а кислоты Бренстеда в качестве переносчиков протонов.

В настоящей работе были синтезированы ионные жидкости состава [Im]/[H₂PHO₃]; [tea]/[H₂PHO₃]; [tea]/[PTSA]; [tea]/[TFAc] (Im – имидазол, tea – триэтиламин, PTSА – паратолуолсульфокислота, TFAc – трифтормукусная кислота). Все амины и кислоты брались строго в эквимолярном соотношении 1/1.

Активное сопротивление растворов ИЖ в различных аprotонных растворителях определяли методом спектроскопии электрохимического импеданса (Solartron 1260A) в интервале частот 0.1 Гц – 1 МГц при амплитуде сигнала 10 мВ с погрешностью измерения <0.2%.

Фазовое поведение полученных ИЖ проводили методом дифференциальной сканирующей

Секция 1

калориметрии на приборе NETZCH DSC 204 F1. В качестве материала капсулы использовали Al, масса образца составляла \approx 20 мг. Эксперимент проводили при нагревании в атмосфере Ar от -100 до 100°C со скоростью нагрева $10^{\circ}\text{C}/\text{мин}$.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты № 14-03-00481 и 15-43-03088). Спектры импеданса сняты на оборудовании центра коллективного пользования "Верхневолжский региональный центр физико-химических исследований".

1. A.B.H. Susan, A. Noda, S. Mitsushima, M. Watanabe. *Chem. Commun*, 2003, **8**, 938-939.
2. H. Nakamoto, M. Watanabe. *Chem. Commun*, 2007, 2539-2541.

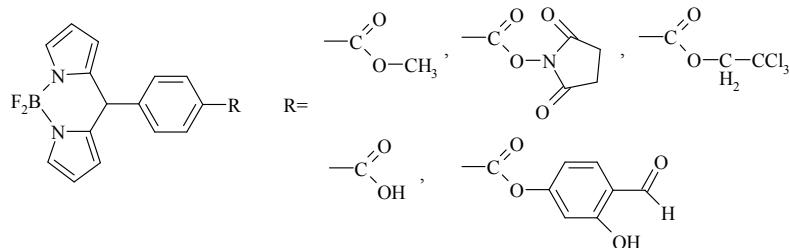
ФОТОАКТИВНЫЕ КИСЛОТЫ, ЭФИРЫ И АЛЬДЕГИДЫ НА ОСНОВЕ мезо-ЗАМЕЩЕННЫХ БОРАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ

Червонова У.В., Груздев М.С., Колкер А.М.

*Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук,
Иваново, Россия
uch@isc-ras.ru*

Параллельное развитие флуоресцентной спектроскопии и фотохимии привело к расширению класса органических и неорганических хромофоров [1]. Борфторидные комплексы дипирролилметенов (BODIPY) являются наиболее перспективными из них. Они представляют интерес в качестве маркеров биомолекул [2], хемосенсоров [3], флуоресцентных переключателей [4], а также самоорганизующихся систем [5].

В общем случае синтез BODIPY включает стадии постановки защитной группы, конденсации с пиррольным кольцом, снятия защиты, окисления и собственно образования комплекса. Таким образом, нами были получены соединения с карбокси-группой и защитными эфирными группами (метокси-, 1'-пирролидин-2,5-дион-, трихлорэтокси). Путем проведения реакции этерификации с 4-гидрокисалициловым альдегидом синтезирован комплекс с активной альдегидной группой.



Все синтезированные соединения охарактеризованы методами ИК, ЯМР спектроскопии, масс-спектрометрии (MALDI) и элементного анализа, рассчитаны значения квантового выхода флуоресценции и Стоксова сдвига.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке гранта Президента РФ № МК-70.2014.3 и РФФИ в рамках научного проекта № 14-03-31280_мол_а.

1. A. Loudet, K. Burgess. *Chem. Rev.*, 2007, **107**, 4891-4932.
2. M. Sameiro, T. Gonsalves. *Chem. Rev.*, 2009, **109** (1), 190-212.
3. C.N. Baki, E.U. Akkaya. *J. Org. Chem.*, 2001, **66**, 1512-1513.
4. T.A. Golovkova, D.V. Kozlov, D.C. Neckers. *J. Org. Chem.*, 2005, **70**, 5545-5549.
5. A. Kaloudi-Chantzea, N. Karakostas, C.P. Raptopoulou, V. Psycharis, E. Saridakis, J. Griebel, R. Hermann. *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, **132** (46), 16327-16329.

Секция 1

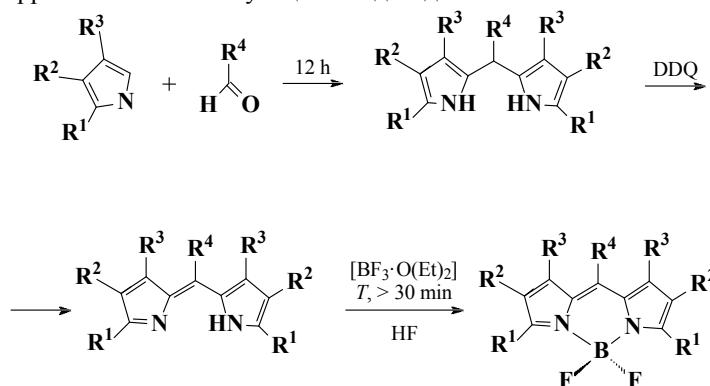
ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИЯ BODIPY ДЛЯ РАЗВИТИЯ МОЛЕКУЛЯРНОЙ СЕНСОРИКИ ЖИДКОФАЗНЫХ СИСТЕМ

Усольцев С.Д., Марфин Ю.С., Румянцев Е.В.

Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия
evr@isuct.ru

Борфторидные комплексы дипирринов, или Bodipy, в настоящее время привлекают все больший интерес исследователей из-за высоких квантовых выходов, чувствительности к полярности и химической активности сольватного окружения в сочетании с относительной инертностью молекул к агрессивным условиям среды [1].

Существует несколько подходов к синтезу функциональных производных Bodipy, наиболее гибким из которых является получение симметрично замещенных молекул путем конденсации пирролов с соответствующим альдегидом:



Данная стратегия обеспечивает высокую селективность в процессе получения красителей с заданными функциональными группами. На основе различных Bodipy в настоящее время изучаются возможности получения сенсоров концентрации молекулярного кислорода, неорганических и органических ионов, кислотности/основности, вязкости [2], полярности и других физико-химических параметров с большими перспективами для применения в экспресс-анализе. Настоящая работа направлена на синтез новых, функционализированных Bodipy для их последующих применений в качестве активных компонентов сенсоров жидкофазных материалов. Рассматриваются выбранные пути синтеза, идентификация полученных соединений, ряд их важнейших физико-химических свойств, в том числе демонстрирующих их практические значимые характеристики.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты № 14-03-31888 и 15-33-20002), а также стипендии Президента РФ (проект № СП-1742.2013.1).

1. Loudet A., Burgess K. // *Chemical reviews*. – 2007. – Т. 107. – №. 11. – С. 4891-4932.
2. Marfin Y. S. et al. // *Journal of Fluorescence*. – 2014. – Т. 24. – №. 6. – С. 1613-1619.

КАПИЛЛЯРНАЯ ПОСТОЯННАЯ И ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ РАСТВОРОВ ПРОПАН-ГЕЛИЙ

Хотиенкова М.Н., Гришина К.А.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт теплофизики Уральского отделения Российской академии наук, Екатеринбург, Россия
mkhotienkova@yandex.ru

Представленная работа посвящена определению поверхностного натяжения σ растворов компонентов природного газа – пропана и гелия. Поверхностное натяжение определялось по данным о капиллярной постоянной a^2 и ортобарическим плотностям раствора:

Секция 1

$$\sigma = 0.5a^2 g (\rho_l - \rho_v),$$

где g - ускорение свободного падения в месте проведения эксперимента $g = 9.8162 \text{ м/с}^2$, ρ_l и ρ_v - ортобарические плотности жидкой и паровой фаз соответственно.

В опытах использовался дифференциальный вариант метода капиллярного поднятия [1]. Измерения проведены по четырём изотермам в интервале температур 310 - 350 К и давлениях от давления насыщения чистого пропана до 4 МПа. Увеличение давления проводилось путём добавления порции гелия. Концентрации растворов определялись по экспериментальным данным [2]. В связи с отсутствием в литературе данных по ортобарическим плотностям, значения ρ_l и ρ_v определялись по методу, предложенному в работе [3]. Погрешность измерения a^2 составила 1-1.5 %, σ - 2-2.5 %.

На рисунке 1 представлена барическая зависимость капиллярной постоянной раствора пропан-гелий при четырёх исследованных температурах. Видно, что добавление гелия не приводит к изменению a^2 раствора. Расчёты показали, что значение поверхности натяжения с ростом равновесного давления и увеличением концентрации гелия также остаётся постоянным в пределах погрешности эксперимента.

Работа выполнена под руководством д.ф.-м.н. Байдакова В.Г., при финансовой поддержке комплексной программы фундаментальных исследований Уральского отделения Российской Академии наук (проект №15-1-2-6)

1. В.Г. Байдаков. Межфазная граница простых классических и квантовых жидкостей. Екатеринбург: УИФ «Наука», 1994, 372.
2. D.L. Schindler, G.W. Swift, F. Kurata. *Hydrocarbon Processing*, 1966, **45**, 11, 205-210.
3. Благой Ю.П. Исследование термодинамических свойств охлажденных газов и их растворов: Дисс. ... докт. физ.-мат. наук. Харьков: ФТИНТ АН УССР, 1970.

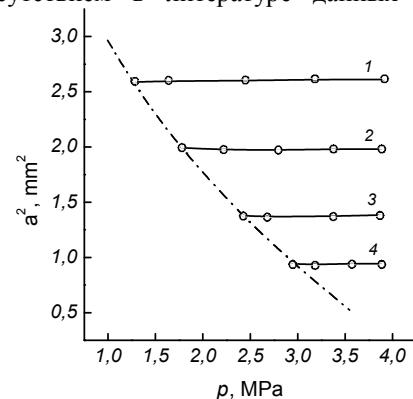


Рис. 1 Барическая зависимость капиллярной постоянной раствора пропан-гелий при температурах: 1 - $T=310$, 2 - 325, 3 - 340, 4 - 350 К.

поддержке комплексной программы

фундаментальных исследований Уральского отделения Российской Академии наук (проект

СИНТЕЗ И ФОТОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА 1,2,3-ТРИАЗОЛОВ, СОДЕРЖАЩИХ ЦИМАНТРЕНИЛЬНУЮ ГРУППУ

Волова Ю.В., Телегина Л.Н., Келбышева Е.С., Езерницкая М.Г., Стрелкова Т.В., Лойм Н.М.

Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова, Москва, Россия

popova-ln@mail.ru

Фотохромные соединения являются активно изучаемым классом веществ, которые потенциально могут быть использованы в качестве молекулярных переключателей, элементов памяти и химических сенсоров. В основном для этих целей используют органические и металлокомплексные соединения [1]. Однако на сегодняшний день описано мало примеров фотохромных соединений на основе металлоорганических соединений типа производных пентадиенилмanganецтрикарбонила с π - и π -донорными группами [2,3]. В настоящей работе впервые было изучено возможность использования цимантренильного производного триазола 1 и его соответствующих солей триазолия с различными противоионами 2-4 для создания фотохромных систем (рис.).

Секция 1

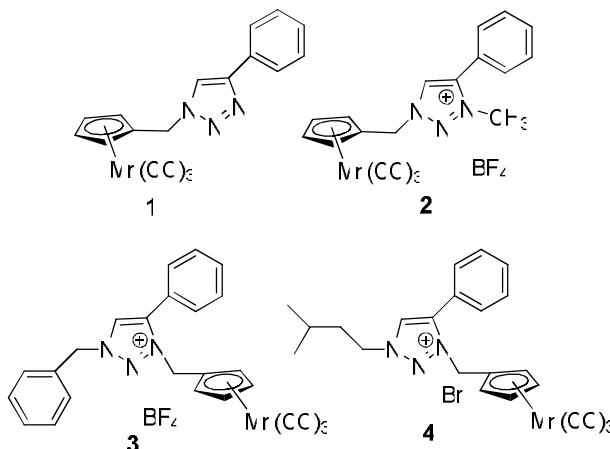


Рис. 1,2,3-триазолы, содержащие цимантренильную группу в положении 1N и 3N.

С целью изучения фотохимических свойств цимантренилтриазолов были получены 1,2,3-триазолы и их соответствующие соли, содержащие цимантренильный остаток. Следует отметить, что в случае триазола **1** наблюдается реакция переалкилирования в 1N положения, что приводит к получению симметричных органических солей триазолия. Были изучены фотохимические свойства полученные цимантренильных соединений. С помощью ИК-, ЯМР- и УФ-спектроскопии установлено, что в результате фотолиза трикарбонильные комплексы марганца, содержащие триазольную группу, образуются стабильные дикарбонильные хелатные соединения за счет координации атома азота триазольного кольца на атоме марганца как в случае триазола **1**, так и в случае солей **2-4**. При этом стоит отметить, что дикарбонильные хелаты солей триазолия оказываются более термодинамически стабильными, чем их нейтральные аналоги. Также термодинамическая стабильность солей практически не зависит от положения цимантренильного остатка. В УФ-спектрах наблюдается батохромный сдвиг длинноволнового максимума поглощения от 330 до 400-450 нм.

1. Akita M. *Organometallics*, 2011, **30**, 43-51.
2. Келбышева Е.С., Телегина Л.Н., Годовиков И.А., Стрелкова Т.В., Езерницкая М.Г., Локшин Б.В., Лойм Л.Н. *Изв. Акад. Наук. Сер. хим.* 2013, № 9, 2083-2085.
3. To T. T., Duke III C. B., Junker Ch. S., O'Brien C. M., Ross II Ch. R., Barnes C. E., Webster Ch. E., Burkey Th. J. *Organometallics*. 2008, **27**, 289-296.

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ АНИОНА НА АГРЕГАЦИОННОЕ ПОВЕДЕНИЕ 5,10,15,20-ТЕТРАКИС(4'-СУЛЬФОНАТОФЕНИЛ)ПОРФИРИНА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ СОЛЕЙ ЖЕЛЕЗА (III) И АЛЮМИНИЯ

Градова М.А., Лобанов А.В.

Институт химической физики имени Н.Н. Семенова РАН, Москва, Россия

m.a.gradova@gmail.com

Зависимость процесса самосборки *J*-агрегатов на основе дипротонированной формы мезотетракис(4-сульфонатофенил)порфирина (ТСФП) от природы аниона ранее наблюдалась только в неполярных средах [1] и в подкисленных водных растворах ряда солей с высокой ионной силой при pH < 2 [2]. В качестве альтернативных сред для получения *J*-агрегатов на основе ТСФП в данной работе предлагается использовать водные растворы солей ряда металлов (в частности, Fe³⁺ и Al³⁺) с высоким значением константы гидролиза по катиону.

Секция 1

В подобных средах за счет процессов гидролиза достигаются оптимальные значения pH и ионной силы раствора, способствующие самосборке *J*-агрегатов. При этом присутствие в среде поликатионных продуктов поликонденсации аква- / гидроксокомплексов металла, способных к ионному связыванию с периферийными сульфогруппами, обеспечивает протекание процесса агрегации при сравнительно мягких условиях (pH 3 – 4, $I = 5 – 50$ ммоль/л, что соответствует концентрации соли металла порядка $10^{-2} – 10^{-3}$ моль/л).

В подобных средах было отмечено влияние природы аниона на кинетику агрегации ТСФП и структуру продуктов самосборки. Так, при одинаковой исходной концентрации ионов Al^{3+} в среде AlCl_3 процесс агрегации ТСФП протекает быстрее, чем в присутствие $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, в то время как в растворе $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ процесс самосборки агрегатов полностью ингибирован (Рис. 1а). Полученные агрегаты также отличаются по форме и интенсивности сигналов в спектрах кругового дихроизма, что свидетельствует о различной упаковке мономеров в составе супрамолекулярного ансамбля (Рис. 1в). По-видимому, эти различия связаны с непосредственным участием анионов в стабилизации структуры *J*-агрегата посредством мостиковых ионных и / или водородных связей с протонированными атомами азота в составе тетрапиррольного макроцикла.

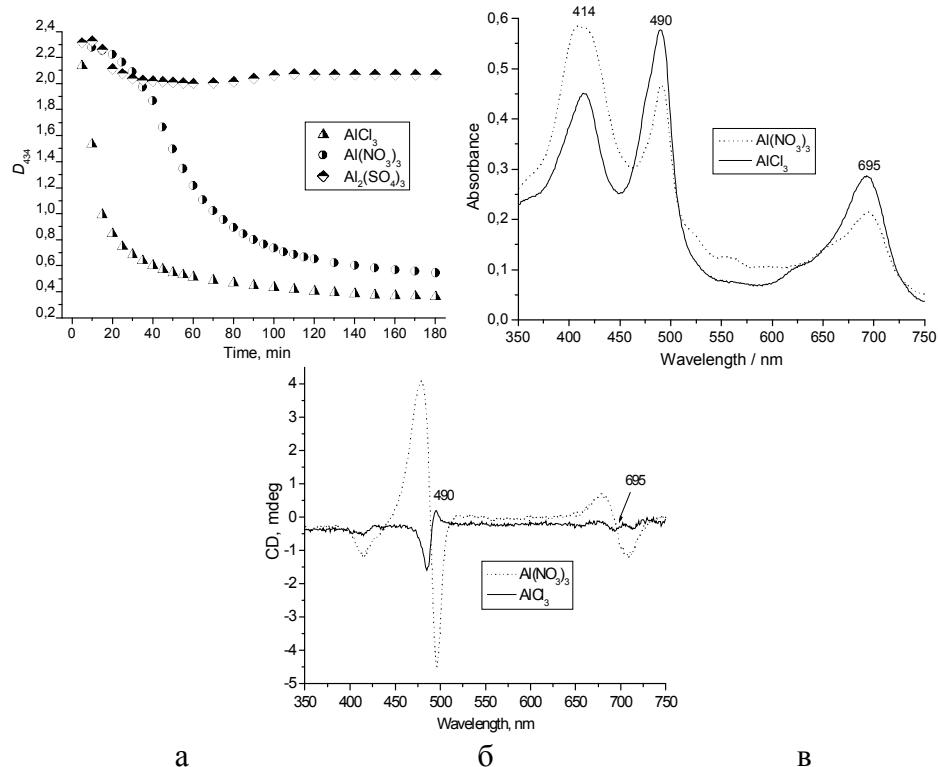


Рис. 1. а – Кинетика агрегации ТСФП в водных растворах различных солей алюминия при $C_{\text{Al}^{3+}} = 10$ ммоль/л; б, в - Спектры поглощения (б) и кругового дихроизма (в) для *J*-агрегатов ТСФП в водных растворах различных солей алюминия при $C_{\text{Al}^{3+}} = 5$ ммоль/л.

1. G. De Luca, A. Romeo, L.M. Scolaro. *J. Phys. Chem. B*, 2006, **110**, 7309-7315.
2. H.-L. Ma, W.-J. Jin. *Spectrochimica Acta Part A*, 2008, **71**, 153-160.

Секция 1

СТРУКТУРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СМЕСИ H_3PO_4 – ДМФА ПО ДАННЫМ МЕТОДА AB INITIO МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ

Хатунцева Е.А., Крестьянинов М.А., Федорова И.В., Сафонова Л.П.
Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново
hatunckat@yandex.ru

Компьютерное моделирование давно дает возможность получать и детально анализировать структурные и энергетические характеристики каждой индивидуальной молекулы системы, давая очень важную микроструктурную информацию, недоступную для любого физического эксперимента.

В настоящей работе проведено исследование структурных параметров бинарного раствора слабой протонной кислоты (H_3PO_4) в органическом растворителе (ДМФА) во всей области состава с позиций метода квантовой молекулярной динамики Кара-Парринелло. Такие растворы эффективно используются при создании протон-проводящих гелевых электролитов и мембран.

Моделирование системы проведено при температуре 300 К в течение 20 пс с помощью программного пакета CPMD. Кубическая ячейка с периодическими граничными условиями содержала 27 молекул. Первоначально система тестировалась на чистой фосфорной кислоте. В дальнейшем начальная конфигурация модельной системы создавалась внесением соответствующего числа молекул ДМФА в ячейку вместо молекул H_3PO_4 . Объем ячейки соответствовал экспериментальным значениям плотности соответствующих растворов. Для описания атом-атомных взаимодействий использовались стандартные псевдопотенциалы Вандерbiltа с локальным обменно-корреляционным функционалом BLYP. Для разложения волновой функции электрона использовались плоские волны с энергией обрезания 25 Ry. Фиктивная электронная масса была выбрана равной 500 а.и. Шаг интегрирования составил 4 а.и. ~ 0.1 фс. Первоначальное уравновешивание системы проводилось методом классической молекулярной динамики в течении 1 нс.

Исследована преимущественная ориентация ближайших соседей и структура первой сольватной оболочки всех компонентов смеси посредством функций радиального распределения. Показано, что как между молекулами фосфорной кислоты, так и между молекулами H_3PO_4 и ДМФА в смесях образуются прочные водородные связи. Результаты расчета сопоставлены с данными полученными нами ранее путем проведения квантово-химического расчета (B3LYP/6-31++G**) и классического молекулярно-динамического моделирования. Изучен энергетический профиль процесса переноса протона от атома кислорода молекулы фосфорной кислоты к атому кислорода другой молекулы кислоты или ДМФА. Оценена вероятность нахождения протона между атомами кислорода при различных О...О расстояниях, для каждого случая определена высота энергетического барьера. На основе автокорреляционных функций получены колебательные спектры и сравнены с экспериментальными значениями.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержки РФФИ (№ 14-03-00481, № 15-43-03088).

AB INITIO МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ФОСФОРНОЙ И ФОСФОРИСТОЙ КИСЛОТ

Хатунцева Е.А., Крестьянинов М.А., Федорова И.В., Сафонова Л.П.
Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново
hatunckat@yandex.ru

Применение оксикислот фосфора в качестве протон-проводящих электролитов в топливных ячейках обуславливает важность изучения процессов и явлений происходящих

Секция 1

в этих кислотах. Одними из таких кислот являются фосфорная и фосфористая кислоты, изучению некоторых особенностей которых посвящена данная работа.

В настоящее время для изучения процессов, происходящих в растворах различных жидкостей, все чаще применяются методы квантовой молекулярной динамики. Эти методы являются более универсальными, т.к. они основаны на первых принципах, по сравнению с методами классической молекулярной динамики, где для решения классических уравнений движения Ньютона применяются эффективные межчастичные потенциалы. Помимо универсальности *ab initio* молекулярная динамика позволяет фиксировать процессы, связанные с движением легких частиц, например, протонов, что является актуальным для настоящего исследования.

Изучение структурных и энергетических характеристик фосфорной и фосфористой кислот, а также их колебательных спектров проводилось с помощью метода квантовой молекулярной динамики Кара-Паринелло в программном пакете CPMD. Моделирование проводилось при $T = 300$ К, кубическая ячейка содержала 27 молекул кислоты, использовался базис плоских волн с энергией обрыва 25 Ry. Длины ребер ячейки соответствовали экспериментальной плотности чистых кислот. Для описания атом-атомных взаимодействий применялись стандартные псевдопотенциалы Вандерbiltа с локальным обменно-корреляционным функционалом BLYP. Фиктивная электронная масса была выбрана равной 500 а.у.. Шаг интегрирования составил 4 а.у. ~ 0.1 фс. Первоначальное уравновешивание системы проводилось методом классической молекулярной динамики в течении 1 нс.

В результате, нами получены атом-атомные функции радиального распределения фосфорной и фосфористой кислот, вероятности нахождения протона между двумя атомами кислорода, энергетические профили переноса протона, а также автокорреляционные функции, из которых найдены колебательные спектры. Рассчитанные структурные характеристики фосфорной и фосфористой кислот находятся в хорошем согласии с полученными ранее данными (квантово-химический расчет [1] и эксперимент [2-4]). Колебательные спектры сравнены с экспериментальными и рассчитанными в [5].

Работа выполнена при частичной финансовой поддержки РФФИ (№ 14-03-00481, № 15-43-03088).

1. I.V. Fedorova, S.P. Krishtal', M.G. Kiselev, L.P. Safonova. *Russ. J. Phys. Chem.*, 2006, **80**, Suppl. 1, S7-13.
2. R.H. Tromp, S.H. Spieser, G.W. Neilson. *J. Chem. Phys.*, **110**, 1999, 2145-2150.
3. M. Souhassou, E. Espinosa, C. Lecompte, R.H. Blessing. *J. Acta Cryst.*, 1995, B51, 661-668.
4. G. Beckerh, H.-D. Hausen, O. Mundt, et al. *Z. anorg. allg. Chem.*, **691**, 1990, 17-31.
5. E. Tsuchid. *J. Phys. Soc. Jpn.*, **75**, 2006, 054801-054809.

КОЭФФИЦИЕНТЫ МЕЖФАЗНОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ И ИЗМЕНЕНИЯ ЭНЕРГИИ ГИББСА ПЕРЕНОСА ПИРИДОКСИНА ИЗ ВОДЫ В ВОДНО-ЭТАНОЛЬНЫЙ РАСТВОРИТЕЛЬ

Гамов Г.А.¹, Граждан К.В.¹, Гущина А.С.¹, Шарнин В.А.^{1,2}

¹*Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия*

²*Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия*

kax504@isuct.ru

Непосредственные измерения растворимости органических и неорганических веществ в липидных мембранах сопряжены со значительными трудностями. По этой причине в качестве моделей этих мембран зачастую выступают органические растворители. Для оценки биораспределения лекарственных веществ часто используется *n*-октанол. Также

Секция 1

применяют гексан, неполярный растворитель, который имитирует окружение распределяемого вещества в центре фосфолипидного бислоя.

Для определения макроскопического изменения энергии Гиббса переноса пиридоксина из воды в водно-этанольный растворитель был выбран метод распределения между несмешивающимися фазами. Эксперимент осуществлялся аналогично описанному в работе [1]. Результаты исследования сведены в таблицу.

Таблица. Коэффициенты межфазного распределения и изменения энергии Гиббса переноса пиридоксина из воды в водно-этанольные смеси

X_{EtOH}	0	0.05	0.1	0.2	0.3	0.5
$C^0(\text{PN}) \cdot 10^4$, моль/л	1.5365	1.5365	1.5365	1.5365	1.5365	1.5319
$[\text{PN}]^{\text{Hex}} \cdot 10^4$, моль/л	0.0581	0.0761	0.0863	0.0622	0.0245	0.0246
$[\text{PN}]^{\text{H}_2\text{O}} \cdot 10^4$, моль/л	1.4784	-	-	-	-	-
$[\text{PN}]^{\text{H}_2\text{O-EtOH}} \cdot 10^4$, моль/л	-	1.4604	1.4502	1.4743	1.5120	1.5073
P_1	0.0393	-	-	-	-	-
P_2	-	0.0521	0.0595	0.0422	0.0162	0.0163
$\Delta_{\text{tr}}G^\circ(\text{PN}) \pm 0.20$, кДж/моль	0	0.70	1.03	0.18	-2.20	-2.18

Полученные данные использованы для оценки коэффициентов проницаемости гексана для пиридоксина из водно-этанольного растворителя. Установлены области состава бинарного растворителя, в которых диффузия пиридоксина сквозь модельную мембрану в водную среду максимальна.

Работа выполнена в НИИ термодинамики и кинетики химических процессов Ивановского государственного химико-технологического университета в рамках государственного задания Министерства образования и науки РФ при поддержке гранта Президента РФ (договор № 14.Z56.14.5963-МК)

1. K.V. Grazhdan, G.A. Gamov, S.V. Dushina, V.A. Sharnin, *Russ. J. Phys. Chem. A*, 2012, **86(11)**, 1679-1681.

ТАУТОМЕРНЫЕ РАВНОВЕСИЯ ПИРИДОКСИНА В ВОДНО-ЭТАНОЛЬНОМ РАСТВОРИТЕЛЕ

Завалишин М.Н.¹, Граждан К.В.¹, Гамов Г.А.¹, Шарнин В.А.^{1,2}

¹Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

²Институт химии растворов РАН, Иваново, Россия

zavalishin00@list.ru

Целью настоящей работы является изучение влияния водно-этанольного растворителя на таутомерные равновесия с участием пиридоксина, биологически активного соединения, играющего ключевую роль в метаболизме и биосинтезе многих биомолекул. Для определения констант таутомеризации был использован спектрофотометрический метод, подробно описанный в [1, 2]. Способ расчета предполагает нахождение площадей пиков, относящихся к цвиттер-ионной и нейтральной форме пиридоксина. Их отношение, деленное на постоянную, определяемую путем линеаризации зависимости площади пика PN^\pm от площади пика PN^0 во всем исследованном диапазоне составов растворителя, равно K_z (см. табл.)

Таблица. Константы таутомерного равновесия пиридоксина в растворителе вода-этанол

X_{EtOH}	0	0.1	0.2	0.3	0.5	0.7	0.8
$K_z \pm 0.10$	2.35	2.20	1.65	0.99	0.64	0.33	0.08

Секция 1

Константа таутомерного равновесия, а, следовательно, и содержание цвиттер-ионной формы пиридоксина непрерывно снижается при увеличении концентрации органического сорасторителя. С помощью полученных данных рассчитаны микроконстанты протолитического равновесия пиридоксина, а также изменения энергии Гиббса переноса нейтральной и цвиттер-ионной форм пиридоксина.

Работа выполнена в НИИ термодинамики и кинетики химических процессов Ивановского государственного химико-технологического университета в рамках государственного задания Министерства образования и науки РФ при поддержке гранта Президента РФ (договор № 14.Z56.14.5963-МК)

1. J. Llor, S.B. Asensio, *J. Solut. Chem.*, 1995, **24(12)**, 1293-1305.
2. J.M. Sanchez-Ruiz, J. Llor, M. Cortijo, *J. Chem. Soc. Perk. Trans. 2*, 1984, 2047-2051.

ВЛИЯНИЕ ВОДНО-ЭТАНОЛЬНОГО РАСТВОРИТЕЛЯ НА КОНСТАНТУ ПРОТОНИРОВАНИЯ ПИРИДОКСИНА

Зорина А.А.¹, Гущина А.С.¹, Гамов Г.А.¹, Шарнин В.А.^{1,2}

¹*Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия*

²*Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия*

kax504@isuct.ru

Пиридоксин (PN), наряду с пиридоксалем (PL) и пиридоксамином (PM), является одной из свободных форм витамина В₆. В организме человека из этих трех соединений синтезируется пиридоксаль-5-фосфат (PLP), который выступает в качестве кофермента большого числа ферментов азотистого обмена (трансамина, декарбоксилаз и др.) [1]. Производные PLP проявляют активность в 140[2]-160[1] биохимических реакциях. PLP-зависимые ферменты играют ключевую роль в метаболизме аминокислот, жиров и углеводов, а также биосинтезе гормонов, нейротрансмиттеров и гема [3].

Целью настоящей работы является изучение влияния водно-этанольного растворителя на протолитические равновесия с участием пиридоксина. Для определения констант протонирования пиридоксина был выбран потенциометрический метод. Результаты эксперимента сведены в таблицу.

Таблица. Константы протонирования пиридоксина в водно-этанольном растворителе

X_{EtOH}	$\lg K_b$
0	4.969±0.016
0.05	4.581±0.015
0.1	4.594±0.016
0.2	4.562±0.012
0.3	4.551±0.015
0.5	4.664±0.013
0.7	4.934±0.014
0.8	5.270±0.012
0.9	5.107±0.014

Зависимость константы протонирования пиридоксина от содержания этанола в бинарном растворителе экстремальна с минимумом при $X_{\text{EtOH}} = 0.3$ и максимумом при $X_{\text{EtOH}} = 0.8$ (табл.). Даже небольшое количество этанола, введенное в систему, ослабляет основные свойства пиридоксина практически до минимума.

Работа выполнена в НИИ термодинамики и кинетики химических процессов Ивановского государственного химико-технологического университета в рамках государственного задания Министерства образования и науки РФ при поддержке гранта Президента РФ (договор № 14.Z56.14.5963-МК)

Секция 1

1. M.L. di Salvo, M.K. Safo, R. Contestabile *Front. Biosci. (Elite Ed.)*, 2012, **4(1)**, 897-913.
2. R. Percudani, A. Peracchi, *EMBO Rep.*, 2003, **4(9)**, 850-854.
3. D.B. McCormick, *Biochemistry of coenzymes*, in: R.A. Meyers (Ed.), *Encyclopedia of Molecular Biology and Molecular Medicine*, vol. 1, VCH, Weinheim, Germany, 1996, pp. 396-406.

ЭФФЕКТ «ПРИСУТСТВИЯ» БИЛИРУБИНА В РЕАКЦИЯХ ОБРАЗОВАНИЯ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ КОМПЛЕКСОВ АЛЬБУМИНА С МАЛЫМИ ГЕТЕРОЦИКЛАМИ

Кочергин Б.А., Курсин М.Е., Соломонов А.В., Румянцев Е.В.

¹Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

Благодаря своей полифункциональности, легкости в идентификации, биосовместимости и доступности альбумины стали широко известны. Ввиду наличия гидрофобных и гидрофильных сайтов связывания в молекуле протеина возможно включение в структуру различных соединений, таких как гормоны, жирные и желчные кислоты, ионы металлов, что обеспечивает транспортную функцию данного типа белков. Тем не менее, интерес к проблеме взаимодействия белков и лигандов постоянно повышается по причине того, что актуальность проблемы доставки лекарственных препаратов неуклонно растет и идет поиск биосовместимых транспортных систем. Кроме того, природа и величина взаимодействия веществ с альбумином значительно влияет на их биодоступность для организма. Ввиду большого числа возможных взаимодействий требуется индивидуальный подход к их экспериментальной оценке с учетом свойств исследуемых препаратов. Кроме того, степень и интенсивность связывания оказывают существенное влияние на фармакокинетические, фармакодинамические и токсические свойства веществ, тканевое связывание, механизм действия активного препарата, его концентрацию на рецепторном участке и в организме в целом, а также степень и скорость биодеградации соединения. Одной из серьезных проблем в изучении связывающей способности белков является влияния дополнительных лигандов на процессы комплексообразования. В этой связи был выбран билирубиновый комплекс альбумина, так как белок является основным транспортером данного желчного пигмента в организме человека. Билирубин, являясь гетероциклической молекулой, занимает один из активных сайтов связывания белка, закрывая его для других лигандов. В то же время он создает дополнительные сайты связывания в собственной структуре для дополнительной координации исследуемых молекул.

Работа посвящена изучению возможности влияния билирубина как дополнительного лиганда на способность альбумина к транспортировке урацила, тимина и их производных. Принимая во внимание способность сывороточных альбуминов к флуоресценции, использование методов синхронной и эмиссионной флуоресценции было наиболее целесообразными. Метод эмиссионной флуоресценции позволил определить различие кинетические и термодинамические параметры связывания, а также величины, характеризующие флуоресцентный резонансный перенос энергии. Метод синхронной флуоресценции позволяет зафиксировать изменения в конформации протеина. На основании полученных данных можно с уверенностью говорить о дополнительной координации гетероциклических молекул билирубином.

Работа выполнена при поддержке стипендии Президента Российской Федерации молодым ученым и аспирантам, осуществляющим перспективные научные исследования и разработки по приоритетным направлениям модернизации российской экономики на 2013–2015 гг. № СП-6898.2013.4 и гранта Президента Российской Федерации МК-287.2014.3 (2014 – 2015 гг.).

Секция 1

ОКСИКИСЛОТЫ ФОСФОРА: ИК-СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ

Васильев Н.А.¹, Фадеева Ю.А.², Крестьянинов М.А.², Сафонова Л.П.²

¹*Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия*

²*Институт химии растворов им. Г.А.Крестова РАН, Иваново, Россия*

jaf@isc-ras.ru

С фундаментальной точки зрения оксикислоты фосфора (H_3PO_4 , H_3PO_3), а также их органические производные, представляют несомненный интерес как протон-проводящие системы, а многие особенности их поведения в чистом виде и в различных растворителях связаны со структурой водородных связей в этих кислотах. В качестве объектов исследования были выбраны следующие кислоты фосфора: фосфорная кислота (H_3PO_4), фосфористая кислота (H_3PO_3), метилфосфористая ($(CH_3)H_2PO_3$), этилфосфористая ($(C_2P_5)H_2PO_3$). Анализ структуры водородных связей в растворах этих кислот проводился методом ИК-спектроскопии. К сожалению литературных данных по колебательным спектрам этих кислот не достаточно или они ограничены узким интервалом частот, поэтому на данном этапе нами получены ИК-спектры кислот в кристаллическом и жидким (только H_3PO_4 , H_3PO_3) состоянии и проведен анализ полученных данных. Основной задачей данной работы на данном этапе являлось получение как можно более точного и подробного соотнесения спектральных линий с функциональными группами и структурными фрагментами вышеперечисленных кислот.

Спектры 100%-ных кислот были получены на спектрометре Vertex V80 (Bruker) в интервале частот 400 – 4000 cm^{-1} с разрешением 2 cm^{-1} при комнатной температуре. Кристаллические кислоты смешивались и растирались с сухим KBr (весовое соотношение 1:100) в сухом боксе, а затем полученные порошки прессовались в таблетки, для которых записывались спектры пропускания/поглощения. С использованием имеющихся литературных данных проведено соотнесение наблюдаемых спектральных полос. Полученные экспериментально спектры проанализированы с точки зрения структуры и распределения водородных связей в изучаемых кислотах.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты № 14-03-00481 и 15-43-03088). ИК спектры пропускания/поглощения сняты на оборудовании (Vertex V80 (Bruker)) центра коллективного пользования "Верхневолжский региональный центр физико-химических исследований".

ТЕРМОХИМИЯ ОБРАЗОВАНИЯ НЕКОТОРЫХ АМИНОКИСЛОТ И ПЕПТИДОВ В ВОДНОЙ ФАЗЕ

Овчинников В.В., Смердягина А.А., Кремлева Н.В.

Казанский национальный исследовательский технический университет им. А.Н. Туполева (КНИТУ-КАИ), Казань, Россия

chem_yvo@mail.ru

Структуру аминокислот, которые обычно присутствуют в пептидах и белках, можно разделить на некоторые группы [1]. Первая из них сформирована из кислот, содержащих не ионные боковые группы: это - I - глицин (Gly), II - L-аланин (Ala), III - валин (Val), IV - L- треонин (Thr).

Мы проанализировали теплоты образования ($\Delta_{обр}H^\circ$) и растворения их в воде (Δ_pH°) для соединений (I-IV) в конденсированной фазе и вычислили теплоты их сольватации ($\Delta_{водн}H^\circ$) как сумма упомянутых выше двух параметров. Они представляют собой следующие значения: для кислоты I: -528.5, -14.2, -542.7; для кислоты II: -559.5, -9.7, -569.2; для

Секция 1

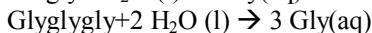
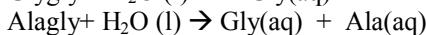
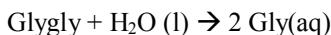
кислоты III: -628.9, -5.2, -634.1; для кислоты IV: -563.0, -9.6, -572.6 кДж/моль соответственно.

Эти данные дали нам возможность вычислить корреляционное уравнение, в котором N это число валентных электронов, а g - число свободных пар электронов гетероатомов (N: и :O:)

$$\Delta_{\text{водн.}}H^\circ = (-488.0 \pm 18.2) - (4.9 \pm 0.9) (N-g); r = 0.967, S_o = 12.1, n = 4.$$

Используя это уравнение мы вычислили значения $\Delta_{\text{водн.}}H^\circ$ для аминокислот той же самой группы: для V - фенилаланина (Phe) -703.6, для VI - лейцина (Leu) -654.6 и VII - тирозина (Tyr) -693.8 кДж/моль соответственно.

Все данные необходимы для вычисления теплоты реакций гидролиза конденсированных пептидов ($\Delta_{\text{hydr}}H^\circ$) с низкой молекулярной массой: VIII – глицилглицин (Glygly, -747.7), IX - N-dl-аланилглицин (Alagly, -777.4), X - N-(N-глицилглицил)глицин (N-Glyglygly, -813.0) и XI - человеческий гормон (TyrGlyGlyPheLeuOH, -225.8) кДж/моль соответственно. Теплота образования жидкой воды равна -285.8 кДж/моль.



Теплоты реакций гидролиза составили -51.9, -48.7, -243.5 и -264.2 кДж/моль соответственно. Полученные результаты показывают, что низкомолекулярные пептиды экзотермически гидролизуются в воде. Среднее между первыми двумя значениями (-53.9 ± 4.2 кДж/моль) может быть принято за меру энергии связи (O)C–N в пептидах.

1. V.V. Ovchinnikov. *American Journal of Physical Chemistry*, 2013, 1, 1-8.

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ АДСОРБЦИИ КРАСИТЕЛЯ НА САМООРГАНИЗОВАННЫХ СИСТЕМАХ НА ОСНОВЕ ПОЛИТИТАНАТА КАЛИЯ

Косарев А.В., Гороховский А.В., Третьяченко Е.В., Ковалева Д.С.
ФГБОУ ВПО «Саратовский государственный технический университет
имени Гагарина Ю.А.», Саратов, Россия
aleteia@inbox.ru

Проблема очистки сточных вод от красителей в настоящее время приобретает в настоящее время все большую роль. Одним из наиболее эффективных физико-химических методов является фотокаталитический с применением полупроводниковых компонентов на основе полититанатов калия (ПТК). Нами разработаны математические модели, описывающие следующие характеристики фотокаталитизаторов на основе ПТК по отношению к удалению красителя метиленового синего из промышленных сточных вод. Данные модели позволяют решить следующие задачи: определить зависимость концентрации адсорбента от глубины заполнения адсорбента; рассчитать коэффициент защитного действия адсорбента в отсутствии и в присутствии фотокаталитического действия; найти время защитного действия адсорбента в отсутствии и в присутствии фотокаталитического действия; произвести учет вкладов адсорбции и фотокаталитического действия в общий процесс снижения концентрации красителя в водной фазе; учесть роль диффузионного фактора при адсорбции метиленового синего на ПТК; рассчитать стоимость очистки.

Выражение для константы k_a скорости адсорбции имеет вид:

$$k_a = \frac{1}{\tau} \ln \left(\frac{c_0 - c_\infty}{c_0} \right),$$

Секция 1

где τ – среднее время процесса адсорбции, c_0 – начальная концентрация адсорбтива, c_n и c_k – начальная и конечная концентрация адсорбтива соответственно. Выражение, описывающее зависимость изменения Δc концентрации красителя в водной макрофазе, имеет вид:

$$\Delta c = \frac{c_0 \Delta c_{\min}}{c_0 - c_0 \exp(-k_a t) + \Delta c_{\min} \exp(-k_a t)},$$

где Δc_{\min} – минимальное значение величины Δc , в условиях заполнения всех адсорбционных центров ПТК.

Коэффициент k защитного действия представляет собой величину:

$$k = \frac{\Gamma_{\infty} \Delta \Omega}{v c_0},$$

где Γ_{∞} – предельная адсорбция, $\Delta \Omega$ – площадь поверхности адсорбента, v – скорость потока.

Тогда минимальная масса m_{\min} и стоимость C очистки взаимосвязаны следующим образом:

$$C = m_{\min} C_0 = \frac{v(c_n - c_k) + \gamma}{\Gamma_{\infty}} C_0,$$

где C_0 – стоимость единицы массы адсорбента.

Полученные результаты являются теоретической основой применения ПТК в качестве высокоеффективных средств очистки промышленных сточных вод на основе сочетания адсорбционных, диффузионных и фотокаталитических свойств.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ИОНООБМЕННОГО И МОЛЕКУЛЯРНО-СИТОВОГО МЕХАНИЗМОВ АДСОРБЦИИ НА АЛЮМОСИЛИКАТАХ

*Косарев А.В., Тихомирова Е.И., Истрашкина М.В.
ФГБОУ ВПО «Саратовский государственный технический университет
имени Гагарина Ю.А.», Саратов, Россия
aleteia@inbox.ru*

Проблема очистки сточных вод от анионов (сульфатов, фосфатов, нитратов и др. систем) в настоящее время весьма актуален. Это обусловлено достаточно высокой токсичностью многих представителей данных систем и высоким объемом поступления их в окружающую среду. Очень важной является эта проблема в экологии и мелиорации [1]. Одним из эффективных физико-химических методов очистки сточных вод от частиц молекулярного и ионного строения является адсорбция. При этом в качестве адсорбентов в таких случаях часто применяют природные и синтетические алюмосиликаты, как в индивидуальном состоянии, так и в смесях между собой и другими минеральными системами, например, с углекислым газом. Ввиду этого является актуальной задача моделирования адсорбционных свойств алюмосиликатных систем по отношению к неорганическим анионам. Ионообменный механизм является хемосорбционным и обусловлен структурой алюмосиликата, трехмерный каркас которого образован соединяющимися через вершины тетраэдрами $[\text{AlO}_4]^{5-}$ и $[\text{SiO}_4]^{4-}$. В ходе адсорбции происходит обмен внутренних катионов алюмосиликата, нейтрализующих отрицательный заряд каркаса, на катионы адсорбтива – тяжелых металлов, содержащихся в воде. В рамках данного механизма может интерпретироваться извлечение фосфат-ионов из водных растворов с помощью алюмосиликатов [2].

Молекулярно-ситовой механизм обусловлен физическими факторами. Особенностью строения алюмосиликатов является их сотовообразная структура с относительно близкими по форме к шарообразной полостями молекулярных размеров, сообщающимися узкими отверстиями. Стенки полостей образованы тетраэдрическими группами $[\text{AlO}_4]^{5-}$ и $[\text{SiO}_4]^{4-}$.

Секция 1

Полости занимают половину объема всего кристалла. Каждая из них по трем взаимно перпендикулярным направлениям сообщается с соседними через «окна».

Для характеристики адсорбционных возможностей образца алюмосиликата по обоим механизмам нами предлагается соотношение σ :

$$\sigma = \frac{\Gamma_\infty(M)}{\Gamma_\infty(K)},$$

где $\Gamma_\infty(M)$ и где $\Gamma_\infty(K)$ – величины предельных адсорбций данного адсорбента по молекулярному адсорбату и по катиону соответственно. В качестве сравнительной адсорбции по катиону в случае алюмосиликатных систем обосновано применение иона Pb^{2+} .

Величина σ позволяет рассчитать коэффициент межфазного распределения и эффективность адсорбции с учетом вклада молекулярно-ситового механизма.

Настоящая работа актуальна в решении круга задач инженерной экологии, связанных с обеспечением устойчивого развития промышленных экосистем в условиях повышенной техногенной нагрузки.

1. О.В. Атаманова *Мелиорация и водное хозяйство*, 2006, 1, 26-28.
2. О.Б. Назаренко, Р.Ф. Зарубина *Известия Томского политехнического института*, 3013, 322, 11-14.

ИЗМЕНЕНИЕ СТРУКТУРЫ БЛИЖНЕГО ОКРУЖЕНИЯ ИОНОВ La^{3+} , Gd^{3+} , Lu^{3+} В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ КОНЦЕНТРАЦИИ

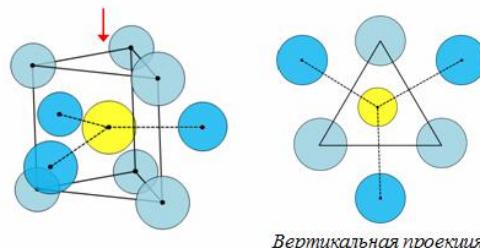
Критский И.Л.¹, Смирнов П.Р.², Гречин О.В.¹

¹*Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия*

²*Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия*

axon92@list.ru

Рассмотрены основные закономерности изменения ближнего окружения ионов лантаноидов при изменении концентрации растворов на примере La^{3+} , Gd^{3+} , Lu^{3+} - первом, центральном и последнем ионах серии. Установлено, что ионы лантаноидов в насыщенных растворах координируют 6 молекул воды в виде тригональной призмы. При разбавлении в первую координационную сферу встраиваются дополнительные молекулы воды, размещаясь на более дальних расстояниях (рис. 1). Таким образом, можно утверждать, что в серии ионов лантаноидов при изменении концентрации наблюдается смещаемое равновесие между шестью и девятью координированными аквакомплексами (рис. 2), причем расположение молекул воды в первой сфере в виде тригональной призмы сохраняется даже в насыщенном растворе. Следует отметить, что геометрическая структура первой координационной сферы для всех ионов в серии представляет собой постоянный остов из шести молекул воды, расположенных в вершинах тригональной призмы и дополнительных молекул воды в аксиальных положениях, наличие которых зависит от ионного радиуса комплексообразователя. Так, ввиду лантаноидного сжатия, координационное число (КЧ) лантана близко к девяти, а лютетия имеет КЧ близкое к восьми. Концентрация растворов также влияет на структуру ближнего окружения ионов (рис. 2): при повышении дефицита растворителя, молекулы воды, находящиеся в более дальних аксиальных положениях, выходят из координационной сферы иона-комплексообразователя, включаясь в гидратные оболочки других ионов. Так же, в работе рассмотрена возможность существования аквакомплексов с координационным числом равным восьми, имеющих (энергетически более выгодную) структуру тетрагональной антипризмы.



Вертикальная проекция

Рис. 1. Схема ближнего окружения ионов лантаноидов.

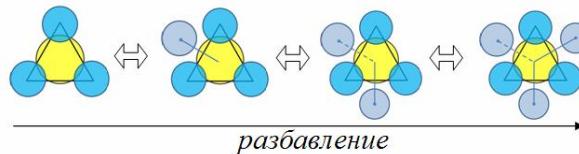


Рис. 2. Смещение равновесия между шести- и девятикоординированным комплексами при изменении концентрации раствора.

КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ Ti(IV) И Dy(III) С D(DL)-ВИННОЙ КИСЛОТОЙ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ПО ДАННЫМ рН-МЕТРИИ И ЯМ-РЕЛАКСАЦИИ

Айсувакова О.П.¹, Безрядин С.Г.², Чевела В.В.³, Кузякин Д.В.²,
Иванова В.Ю.³, Кузякина О.А.¹

¹Оренбургский государственный педагогический университет, Оренбург, Россия

²Оренбургский государственный аграрный университет, Оренбург, Россия

³Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань, Россия
oaisuvakova@gmail.com

Нами методами рН-метрического титрования и ЯМР-релаксации изучено комплексообразование в гетероядерных системах титан(IV) – диспрозий(III) - d(dl)-винная кислота широком диапазоне рН = 1.1 -10.5. Математическое моделирование данных рН-метрии и ЯМР-релаксации проводилось с помощью программы CPESSP [1]. Впервые получена информация о составе, константах устойчивости и релаксационной эффективности гетероядерных d(dl)-тартратов Ti(IV) и Dy(III) в водно-сульфатных растворах d-(dl)-винной кислоты при мольном отношении металл₁:металл₂:лиганд 1:1:2-1:1:6 (B_M=0,0026-0,01M, C_L=0,0055-0,063M). Показана возможность образования гетероядерных комплексов во всем изученном диапазоне рН (1.10-10.5). Рассматривая составы гетероядерных тартратов комплексов, необходимо отметить, что с d-(dl)-винной кислотой ионы Ti(IV) и Dy(III) образуют как би-, так и тетраядерные формы. Обнаружены формы с соотношением металл₁:металл₂:лиганд 1:1:2, 1:1:4, 1:1:6, 2:2:4, 2:2:8, 2:2:12.

Закономерности в относительной устойчивости диастереомерных тартратных комплексов Dy(III) и Ti(IV) позволяют сделать следующие выводы. При соотношении реагентов 1:1:2 для гетероядерных комплексов Dy(III) и Ti(IV) стереоспецифичность не выявлена. В случае комплексов состава [1:1:2:2] ($[\text{DyTi}(\text{H}_3\text{Tart})_2]^{3+}$), [1:1:2:4] ($[\text{DyTi}(\text{H}_2\text{Tart})_2]^{3+}$) и [1:1:2:12] ($[\text{DyTi}(\text{OH})_4(\text{Tart})_2]^{5-}$) показано, что относительная устойчивость диастереомеров определяется только статистическим фактором, что указывает на отсутствие взаимного влияния лигандов в данном случае. Высокие значения логарифма структурного фактора $Q_{q,1,1}$ (0.45, 0.50, 0.34 логарифмических единиц) для форм [1:1:2:9], [1:1:2:10], [1:1:2:11] ($[\text{DyTi}(\text{OH})(\text{Tart})_2]^{2-}$, $[\text{DyTi}(\text{OH})_2(\text{Tart})_2]^{3-}$, $[\text{DyTi}(\text{OH})_3(\text{Tart})_2]^{4-}$) свидетельствуют о значительном вкладе $[\text{M}(\text{dL})_{q-n}(\text{IL})_n]$ комплексов, то есть гетероядерные dl-тартраты

Секция 1

диспразия(III) и титана(IV) состава [1:1:2:9], [1:1:2:10], [1:1:2:11] образуются стереоселективно.

Сравнение констант устойчивости гетероядерных цитратов [2] и тартратов Ti(IV) и Dy(III) показывает, что при избытке оксикислоты (1:1:4, 1:1:6) в растворе устойчивость тартратных комплексных частиц выше, чем цитратных. Эта же тенденция отмечена нами для гомоядерных цитратов и тартратов титана(IV).

1. Ю.И. Сальников, А.Н. Глебов, Ф.В. Девятов. *Полиядерные комплексы в растворах*. Изд. Казанского ун-та, Казань, 1989. 288 с.
2. С.Г. Безрядин, В.В. Чевела, О.П. Айсувакова, В.Ю. Иванова. *Бутлеровские сообщения*, 2013, **35**, 8, 67-73.

ТЕРМОГРАВИМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СУЛЬФОКИСЛОТ БИФУНКЦИОНАЛЬНО-ЗАМЕЩЕННЫХ ФТАЛОЦИАНИНОВ МЕДИ С ФРАГМЕНТАМИ ОКСИБИФЕНИЛА И АЗОТСОДЕРЖАЩИХ ГЕТЕРОЦИКЛОВ

Знойко С.А., Майзлиш В.Е., Шапошников Г.П.

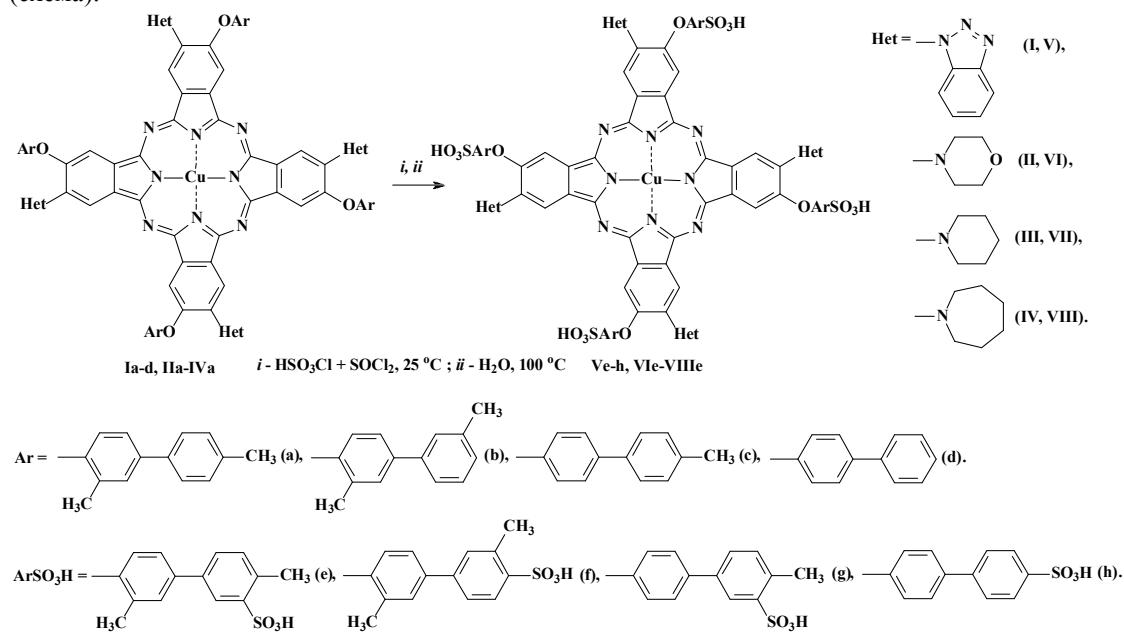
НИИ МГЦ Ивановского государственного химико-технологического университета,

Иваново, Россия

znoykosa@yandex.ru

Данное сообщение продолжает серию работ, посвященных установлению влияния природы гетероциклических фрагментов на физико-химические свойства бифункционально-замещенных фталоцианинов с оксиарильными фрагментами.

Целевые соединения (V-VIII) синтезировали взаимодействием предварительно полученных производных фталоцианина меди (I-IV) со смесью тионилхлорида и хлорсульфоновой кислоты с последующим гидролизом образовавшихся сульфохлоридов (схема).



Схема

Секция 1

Термогравиметрическое исследование сульфобифенилоксизамещенных фталоцианинов меди (**V-VIII**) показало, что процесс термоокислительной деструкции для них отличается по температурным характеристикам от такого у исходных соединений и носит более сложный характер. Так, на кривых ДТА сульфопроизводных появляются эндо-пики, отсутствовавшие на кривых ДТА исходных соединений. В ходе анализа газообразных продуктов термолиза образцов сульфопроизводных фталоцианинов меди (**V-VIII**) выявлено, что удаление сульфогрупп протекает в узком температурном интервале. Обнаружено, что температурные параметры процесса выделения газообразного продукта с $m/z=64$ (SO_2) в значительной мере зависят от природы гетероциклических фрагментов изучаемых соединений. На примере бензотриазолилзамещенных фталоцианинов меди (**Ve-h**) выявлено, что число метильных групп в бифенильном заместителе практически не оказывает влияния на температурные параметры протекания термодеструкции данных соединений.

Работа выполнена при поддержке базовой части гос. задания №795.

СПЕКТРАЛЬНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ОКИСЛЕНИЯ РУТЕНИЙ МЕЗО- ТЕТРАФЕНИЛПОРФИРИНА ПЕРОКСИДОМ БЕНЗОИЛА В РАСТВОРЕ

Глазкова М.Е., Агеева Т.А., Койфман О.И.

*Институт химии макрогетероциклических соединений Ивановского государственного
химико-технологического университета, Иваново, Россия
mega2010@mail.ru*

Известно, что металлокомплексы порфиринов играют огромную роль в осуществлении важнейших биологических процессов [1]. Обладая широким спектром полезных свойств, они активно применяются в различных технологических процессах, например, при радикальной полимеризации [2,3]. В настоящее время особый интерес представляет исследование поведения металлопорфиринов в присутствии органических пероксидов. Это позволяет не только определить стабильность металлокомплексов в условиях реакционной системы, но и предложить пути управления технологическими процессами с их участием.

С целью изучения механизмов превращения металлокомплексов рутения в условиях традиционной радикальной полимеризации в растворе спектрофотометрическим методом было исследовано окисление рутениевых комплексов мезо-тетрафенилпорфирина ($\text{RuTPP}(\text{CO})\text{MeOH}$) пероксидом бензоила в хлороформе. Данный процесс сопровождается характерными изменениями в электронных спектрах поглощения: исчезает полоса поглощения в видимой области, и появляется полоса поглощения в ближней инфракрасной области. Показано, что окисление $\text{RuTPP}(\text{CO})\text{MeOH}$, как и других тетраарилпорфиринов, не имеющих активных функциональных групп на периферии макрогетероцикла, происходит с образованием изопорфиринов [4].

Процесс взаимодействия металлокомплекса рутения с пероксидом бензоила протекает во времени, что позволяет рассчитать кинетические характеристики процесса.

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства образования и науки РФ и финансовой поддержке гранта РФФИ 15-03-07548

1. Z. Cong, T. Kurahashi, H. Fujii. *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, **134**, 4469-4472.
2. Ю.Б. Монаков, О.И. Койфман. В кн. *Успехи химии порфиринов*, Т. 5. / Под ред. О. А. Голубчикова. Изд. НИИ Химии СПбГУ. С.-Петербург, 2007, 293-314.
3. Р.М. Исламова, Г.Р. Садыкова, И.А. Ионова, С.А. Сырбу, О.И. Койфман, Ю.Б. Монаков. *Химия и химическая технология*, 2008, том **51**, вып. **3**, с. 65-68.
4. М.Е. Глазкова, Т.А. Агеева, О.И. Николаева, Ю.В. Румянцева, О.И. Койфман. *Химия и химическая технология*, 2011, Т. **54**, №. **3**, стр. 104-108.

Секция 1

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМАХ С ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИМИ ЭФИРАМИ ХОЛЕСТЕРОЛА

Курьянова А.С.

*Московский государственный университет тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова (МИТХТ). Россия, 119571, Москва, проспект Вернадского, 86.
E-mail: kuryanovaanastasi@gmail.ru*

Жидкокристаллические эфиры холестерола нашли широкое применение в качестве материалов в термографии и устройствах отображения информации. На практике используются многокомпонентные смеси на основе жидких кристаллов (ЖК).

Цель данной работы заключается в установлении общих закономерностей во взаимодействии компонентов, разработке термодинамических методов описания фазовых диаграмм систем, содержащих эфиры холестерола.

В качестве «модельных» были выбраны бинарные системы с мезоморфными эфирами холестерола с общей формулой $R\text{-COO-Chol}$ (где $R = \text{CH}_3\text{-}, \text{C}_4\text{H}_9\text{-}, \text{C}_6\text{H}_{13} - \text{C}_8\text{H}_{17}, \text{C}_{10}\text{H}_{21}$). $\text{CH}_3\text{-COO-Chol}$ и $\text{C}_4\text{H}_9\text{-COO-Chol}$ образуют нематическую N^* фазу. Другие ЖК имеют нематическую и монотропную смектическую фазу. Системы этих ЖК с толаном, фенилбензоатом и н-деканом исследованы методами визуально-полтермического и термического анализа. Тип мезофазы был подтвержден поляризационной микроскопией.

Установлено, что полученные Т-х-диаграммы систем являются аналогами систем с нематическими ЖК [1]. Минимальный набор нонвариантных равновесий включает в себя эвтектику и метатектику. Обсуждается влияние количества атомов углерода в алкильной цепи ЖК на координаты нонвариантных точек. Для линии ликвидуса рассчитаны избыточные термодинамические функции.

1. В.А. Молочко, С.М. Пестов. Фазовые равновесия и термодинамика систем с жидкими кристаллами. - М.: ИПЦ МИТХТ. 2003. 242 с.

ТЕРМОДИНАМИКА ВОДОРОДНЫХ СВЯЗЕЙ В РАСТВОРАХ АЗОТСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ

Ракипов И.Т., Петров А.А., Варфоломеев М.А., Соломонов Б.Н.

*Казанский (Приволжский) федеральный университет,
Химический институт им. А.М. Бутлерова, Казань, Россия
e-mail: ilnaz0805@gmail.com*

В настоящее время исследования в области невалентных межмолекулярных взаимодействий азотсодержащих соединений становятся все более актуальными, поскольку данные вещества содержат N-H группы, которые играют ключевую роль в биологических, физико-химических и супрамолекулярных процессах, входят в состав биомолекул, свойства которых реализуются по средствам водородных связей. Одним из важных этапов изучения биомолекул является оценка и интерпретация прочности водородных связей их образования.

В работе проведено калориметрическое исследование водородных связей азотсодержащих циклических и ароматических соединений с органическими молекулами. На основании исследований влияние структуры на энталпии водородных связей протонодоноров с протоноакцепторами разработаны параметры протоноакцепторности (S_{AN}) и протонодонорности соединений (S_{PDN}).

На основе экспериментальных и литературных данных энталпий растворения при предельном разбавлении по методу [1] были рассчитаны энталпии специфического взаимодействия в системах растворяющее вещество - растворитель. В ходе исследований проанализировано влияние структуры изучаемых азотсодержащих соединений: анилина, N-метиланилина, N,N-диметиланилина, пиррола, имидазола, пиразола, формамида, N-

Секция 1

метил и N,N-диметилформамида, ацетамида, N-метилацетамида и N,N-диметилацетамида, пирролидона-2 на энталпии специфического взаимодействия с протоноакцепторами, с протонодонорами и алифатическими спиртами. В работе исследовано взаимодействие органических молекул в среде изучаемых азотсодержащих соединений. Проанализированы вклады реорганизации, кооперативных и антикооперативных эффектов изучаемых азотсодержащих соединений с органическими молекулами от структуры.

На основании исследований специфических взаимодействий протонодоноров с протоноакцепторами разработаны шкалы протоноакцепторности (S_{AN}) и протонодонорности соединений (S_{PDN}). Предложенный параметр S_{AN} был апробированы для описания специфических взаимодействий энталпий водородного связывания фенола и амидов с протоноакцепторными растворителями. В свою очередь параметр протонодонорности S_{PDN} использован для описания специфических взаимодействий серии протонодоноров в тетрагидрофуране и ацетонитриле. Проведено сопоставление разработанных параметров от экспериментальных сдвигов частот поглощения протонодоноров с протоноакцепторами в среде тетрахлорметана. Во всех случаях наблюдались линейные корреляции хорошего качества, что говорит о корректном описании свойств растворителей и растворимых веществ данными параметрами. Проведён анализ энталпий сольватации протонодоноров с протоноакцепторами от параметров описывающих неспецифические взаимодействия S_{VW} , протоноакцепторности S_{AN} и протонодонорности S_{PDN} соединений.

Работа выполнена при поддержке проекта МК-7126.2015.3.

1. B.N. Solomonov, V.B. Novikov, M.A. Varfolomeev, N.M. Mileshko J. Phys. Org. Chem. 2005, 18, 1, 49-61.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ СИСТЕМ С ХОЛЕСТЕРИЧЕСКИМИ ЖИДКИМИ КРИСТАЛЛАМИ

Васильева О.О.

Московский государственный университет тонких химических технологий
им. М.В. Ломоносова (МИТХТ). Россия, 119571, Москва, проспект Вернадского, 86.
E-mail: milestone421@yandex.ru

Жидкокристаллические эфиры холестерола широко применяются в термографии и фотонике. Фазовые диаграммы систем жидкий кристалл - немезоген важны как при выборе немезогенной добавки для снижения вязкости мезофазы, так и при подборе растворителей для финишной стадии очистки мезогенов.

Бинарные системы жидкий кристалл – немезоген были исследованы методами растворимости, термического анализа и визуально-политермического анализа. Эфиры холестерола с общей формулой R-COO-Chol (где Chol – холестерил, R = CH₃, C₄H₉, C₆H₁₃ – C₈H₁₇, C₁₀H₂₁) были использованы в качестве мезогенов. Получены политермы растворимости жидких кристаллов в растворителях разной степени полярности (н-алканы, циклогексан, ароматические углеводороды, хлоралканы, спирты, эфиры).

Для уменьшения трудоемкости решения поставленной задачи интерес представляют термодинамические методы прогнозирования типа фазовых диаграмм и расчета политерм растворимости. Модели, основанные на параметрах растворимости Гильдебранда, Хансена [1, 2] и уравнении Флори-Хаггинса, были использованы для предсказания взаимной растворимости. Предложенные модели сначала проверили на растворимости модельного вещества – холестероле. Данные для расчета взяты из [3].

Параметр растворимости δ_i был рассчитан по формуле $\delta_i = ((\Delta_v H_i - RT) / V_i)^{0.5}$, где $\Delta_v H_i$ и V_i – энталпия испарения и мольный объем при 298 К соответственно.

Для мезогенов энталпия парообразования и объем были рассчитаны по схеме групповых вкладов. Для проверки использованы данные по плотности мезогенов из [4]. Средняя

Секция 1

погрешность предсказанной плотности для производных холестерола составила 3%. Проведено сравнение различных схем расчета параметров растворимости Хансена.

Установлена корреляция между длиной алкильной цепи мезогенов и их растворимостью в растворителях разной полярности. Рассмотрены преимущества и ограничения метода групповых вкладов для расчета политерм растворимости и взаимной смешиваемости.

1. С.М. Hansen. *Hansen solubility parameters. A user's Handbook*. Boca Raton: CRC Press, 2007, 519 p.
2. E. Stefanis, C. Panayiotou. *Int. J. Thermophys*, 2008, **29**, 568-585.
3. A. Jouyban. *Handbook of solubility data for pharmaceuticals*. Boca Raton: CRC Press, 2010, 554 p.
4. S.M. Pestov, Landolt-Boernstein. *VIII/5A. N.S. Physical properties of liquid crystals*. Berlin: Springer, 2003, 492 p.

БИОМИМЕТИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ НОВЫХ КАТИОННЫХ ГЕМИНАЛЬНЫХ АМФИФИЛОВ С ФОСФОНИЕВОЙ ГОЛОВНОЙ ГРУППОЙ

Габдрахманов Д.Р.¹, Вагапова Г.И.², Гайнанова Г.А.¹,
Галкина И.В.³, Зуев Ю.Ф.⁴, Захарова Л.Я.¹, Коновалов А.И.¹

¹Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова

Казанского научного центра Российской академии наук, Казань, Россия

²Научно-технологический центр ОАО «Нижнекамскнефтехим», Нижнекамск, Россия

³Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань, Россия

⁴Казанский институт биохимии и биофизики Казанского научного центра

Российской академии наук, Казань, Россия

Nemecz1988@yandex.ru

В рамках данной работы оценена способность двух новых катионных геминальных амфилиров с пространственно загруженными фосфониевыми головными группами и углеводородными радикалами варьируемой длины (децильным и додецильным, соответственно, **ФА-10** и **ФА-12**; рис. 1) выступать в качестве потенциальных агентов для доставки генетического материала.

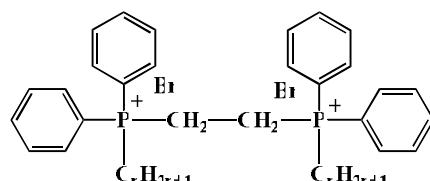


Рис. 1. Структура амфилиров с фосфониевой головной группой **ФА-п** (n = 10, 12).

Методами динамического и электрофоретического рассеяния света показана способность **ФА-10** и **ФА-12** к формированию комплексов с олигонуклеотидом (липоплексов), размер которых в случае **ФА-10** составил 100-350 нм, а для **ФА-12** варьировался в широком диапазоне от 40 нм до микрометровых значений. Показано, что **ФА-10** не способно к нейтрализации заряда фосфатных звеньев олигонуклеотида даже при десятикратном избытке ПАВ, в то время как для **ФА-12** была зафиксирована изоэлектрическая точка при мольном соотношении ПАВ/олигонуклеотид ≈ 0.6 . Исследуемые ПАВ обладают низким порогом агрегации (в обоих случаях критическая концентрация мицеллообразования составляет 0.25 мМ), а также пониженной токсичностью по сравнению с аммониевыми аналогами. Эти свойства обеспечивают их дополнительное преимущество в качестве потенциальных переносчиков ДНК.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 14-03-90409).

Секция 1

АГРЕГАЦИОННОЕ ПОВЕДЕНИЕ И ФУНКЦИОНАЛЬНАЯ АКТИВНОСТЬ ПИРИМИДИНСОДЕРЖАЩИХ АМФИФИЛОВ С ПРОСТРАНСВЕННО ЗАГРУЖЕННОЙ ГОЛОВНОЙ ГРУППОЙ

Габдрахманов Д.Р., Самаркина Д.А., Семенов В.Э., Гиниятуллин Р.Х.,
Резник В.С., Захарова Л.Я.

Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова
Казанского научного центра Российской академии наук, Казань, Россия
Nemetsc1988@yandex.ru

Комплексом физико-химических методов (тензиометрия, кондуктометрия, потенциометрия, pH-метрия, динамическое и электрофоретическое рассеяние света, спектрофотометрия, флуориметрия) изучено агрегационное поведение двух новых пиримидинсодержащих амфилилов с морфолиниевой (рис. 1а, МА) и пиперидиниевой (рис. 1б, ПА) головными группами в водных растворах, а также их взаимодействие с липидным бислоем и нуклеиновыми кислотами.

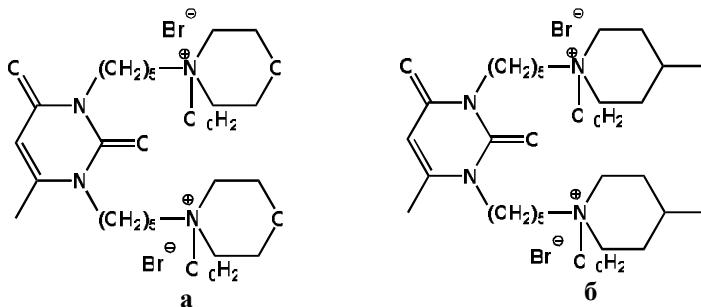


Рис. 1. Структуры пиримидинсодержащих амфилилов с морфолиниевой (а, МА) и пиперидиниевой (б, ПА) головными группами.

Выявлено, что варьирование структуры головной группы ПАВ не приводит к изменению агрегационных порогов системы (найденная величина критической концентрации мицеллообразования составила 2.5 мМ), но дает возможность контроля модели агрегации: для ПА характерны два типа агрегатов с гидродинамическим диаметром $D_H \approx 3$ нм и ≈ 70 нм, а для МА – один тип агрегатов с D_H около 100 нм. Установлено, что замена морфолиниевой головной группы на пиперидиниевую позволяет в широких пределах контролировать солюбилизационное действие систем на основе этих ПАВ по отношению к гидрофобному гостю. Для обоих амфилилов обнаружено значительное снижение кислотности среды (до pH 4) с ростом концентрации ПАВ. Для пиримидинсодержащего амфилила с морфолиниевыми головными группами установлены высокая эффективность связывания с олигонуклеотидом (до 70 % связывания при мольном соотношении ПАВ/нуклеотидное звено 0.1), а также способность к интегрированию в липидный бислой.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 13-03-00709).

СПЕКТРАЛЬНЫЕ И ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА BODIPY С АЛКИЛЬНЫМИ ЗАМЕСТИТЕЛЯМИ В ПИРРОЛЬНЫХ КОЛЬЦАХ

Калягин А.А.¹, Бумагина Н.А.², Антина Е.В.²

¹Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

²Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново, Россия

gazel.93@mail.ru

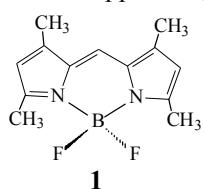
В настоящее время известны многочисленные классы органических флуорофоров, среди которых представители семейства 4,4-дифтор-4-бор-3а,4а-диаза-s-индаценов (BODIPY)

Секция 1

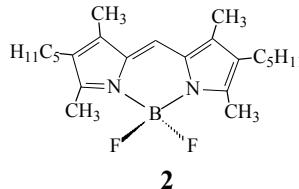
получили признание как одни из самых перспективных красителей и люминофоров, и на протяжении последних двух десятилетий их популярность неуклонно растет.

На фоне активных синтетических работ, наблюдается серьезное отставание исследований по изучению закономерностей влияния молекулярной структуры BODIPY соединений и природы среды на их важнейшие физико-химические, в том числе, спектрально-люминесцентные, термические и другие свойства.

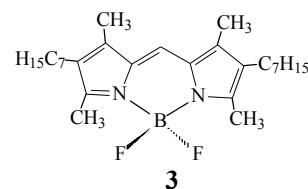
В докладе рассмотрено влияние алкильного замещения и протяженности цепочки алкильных заместителей в 2,6-позициях пиррольных циклов BODIPY на их спектрально-люминесцентные свойства в растворах в органических растворителях и термостабильность в твердой фазе на примере комплексов бора(III) с 1,3,5,7-тетраметилдипиррином (**1**), 1,3,5,7-тетраметил-2,6-дипентилдипиррином (**2**) и 1,3,5,7-тетраметил-2,6-дигептилдипиррином (**3**).



1,3,5,7-тетраметил-
дипиррин дифторборат



1,3,5,7-тетраметил-2,6-ди
пентилдипиррин дифторборат



1,3,5,7-тетраметил-2,6-ди
гептилдипиррин дифторборат

BODIPY **1-3** интенсивно ($lg\epsilon = 4.78-4.90$) поглощают в области 450-550 нм спектра. Максимум интенсивной полосы в ЭСП комплексов в растворах в гептане, толуоле, тетрагидрофуране и пропаноле-1 располагается в диапазоне 506–537 нм. Соединения характеризуются интенсивной флуоресценцией с квантовым выходом от 66 до 99%. По сравнению с окислительной атмосферой кислорода воздуха в инертной атмосфере аргона комплексы термически более (на 74–94 град) устойчивы: температура начала их термодеструкции достигает 262–339 °C.

Введение и увеличение протяженности заместителей в 2,6-положениях пиррольных колец дипирринового остова BODIPY **2** ($-C_5H_{11}$), BODIPY **3** ($-C_7H_{15}$) по сравнению с незамещенным аналогом BODIPY **1** вызывает значительный (на ~50–77 град) рост термической стабильности, существенный (на 25–28 нм) красный сдвиг максимумов интенсивной полосы электронных спектров поглощения и испускания, увеличение (максимально в ~1.5 раза) квантового выхода и уменьшение (на порядок) времени жизни флуоресценции. Показатели флуоресценции BODIPY **1-3**, как и для большинства их аналогов, мало чувствительны к свойствам растворителя (квантовый выход флуоресценции изменяется менее, чем в 1.3 раза при переносе из неполярных в полярные среды), что отличает их от дипирринатов и бис(дипирринатов) цинка(II).

ХЕМОСЕНСОРНЫЕ СВОЙСТВА ДЕКАМЕТИЛЗАМЕЩЕННОГО 3,3'-БИС(ДИПИРРИНА) ПО ОТНОШЕНИЮ К КАТИОНАМ Zn^{2+} , Cd^{2+} и Hg^{2+}

Созонов Д.И.¹, Бумагина Н.А.², Антина Е.В.²

¹Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

²Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново, Россия

super_dk@mail.ru

Химические сенсоры играют важную роль при контроле содержания различных веществ в промышленности, медицине, охране окружающей среды и т.д. Известны несколько десятков классов органических и неорганических соединений, перспективных для создания на их основе хемосенсоров. Но далеко не все из них удовлетворяют современным требованиям к чувствительности и селективности хемосенсора.

Секция 1

В докладе представлены результаты исследования хемосенсорных свойств декаметилзамещенного 3,3'-бис(дипиррина) (H_2L) по отношению к катионам M^{2+} (Zn^{2+} , Cd^{2+} и Hg^{2+}). Крайне слабая флуоресценция 3,3'-бис(дипирриновых) лигандов интенсивно разгорается при координации их на ионах Zn^{2+} , Cd^{2+} и Hg^{2+} в реакциях образования биядерных геликатов состава $[\text{M}_2\text{L}_2]$.

Относительная интенсивность флуоресценции (I/I_0) в реакциях Zn^{2+} , Cd^{2+} и Hg^{2+} с декаметилзамещенным 3,3'-бис(дипирриновым) сенсором достигает значений 260, 150 и 40 соответственно ($c_{\text{с}}/c_{\text{лиг}} = 5$ и $c_{\text{лиганда}} \sim 10^{-7}$ моль/л), т.е. наиболее высокая чувствительность наблюдается для флуоресцентного анализа Zn^{2+} .

Анализ селективности хемосенсора показал (рис. 1), что присутствие ионов Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Mn^{2+} и координирующих лигандов бис(дипирринов) или ионов Mn^{2+} образующих крайне неустойчивые комплексы с лигандом, практически не влияет на слабую флуоресценцию сенсора. Комплексообразование Co^{2+} , Ni^{2+} и Cu^{2+} приводит к образованию в растворе ненефлуоресцирующих геликатов $[\text{M}_2\text{L}_2]$. Определению катионов Zn^{2+} , Cd^{2+} или Hg^{2+} не мешает присутствие в растворе катионов Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} и Mn^{2+} (рис. 1).

Отмечено уменьшение флуоресцентного отклика реакций бис(дипиррина) с Zn^{2+} , Cd^{2+} или Hg^{2+} в присутствии Cu^{2+} (рис. 1), что обусловлено их «тушащей» парамагнитной природой. Определению катионов Cd^{2+} и Hg^{2+} , кроме Cu^{2+} , мешают также ионы Co^{2+} и Zn^{2+} (рис. 1) вследствие реакций переметаллирования и образования комплексов $[\text{Co}_2\text{L}_2]$ и $[\text{Zn}_2\text{L}_2]$, более устойчивых, чем комплексы кадмия(II) и ртути(II).

Предел обнаружения катионов Zn^{2+} , Cd^{2+} и Hg^{2+} с использованием в качестве сенсора – декаметилзамещенного 3,3'-бис(дипиррина) достигает 10^{-10} моль/л.

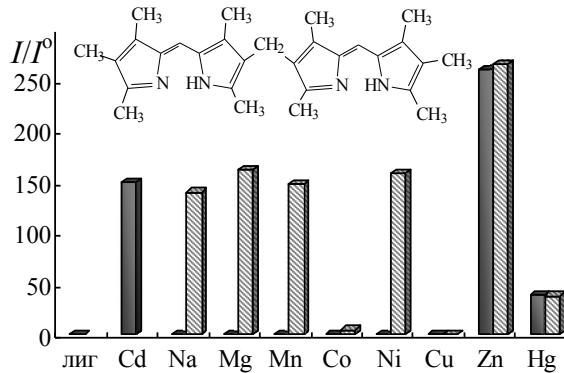


Рис. 1. Диаграмма селективности флуоресцентного обнаружения катионов Cd^{2+} в присутствии катионов др. металлов: ■ – (лиг + M^{2+}); ■ – (лиг + Cd^{2+} + M^{2+}).

СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА СЕРИИ НОВЫХ ВОДИРУ КРАСИТЕЛЕЙ

Никонова А.Ю.¹, Бумагина Н.А.², Антина Е.В.²

¹Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

²Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук, Иваново, Россия

AYNikonova@mail.ru

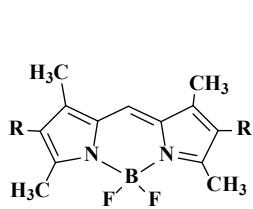
На сегодняшний день одним из лидирующих направлений в области красителей и люминофоров является химия координационных соединений дипирринов. Новому классу красителей на основе BF_3 -дипирринов (ВОДИРУ) приписываются широкие перспективы применения в качестве лазерно-активных сред, фотосенсибилизаторов в ФДТ, чувствительных молекул оптических сенсоров, ограничителей мощного лазерного излучения и др.

Важнейшие физико-химические характеристики весьма чувствительны к особенностям молекулярной структуры дипирринатов бора(III). Это позволяет подстраивать диапазоны и интенсивность поглощения и испускания ВОДИРУ под конкретные практические задачи за счет модификации периферии и мезо-спейсерной группы дипирринового острова

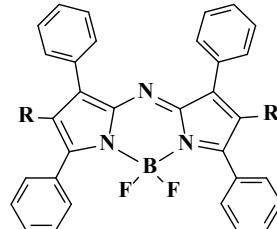
Секция 1

заместителями различной природы и получать соединения, превосходящие известные аналоги по практически значимым свойствам.

В связи с этим цель настоящей работы заключалась в изучении влияния природы периферийного (алкильного, арильного, галоген- и аза-) замещения BODIPY **1–6** на их спектрально-люминесцентные свойства в растворах.



1: R = H, 2: R = C₇H₁₅, 3: R = CH₂Ph



4: R = H, 5: R = Cl, 6: R = Br

Спектральные характеристики комплексов **1–6** соответствуют видимой и ближней ИК-области: в циклогексане максимум интенсивной полосы, обусловленный $S_0 \rightarrow S_1$ переходом, находится в диапазонах 509-534 нм и 643-645 нм для групп комплексов **1–3** и **4–6** соответственно. Длинноволновый (более 100 нм) сдвиг в спектрах комплексов **4–6** вызван двумя факторами, а именно, наличием: 1) 4-х фенильных заместителей в пиррольных ядрах, частично входящих в сопряжение с дипиридиновой π -системой BODIPY; 2) атома азота в *мезо*-положении лиганда. Коэффициенты экстинкции BODIPY **1–6** укладываются в диапазон 70000-120000 л/моль·см.

BODIPY красители **1–6** характеризуются интенсивной флуоресценцией, спектры которой зеркально отражают спектры поглощения со Стоксовыми сдвигами до 7–8 нм для алкилзамещенных комплексов **1–3** и до 26–30 нм – для фенилзамещенных аза-BODIPY **4–6**. Наибольшие (до 100%) значения квантовых выходов флуоресценции (ϕ) характерны для алкилзамещенных комплексов **1–3**, по сравнению с фенилзамещенными аза-BODIPY **4–6**, для которых значения ϕ уменьшаются (в ~5 раз) вследствие замены метинового *мезо*-спейсера на атом азота, а также проявления эффекта тяжелого атома (соединения **5** и **6**).

ОРТО-, МЕТА- И ПАРА-ГИДРОКСИБЕНЗОЙНАЯ КИСЛОТА В СРЕДЕ СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО ФЛЮИДА. ВЛИЯНИЕ РАСПОЛОЖЕНИЯ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ГРУПП НА ОБРАЗОВАНИЕ СОЛЬВАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ

Одинцова Е.Г., Антипова М.Л., Петренко В.Е.

Институт химии растворов им. Г.А.Крестова РАН, Иваново, Россия
vep@isc-ras.ru

В настоящей работе с использованием методов численного моделирования проводится исследование сольватных структур, образуемых изомерами гидроксибензойной кислоты (ГБК) с полярным сорасторителем (метанол, концентрация 3.5 мол.%) в среде сверхкритического диоксида углерода при постоянной плотности 0.7 г/см³ и температурах 318 и 328 К. С помощью метода классической молекулярной динамики, реализованного в программном пакете Gromacs-4.5.4 [1], выполнено моделирование трехкомпонентных флюидных систем. Рассматривались кубические ячейки с периодическими граничными условиями, содержащие 4627 молекул CO₂, 168 молекул сорасторителя и 1 молекулу растворенного вещества: о-ГБК, м-ГБК, п-ГБК.

Показано, что молекулы м-ГБК и п-ГБК образуют с сорасторителем устойчивые водородносвязанные комплексы через карбоксильную и гидроксильную функциональные группы, тогда как в случае о-ГБК во взаимодействиях с сорасторителем участвует только

Секция 1

карбоксильная группа. На основе анализа структурно-динамических характеристик водородных связей установлена предпочтительная конфигурация и средняя продолжительность существования сольватных комплексов. Полученные результаты сопоставлены с известными из литературы экспериментальными данными о сравнительной растворимости изомеров ГБК в сверхкритическом CO_2 .

Выражаем благодарность Межведомственному суперкомпьютерному центру РАН (Москва) за предоставленные ресурсы на кластере MBC-100K.

1. E. Apol, R. Apostolov, H.J.C. Berendsen / GROMACS 4.5.4 / www.gromacs.org.

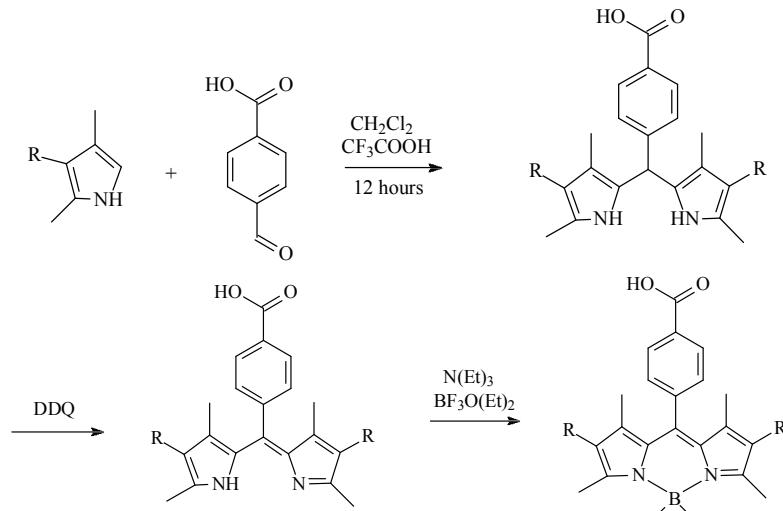
СИНТЕЗ И ФОТОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА μ -ПАРА-КАРБОКСИФЕНИЛ-BODIPY

Курzin B.O., Марфин Ю.С., Румянцев Е.В.

Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия
kurzinvladislav@mail.ru

Борфторидные комплексы дипирринов, или Bodipy - это класс флуоресцентных красителей обладающих интенсивными хромофорными и флуоресцентными характеристиками, а также высокой устойчивостью. Значительный интерес представляют структуры, содержащие ковалентно-связанные с дипирриновым ядром химически и сенсорно-активные группировки, в частности кислородсодержащие заместители (-COOH, -COOCH₃, -OH и др), которые позволяют использовать такие соединения для их дальнейшей ковалентной иммобилизации на неорганических силикатных или органо-неорганических матрицах. В связи с изложенным выше, настоящая работа направлена на синтез и спектральный анализ μ -пара-карбоксифенилзамещенных bodipy.

На данный момент существует множество подходов к синтезу производных Bodipy, в работе был использован синтез путем конденсации замещенного пиррола с соответствующим альдегидом:



Отличительной особенностью данного способа является селективность и высокий выход продукта. Полученные соединения были идентифицированы методами MALDI-TOF масс-спектрометрии, ¹H ЯМР- и ИК-спектроскопии, а также электронной спектроскопии. Определены спектральные характеристики синтезированных соединений в органических и водно-органических растворителях. При синтезе комплекса 2 выделен побочный продукт, с

Секция 1

максимумом поглощения в области 613нм, сам комплекс поглощает в области 530 нм, аналогично соединению 1.

Показано, что полученные bodipy проявляют сенсорные свойства по отношению к кислотности сольватного окружения: увеличение щелочности среды приводит к падению флуоресцентных характеристик соединений.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты № 14-03-31888 и 15-33-20002), а также стипендии Президента РФ (проект № СП-1742.2013.1).

ОКИСЛИТЕЛЬНЫЙ ПРОЦЕСС ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ КРАСИТЕЛЕЙ В ПРИСУТСТВИИ ЩАВЕЛЕВОЙ КИСЛОТЫ И ЖЕЛЕЗООКСИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

Стрижевская А.¹, Кадирова З.Ч.²

¹Национальный университет Узбекистана имени Мирзо Улугбека, Ташкент, Узбекистан

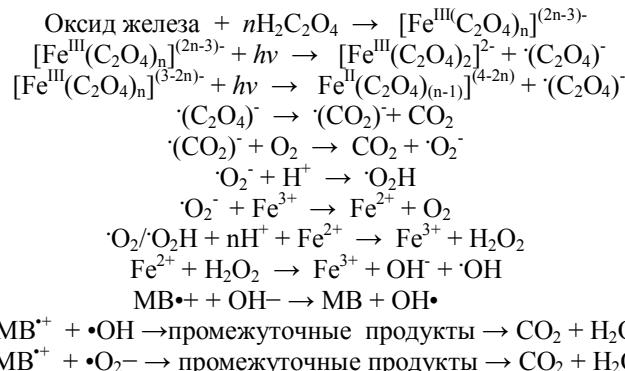
²Ташкентский химико-технологический институт, Ташкент, Узбекистан

gauge_valera@list.ru

В основе современных технологий очистки воды все чаще применяют фотохимические процессы окисления (advanced oxidation processes - AOPs) с использованием солнечной энергии, в основе которых лежат реакции окислительной деструкции и минерализации органических поллютантов, инициированные гидроксильными радикалами.

Нами были получены материалы на основе хлорида, оксалата железа, гидроксамата железа и углеродной матрицы активированного угля (6-8 масс.%Fe), которые использовались для проведения фотокаталитической реакции в растворе. Каталитическую активность образцов изучали с помощью разложения водных растворов органических красителей в присутствии щавелевой и лимонной кислот при облучении УФ- и солнечным светом в течении 120 мин. Образцы катализаторов имели аморфную структуру с небольшим количеством кристаллических FeOOH и Fe₂O₃, удельная поверхность от 111 до 50 м²/г.

Для изучения фотокаталитической активности использовали водные растворы красителей - метиленового синего (МВ) и метилового оранжевого (МО) в присутствии щавелевой кислоты (40-120 мг/л), 100 мг/л фотокатализатора, время УФ-облучения - 120 мин. В результате интенсивного фоторазложения и генерирования в системе гидроксирадикалов происходит практически полное обесцвечивание раствора. В целом процесс образования гидроксирадикалов в растворе и разложении красителя можно описать следующим образом:



Как в случае УФ, так и для солнечного облучения константы скорости реакции фоторазложения (k_{app}) каталитическими материалами на основе оксалата железа выше, по сравнению с образцами на основе хлорида железа. Наиболее интенсивная реакция наблюдалась при pH 3, повышение pH до 5 приводило к заметному снижению скорости реакции. На скорость окисления также влияли пористость, микроструктура, количество ионов железа в растворе, начальная концентрация красителя, тип излучения.

Секция 1

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ АМИНОКИСЛОТ В РЕАКЦИИ СУЛЬФОНИЛИРОВАНИЯ В СИСТЕМЕ H_2O - ДИОКСАН

Логинова М.В., Крылов Е.Н., Кустова Т.П.

ФГБОУ ВПО «Ивановский государственный университет», Иваново, Россия,
enk2000S@yandex.ru

Аминокислоты (АК) являются мономерами природных полипептидов, поэтому исследование их реакционной способности важно для понимания процессов жизнедеятельности любых организмов. Среди природных α -АК D,L -метионин занимает важное место, являясь незаменимой АК. В данной работе проведено кинетическое исследование реакции D,L -метионина с хлорангидридом 3-нитробензолсульфоновой кислоты (3-НБСХ) (табл. 1).

Таблица 1

Кинетика реакции D,L -метионина с 3-НБСХ в H_2O - 1,4-диоксане ($\omega_{H_2O} = 38,7$ мас. %)

$C_{Met}^0 \cdot 10^3$ моль \cdot л $^{-1}$	$C_{H^+} \cdot 10^6$ моль \cdot л $^{-1}$	pK	$k_h \cdot 10^3, \text{с}^{-1}$	$k_{\text{эфф}} \cdot 10, \text{с}^{-1}$	r	$k_- \cdot \text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$
T=298 K						
1.60	8.77	10.16	6.14	1.61	0.998	204
2.40			6.27			
3.20			6.45			
8.01			7.18			
T=303 K						
2.00	6.664	10.06	11.17	1.13	0.991	279
9.00			11.88			
10.00			12.13			

Установлено, что константа скорости взаимодействия D,L -метионина с 3-НБСХ почти в 17 раз ниже k_- реакции с участием глицина и сопоставима с константами скорости аренсульфонилирования серина и треонина. Для сопоставления относительной реакционной способности (К_р) анионных форм аминокислот (АК) проведен ее квантовохимический анализ методом расчета молекулярного электростатического потенциала Vespi (МЭП) на реакционном центре – атоме азота в нейтральной (N) и анионной (N⁻) формах АК (табл. 2) (программа ADF2014, уровень теории M06/6-311+G*, SMD, H₂O). Переход в анионную форму увеличивает отрицательное значение МЭП, что соответственно увеличивает их нуклеофильную реакционную способность. Симбатная зависимость lgK_р vs Vespi близка к линейной и соответствует S_N2-механизму взаимодействия АК и 3-НБСХ..

Таблица 2.

МЭП на атоме азота аминокислот в нейтральной и анионной формах

АК	K _р	lgK _р	Vespi(N)	Vespi(N ⁻)
Met	0.2	-0.699	-18.412355	-18.580083
Gly	3.35	0.525	-18.409091	-18.572457
Val	2.98	0.474	-18.421889	-18.579769
Cer	0.37	-0.432	-18.431510	-18.586973
Ala	1.16	0.0645	-18.421885	-18.571909
Pro	52.88	1.723	-18.410826	-18.569428

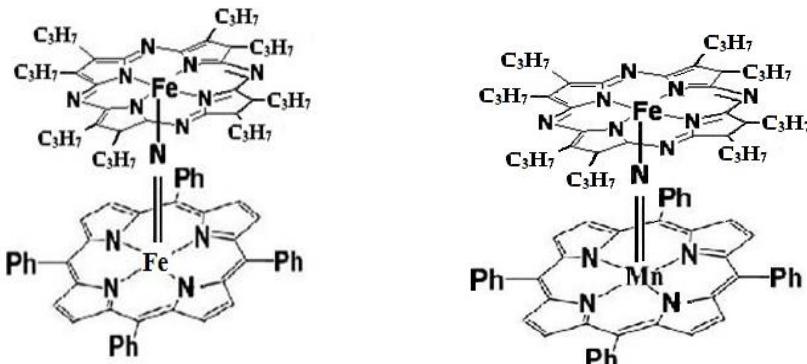
Секция 1

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ТРЕТ-БУТИЛГИДРОПЕРОКСИДА С μ -НИТРИДОДИМЕРНЫМИ КОМПЛЕКСАМИ МАРГАНЦА И ЖЕЛЕЗА НЕСИММЕТРИЧНОГО СТРОЕНИЯ

Стариков А.С., Тюрин Д.В., Кудрик Е.В.

Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия
andreistarukov1994@mail.ru

В работе представлены данные по синтезу и спектральным свойствам ранее неописанных в литературе нитридодимерных комплексов следующего строения:



Строение синтезированных соединений подтверждено с использованием данных масс-спектрометрии, электронной и ИК спектроскопии. Установлено, что в отличие от μ -нитридодимерных комплексов симметричного строения указанные соединения имеют локализованную структуру. Изучено взаимодействие указанных соединений с трет-бутилгидропероксидом в среде дихлорметана. Показано, что в указанных условиях имеет место одноэлектронное окисление комплексов с образованием соответствующих $M^{IV}=N+=M^{IV}$ соединений, содержащих атомы железа в необычной степени окисления +4. Изучена кинетика реакций окисления и установлено, что реакция протекает в две стадии – координация окислителя по металлокомплексу с последующим переносом электрона.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 14-03-91054

АНОМАЛИИ МОЛЕКУЛЯРНОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА В ОБЛАСТИ МАЛЫХ КОНЦЕНТРАЦИЙ В ХЛОБЕНЗОЛЬНЫХ РАСТВОРАХ О-ДИХЛОРБЕНЗОЛА И О-ХЛОРТОЛУОЛА

Каргин И.Д., Абрамович А.И., Ланшина Л.В.

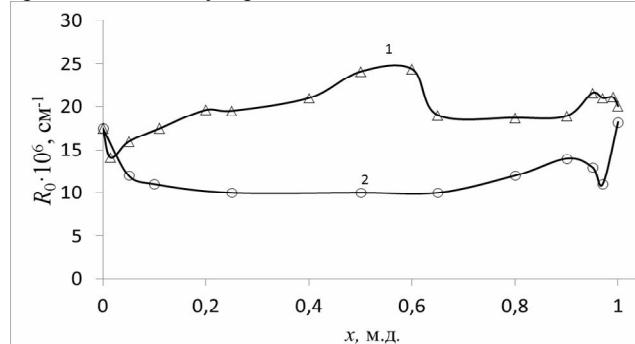
Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Москва, Россия
karginid@gmail.com

Обычно аномалии физико-химических свойств при малых концентрациях растворенного вещества наблюдают в водных растворах незелектролитов с большими неполярными группами (например, трет-бутиanol) и связывают их с проявлением гидрофобных взаимодействий. Обнаружение аналогичных аномалий в неводных растворах позволяет предположить, что мы имеем дело с общим для растворов явлением, т.е. аналоги гидрофобных взаимодействий существуют и в неводных растворах. Для подтверждения этой гипотезы в данной работе изучены системы растворов $(x)o\text{-C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2-(1-x)\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ и $(x)o\text{-C}_6\text{H}_4\text{ClCH}_3-(1-x)\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ (x – мольные доли).

Были измерены показатель преломления n , степень деполяризации Δ_U и коэффициент молекулярного светорассеяния R_0 на длине волны $\lambda = 632.8$ нм при температуре 298 К. Из

Секция 1

полученных данных были рассчитаны изотропная R_{is} и анизотропная R_a части молекулярного светорассеяния, изотермическая сжимаемость, избыточная изотермическая сжимаемость и проанализированы их концентрационные зависимости. Кроме того, рассчитаны универсальные молекулярные взаимодействия.



Концентрационная зависимость R_0 для обеих систем представлена на рис. (кривая 1 – для системы хлорбензол–*o*-дихлорбензол, 2 - для хлорбензол–*o*-хлортолуол). Обращают на себя внимание аномалии в диапазоне малых добавок того и другого компонентов – минимум вблизи $x = 0.03$, максимум вблизи $x = 0.95$; широкий максимум в области эквимолярных концентраций для системы хлорбензол–*o*-дихлорбензол. В растворах хлорбензол–*o*-хлортолуол наблюдается минимум при $x = 0.97$, максимум вблизи $x = 0.9$. R_0 практически не изменяется в концентрационном интервале 0.6 – 0.9 для первой системы и в интервале 0.1–0.7 – для второй. Концентрационные зависимости избыточной изотермической сжимаемости тоже немонотонны для обеих систем. Обнаруженные аномалии указывают на существенное отличие структуры растворов в различных концентрационных интервалах. Обсуждаются особенности структуры в каждом интервале.

ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЭНТАЛЬПИИ ИСПАРЕНИЯ/СУБЛИМАЦИИ ЧЕРЕЗ КАЛОРИМЕТРИЮ РАСТВОРЕНИЯ

Нагриманов Р.Н., Варфоломеев М.А., Соломонов Б.Н.

Казанский (Приволжский) федеральный университет,
Химический институт им. А.М. Бутлерова, Казань, Россия
Rnagrimanov@gmail.com

Классические методы определения энталпии испарения/сублимации включают в себя экспериментальные исследования процессов перехода от конденсированного состояния в газ. При этом возникают проблемы связанные с экстраполяцией значений, измеренных при температуре эксперимента к стандартной температуре (298.15K) и возможной термической нестабильностью соединений. Такие проблемы могут быть преодолены с помощью предлагаемого нами метода определения энталпии испарения/сублимации ($\Delta_{\text{исп/суб}} H^{A_i}$) при 298.15K из термодинамических функций растворения ($\Delta_{\text{раств}} H^{A_i/S}$) и сольватации ($\Delta_{\text{сольв}} H^{A_i/S}$):

$$\Delta_{\text{исп/суб}} H^{A_i}(298.15 \text{ K}) = \Delta_{\text{раств}} H^{A_i/S}(298.15 \text{ K}) - \Delta_{\text{сольв}} H^{A_i/S}(298.15 \text{ K}) \quad (1)$$

Для того чтобы определить энталпию парообразования вещества, необходимо вычислить энталпию сольватации и измерить энталпию растворения при 298.15K.

В настоящей работе, мы предлагаем аддитивную схему расчета энталпии сольватации ароматических и гетероциклических соединений и их производных.

Секция 1

Энталпия сольватации полициклического ароматического соединения (ПАС) рассчитана по уравнению(2):

$$\Delta_{\text{solv}} H^{\text{C}_n\text{H}_{n-y}/\text{S}} = n \cdot \frac{1}{6} \cdot \Delta_{\text{solv}} H^{\text{C}_6\text{H}_6/\text{S}} - q_s \cdot y \quad (2)$$

где n – это число атомов углерода в молекуле ПАС, $1/6 \cdot \Delta_{\text{solv}} H^{\text{C}_6\text{H}_6/\text{S}}$ -одна шестая энталпия сольватации бензола в растворителе S, y – разница между числом атомов углерода и водорода в молекуле ПАС, q_s – это энталпия сольватации атома водорода. Корректность расчета энталпии сольватации ПАС в различных растворителях была показана на 22-х соединениях с числом атомов углерода от C10 до C24.

Расчет энталпии сольватации замещенных ароматических соединений в различных растворителях, произведен путем суммирования энталпий сольватации ароматического соединения и групповых вкладов заместителей (уравнение 3):

$$\Delta_{\text{solv}} H^{\text{ArX}_n} = \Delta_{\text{solv}} H^{\text{ArH/S}} + n \cdot \Delta_{\text{solv}} H^{\text{X} \rightarrow \text{H/S}} \quad (3)$$

Успешность уравнения 3 была продемонстрирована сопоставлением энталпий испарения и сублимации (уравнение 1) с литературными данными для 125 соединений.

В работе энталпия сольватации ароматических гетероциклических соединений представляется в виде суммы энталпий сольватации ароматического углеводорода и вклада, связанного с заменой СН-фрагмента в ароматическом соединении на гетероатом X (уравнение 4):

$$\Delta_{\text{solv}} H^{\text{A}_i/\text{C}_6\text{H}_6} = \Delta_{\text{solv}} H^{\text{ArH/C}_6\text{H}_6} + \sum \Delta_{\text{solv}} H^{\text{X}_i \rightarrow \text{CH/C}_6\text{H}_6} \quad (4)$$

Корректность уравнения 4 была продемонстрирована сопоставлением энталпий испарения и сублимации (уравнение 1) с литературными данными для 57 соединений.

Показано, что энталпия растворения изученных соединений в бензole примерно равна их энталпии плавления при температуре плавления. Это позволило рассчитать энталпию сублимации соединений, как разность энталпий плавления и сольватации.

«Работа выполнена за счет средств субсидии в рамках программы российского фонда фундаментальных исследований № 15-03-07475»

МЕТОД РАСЧЕТА РЕАЛЬНЫХ КОЭФФИЦИЕНТОВ АКТИВНОСТИ ИОНОВ

Федорова А.А.

*Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия
physchem@isuct.ru*

Основой термодинамических расчетов процессов в растворах электролитов служат термодинамические характеристики и коэффициенты активности индивидуальных ионов. Экспериментальное определение характеристик индивидуальных ионов является сложной задачей и на практике для оценки коэффициентов активности чаще всего используют приближение среднеионных величин. Кроме того, современные структурные теории растворов электролитов, в частности теория Дебая - Хюккеля и ее разновидности, учитывают только энергетику взаимодействия ионов друг с другом и с растворителем в объеме раствора, но не рассматривают энергетику переноса иона через фазовые границы, т.е. позволяют оценить химические, а не реальные коэффициенты активности. Такой подход не позволяет получать точные значения реальных термодинамических характеристик индивидуальных ионов и проводить сравнительный анализ энергетического состояния иона в различных средах.

В настоящей работе на основании приведенных в [1] экспериментальных данных по реальным коэффициентам активности, полученным из результатов измерений ЭДС вольт-цепей, и анализа известных соотношений для расчета химических коэффициентов

Секция 1

активности ионов предложено уравнение для расчета реальных коэффициентов активности индивидуальных ионов в водных растворах электролитов.

$$\lg \gamma_i = -\frac{z_i^2 \cdot 0,5107 \cdot m^{1/2}}{1 + 1,101 \cdot m^{1/2}} - \lg(1 + 0,018 m) \pm \frac{\Delta G_{tr}}{2,303 \cdot R \cdot T} \cdot m + \frac{z_i \cdot F \cdot \chi}{2,303 \cdot R \cdot T} \cdot m,$$

где Z_i - заряд иона, m - моляльность раствора, χ - поверхностный потенциал раствора заданной концентрации, ΔG_{tr} - изменение энергии Гиббса переноса заряженной частицы через поверхность, знак третьего слагаемого определяется зарядом частицы.

$$\Delta G_{tr} = (E_2 - E_1) \cdot F - T \Delta S,$$

где E_1 и E_2 - энергии взаимодействия иона с молекулой растворителя на межфазной поверхности и в объеме раствора.

Для количественной оценки энергии взаимодействия иона с молекулой растворителя предложено использовать значения электроотрицательности элементов. Величину электроотрицательности оценивали по методу, изложенному в работе [2].

Модельный расчет на примере ионов в водных растворах HCl показал, что предложенное уравнение хорошо воспроизводит значения и концентрационную зависимость коэффициентов активности. Данный факт подтверждает справедливость предположения о необходимости учета при расчете реальных коэффициентов активности не только энергетики межионных взаимодействий, но и химического взаимодействия растворенного вещества с растворителем на поверхности и в объеме фазы посредством переноса заряда между ионом и молекулой растворителя, а также через поверхность раздела жидкость – газ. Полученные результаты также позволяют сделать вывод о возможности использования значений электроотрицательности при оценке энергии переноса заряженной частицы через поверхность.

1. В.А. Рабинович, Алексеева Т.Е. Электрохимия, 1974, **10**, 521-526.
2. J. Hinze, H.H. Jaffe. *J. Am. Chem. Soc.*, 1962, **84**, 540 -543.

ДИФФУЗИОННАЯ МОДЕЛЬ СТРУКТУРНОЙ РЕЛАКСАЦИИ СОЛЕЙ

Алиев З.А., Алиев А.Р., Алиев Г.А.

Дагестанский государственный университет, Махачкала, Россия

zakiraliiev92@rambler.ru

В наших предыдущих работах было обнаружено влияние высоковольтного импульсного электрического разряда (ВИЭР) на колебательные спектры солевых систем [1 – 3]. Для регистрации спектра нам требуется время порядка нескольких минут, то есть на много больше, чем характерные времена молекулярной релаксации в конденсированных средах (10^{-9} – 10^{-12} с). Тем не менее, мы уверенно регистрировали изменения спектров активированных состояний солевых систем по сравнению с неактивированными.

Естественным продолжением наших работ явилось исследование воздействия ВИЭР на колебательные спектры ионных расплавов и растворов. ВИЭР приводит к уменьшению ширины δ спектральной полосы комбинационного рассеяния (КР) насыщенного водного раствора нитрата натрия ($NaNO_3/H_2O$). В дальнейшем величина δ возвращается к своему значению. Время постактивационной релаксации составляет величину ~ 10 -20 минут. В расплавленных солях ширина колебательной линии повышается в активированном состоянии, по сравнению с неактивированным [1]. Изменение ширины колебательной полосы в результате активации ВИЭР говорит о том, что скорость молекулярной релаксации в активированном состоянии раствора изменяется, по сравнению с нормальным состоянием.

Секция 1

По нашему мнению, солевая система (раствор или расплав) состоит из ионно-ассоциированных комплексов (ИАК) [1-3]. В результате разряда под воздействием мощного гидравлического удара ИАК могут частично разрушаться и перестраиваться. Скорость колебательной релаксации может, как увеличиться, так и уменьшиться, в зависимости от характера перестройки ИАК. Можно предположить, что ВИЭР приводит к активированному состоянию с более однородной микроструктурой и большей подвижностью ионов, по сравнению с неактивированным состоянием.

После разряда солевая система постепенно приходит в нормальное состояние. То, что время такого восстановления исчисляется минутами, может быть объяснено в рамках разработанной нами диффузионной модели постактивационной релаксации. ВИЭР приводит к гидравлическому удару, в результате которого происходит разрушение ИАК. Восстановление ИАК происходит в результате диффузионных процессов. Характерное время молекулярной (ионной) диффузии равно $t_D = L^2/D$, где L – размер области гидравлического удара, D – коэффициент диффузии. Значение коэффициента диффузии при температуре T можно определить из соотношения Нернста – Эйнштейна $D = u k T / (ze)$, если известна подвижность u . Здесь k – постоянная Больцмана, e – заряд электрона, z – зарядовое число иона. В нашем случае расстояние между электродами несколько миллиметров: $L \sim 10^{-3}$ м. Для водного раствора нитрата натрия зарядовые числа ионов Na^+ и NO_3^- равны $z=1$, подвижность катиона при температуре $T=291$ К составляет $u=4.50 \cdot 10^{-8}$ $\text{m}^2 \text{c}^{-1} \text{B}^{-1}$ и $u=6.39 \cdot 10^{-8}$ $\text{m}^2 \text{c}^{-1} \text{B}^{-1}$ для аниона [4]. Тогда характерные времена ионной диффузии равны: для катиона $t_D=889$ с, для аниона $t_D=626$ с. Эти времена по порядку величины соответствуют времени постактивационной релаксации. Таким образом, диффузионная модель адекватно объясняет структурную релаксацию.

1. А.Р. Алиев, М.М. Гафуров. *Расплавы*, 1992, № 1, 30-34.
2. А.Р. Алиев, М.М. Гафуров. *Журнал физической химии*, 2005, **79**, 1087-1094.
3. А.Р. Алиев, М.М. Гафуров. *Журнал структурной химии*, 2005, **46**, 1047-1054.
4. Д.В. Сивухин. *Электричество*. Москва, Наука, 1983, с. 424.

ТЕРМОДИНАМИКА МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В РАСТВОРАХ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ

Хачатрян А.А.¹, Ахмадеев Б.С.¹, Варфоломеев М.А.¹, Соломонов Б.Н.¹
¹*ФГАОУ ВПО Казанский (Приволжский) федеральный университет,
химический факультет, Казань, Российская Федерация*
E-mail: art220692@yandex.ru

На сегодняшний день ионные жидкости являются перспективными материалами благодаря своим уникальным свойствам: пренебрежительно малым давлением насыщенного пара, негорючостью термическая стабильность в широком интервале температур. Ионные жидкости являются катализаторами межфазного переноса, прекрасными растворителями и теплоносителями, могут применяться в медицинской и химической промышленности. Хорошие растворяющие способности ионных жидкостей связаны с тем, что в состав их молекул входят заряженные фрагменты, а также полярные и неполярные группы. Следовательно, они способны к образованию различных типов межмолекулярных взаимодействий с растворямыми веществами. Однако, на данный момент практически ничего неизвестно о механизме и энергетических параметрах этих взаимодействий.

В данной работе мы изучили межмолекулярные взаимодействия различных классов органических веществ в ионных жидкостях и начали с растворения н-алканов в ионных жидкостях. Нами был предложен метод по оценке ван-дер-ваальсовых взаимодействий. Хорошо известно, что алканы способны образовывать только ван-дер-ваальсовые взаимодействия с растворителем. В работе показано, что энталпии и н-алканов в ионных

Секция 1

жидкостях линейно изменяются от объема растворяемых молекул. а основе полученных данных была предложена шкала ван-дер-ваальсовых взаимодействий ионных жидкостей. Были получены энталпии растворения бутилметилимидазолий тетрафторбората в серии н-алканов. В данной работе было показано, что энталпии сольватации алканов, алкинов, ароматических углеводородов и алифатических спиртов в ионных жидкостях, содержащих разные катионы, с одинакоми анионом, изменяются линейно и близки между собой по значению.

При сопоставлении энталпий сольватации ионных жидкостей с разной длиной алкильного хвоста (C_2H_5 и C_8H_{17} группы) также была получена общая линейная зависимость для всех исследуемых растворяемых веществ. Можно отметить, что увеличение длины алкильного хвоста от C_2H_5 до C_8H_{17} приводит к увеличению значения энталпии сольватации.

В случае ионных жидкостей с разными анионами, например, тетрафторборат, трифторметансульфонат наблюдается иная картина. Варьирование аниона приводит к дифференциации энталпий сольватации по классам органических соединений. Энталпии сольватации алканов и ароматических углеводородов образуют одну линию, а спирты другую.

Нами были получены энталпии специфических взаимодействий для различных спиртов в среде различных ионных жидкостей, было показано что в специфических взаимодействиях большой вклад вносит анион.

КООРДИНАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА μ -КАРБИДОДИМЕРНОГО КОМПЛЕКСА ЖЕЛЕЗА(IV) В РЕАКЦИИ С ОРГАНИЧЕСКИМИ ОСНОВАНИЯМИ

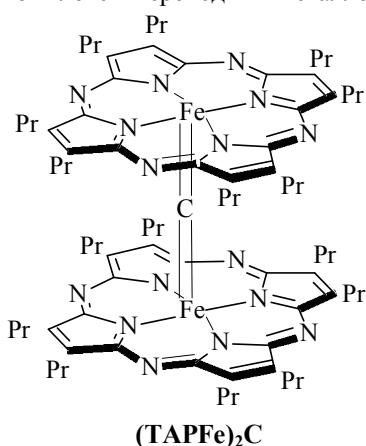
Брюханова Т.И.

Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново Россия

tatjana020793@mail.ru

Создание биомиметических систем, моделирующих биологические и технические процессы, является одним из важнейших направлений в развитии современной химии. В качестве активного компонента такой системы могут успешно выступать тетрапиррольные комплексы переходных металлов.



В ходе исследований было

установлено, что реакция μ -карбидодимерного тетраазапорфирина железа (IV) с N-основаниями сопровождается одноэлектронным восстановлением координированным субстратом. Отмечена линейная зависимость

Секция 1

скорости восстановления от основности субстрата. Показано, что устойчивость образующихся комплексов зависит от природы основания.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 15-03-04327-а).

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ СОСТОЯНИЯ НА ФОРМИРОВАНИЕ ПОРИСТЫХ СТРУКТУР СВЕРХВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ПОЛИЭТИЛЕНА В СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ ФЛЮИДНОЙ СРЕДЕ

Махов О.В., Янгулов Э.Р., Гильмутдинов И.И., Гильмутдинов И.М.,
Кузнецова И.В., Сабирзянов А.Н.

*Казанский национальный исследовательский технологический университет, г. Казань.
fast-95@mail.ru*

Наряду с традиционными технологиями существуют сверхкритические методы создания пористых структур. В последнее время растет интерес к исследованию поведения полимеров в сверхкритических (СК) средах, и особенно в сверхкритической двуокиси углерода (СК-СО₂). Целью данной работы является установление зависимости пористости СВМПЭ (ПЭ-1000) от давления (Р=10-35 МПа) и времени выдержки системы ($t_{выд}=120-360$ мин). При взаимодействии СВМПЭ с СК СО₂ образуются поры микро-, субмикро- и наноразмеров. Далее образец подвергается срезу при помощи микротома РОТМИК-2П. Срезы проводились на определенном расстоянии – 0; 0,3; 0,6; 0,9 мм от края образца. Результаты анализа представлены на рис.1а и рис.1б.

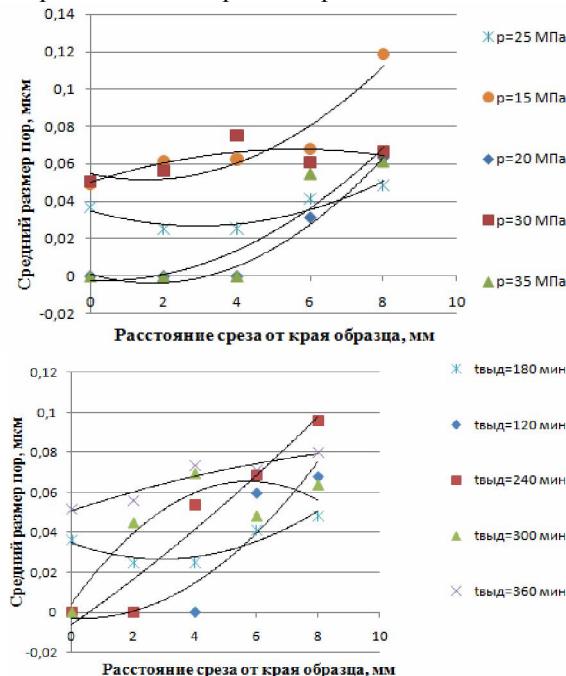


Рис. 1 а – Пористость СВМПЭ от давления, 1 б. – Пористость СВМПЭ от времени выдержки

Полученные результаты показывают возможность увеличения пористости ПЭ-1000 за счет увеличения давления, времени выдержки системы. В процессе температурной обработки происходит вспенивание полимерного образца, насыщенного двуокисью углерода, что позволяет сохранить механические свойства исходного полимера.

Секция 1

ПРИМЕНЕНИЕ УНИВЕРСАЛЬНЫХ КОРРЕЛЯЦИЙ ХАРАКТЕРИСТИК ВОДОРОДНОГО СВЯЗЫВАНИЯ ДЛЯ АНАЛИЗА КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ СПЕКТРОВ ПРОСТЫХ АЛКАНОЛОВ

Воробьев Е.А.

*Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук, Иваново
Xarr@inbox.ru*

Исследования водородного связывания приобрели широкую популярность еще со времен Полинга. Одним из мощных инструментов для изучения водородных связей является колебательная спектроскопия. Данная методика позволяет изучать свойства водородно-связанных систем в широком диапазоне параметров состояния, включая сверхкритические. Однако, существует ряд проблем, связанных с обработкой экспериментальных спектроскопических данных, в частности, отсутствие строгой модели разложения спектров на составляющие вклады.

В связи с этим, основной целью данной работы было создание теоретической модели описания процессов водородного связывания в широком диапазоне параметров состояния и применение этой модели для обработки экспериментальных данных.

Теоретическая модель была создана с помощью инструментов молекулярно-динамического моделирования[1]. Она включает в себя распределение характеристик водородного связывания, таких как среднее число водородных связей, мольные доли водородно-связанных кластеров различной размерности (имеющих одну, две и три водородные связи). Для апробации данной модели была проведена серия экспериментов по КР спектроскопии ряда алифатических спиртов (метанол, этанол, n-пропанол) в широком диапазоне параметров состояния.

С учетом обсуждаемой модели было произведено разложение экспериментальных КР спектров на составляющие вклады. Детали процесса обработки подробно изложены в работе [1]. Результаты обработки спектральных данных показали, что применяемая модель носит универсальный характер для исследуемого ряда алифатических спиртов и позволяет производить разложение спектров в широком диапазоне параметров состояния.

Полученные разложения удовлетворительно описывают спектральную полосу валентных колебаний группы ОН. Применение данной модели значительно упрощает процедуру разложения экспериментальных спектральных кривых, при этом получаемые результаты находятся в хорошем согласии с имеющимися литературными данными [2]. Несмотря на то, что используемая модель не является единственной возможной, ее применимость, тем не менее, доказана в случае исследуемых систем. Также данная модель может быть использована и для исследования других систем с сильными водородными связями, что имеет значительную практическую значимость.

1. Idrissi A., Oparin R. D., Krishtal S. P., Krupin S. V., Vorobiev E. A., Frolov A. I., Dubois L., Kiselev M. G. *Faraday Discuss.*, 2013, **167**, 551–566.
2. Paolantoni M., Sassi P., Morresi A., Cataliotti R. S. *J. Raman Spectrosc.* 2006, **37**, P, 528–537.

ДИФФУЗИЯ АСПИРИНА В МЕТАНОЛЕ И ХЛОРОФОРМЕ

Голубев В.А., Кумеев Р.С., Одинцова Е.Г., Гурина Д.Л.

*Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук
vag@isc-ras.ru*

Важной областью фундаментальных исследований в физической химии является изучение кинетических свойств ассоциированных растворов. Исследованию молекулярной ассоциации на основе динамических свойств растворов посвящено ряд работ [1, 2]. В

Секция 1

частности, некоторые выводы о молекулярной ассоциации могут быть сделаны на основе данных по представляющей большой интерес физико-химической характеристике такой как коэффициент диффузии молекул компонентов смеси. Одним из методов, позволяющих исследовать диффузию в многокомпонентных системах, является метод ЯМР с импульсным градиентом магнитного поля.

В настоящей работе представлены результаты исследований динамики молекул аспирина в метаноле и хлороформе методом 2D DOSY ЯМР спектроскопии, выполненные на спектрометре ЯМР Bruker Avance III 500 с использованием импульсной последовательности dstepr3s. Получены экспериментальные значения коэффициентов диффузии молекул аспирина в метаноле и хлороформе. Измерения выполнены при различных концентрациях аспирина в интервале температур 278 и 318 К. Согласно полученным экспериментальным данным коэффициент диффузии аспирина в метаноле и хлороформе уменьшается с ростом концентрации растворенного вещества, во всем диапазоне исследованных температур и увеличивается с ростом температуры. На основе, предложенной в работе [3] температурной зависимости коэффициентов диффузии, рассчитаны энергии активации для диффузии молекул аспирина в данных системах. Согласно полученным данным энергия активации диффузии для молекул аспирина в метаноле выше, чем в хлороформе. В рамках уравнения Стокса-Эйнштейна также определены эффективные радиусы молекул аспирина в исследованных бинарных системах в пределе бесконечно разбавленного раствора.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ (грант № 14-03-00497 а).

- 1 N. E. Hammami, M. Bouanz, A. Toumi. *Fluid Phase Equilibria*, 2014, **384**, 25–35.
- 2 T. C. Chan, N. L. Ma, N. Chen. *J. Chem. Phys.*, 1997, **107**, 1890-1895.
- 3 R. L. Robinson, W. C. Edmister, F. A. L. Dullien. *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 1966, **5**, 74-79.

МЕТОД ТЕНЗОРОВ МИНКОВСКОГО ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ СТРУКТУРЫ РАСТВОРОВ

Платов А.О., Киселев М.Г.

Институт химии растворов им. Г.А.Крестова, Иваново, Россия

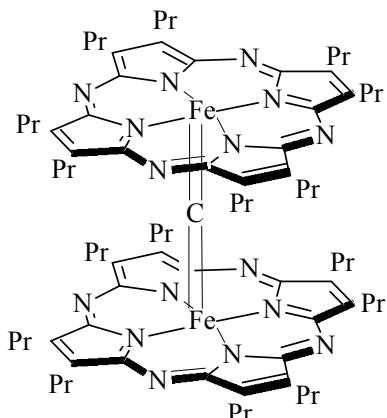
Структура растворов является предметом постоянного интереса исследователей, несмотря на огромное количество публикаций, посвященных этой проблеме, выполненных на основе экспериментальных и теоретических методик. Причиной этого является тот факт, что аппарат функций распределения, являющийся основным инструментом описания структуры, не позволяет описать локальную структуру, т.е. распределение молекул в ближайшем окружении выбранной молекулы. С другой стороны радиальные функции распределения невозможно определить для неоднородных молекулярных систем, таких как раздел фаз, конденсированные среды вблизи фазовых переходов и т.д. В этом случае эффективным подходом для описания структуры является метод статистической геометрии, основанный на разбиении Вороного-Делоне. В последнее время был предложен иной подход описания локальной структуры на основе статистической геометрии – метод тензоров Минковского. В докладе проводится описание этого подхода для характеристики структуры жидкостей и растворов. В качестве примера применения метода исследуется смесь ДМСО с водой. В работе были определены индексы анизотропии для атомов кислорода при различных мольных долях воды. Обсуждается связь полученных характеристик с результатами анализа Вороного-Делоне.

ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИИ μ -КАРБИДОДИМЕРНОГО
ОКТАПРОПИЛТЕРААЗАПОРФИРИНАТА Fe(IV) С ОРГАНТИЧЕСКИМИ
ПЕРОКСИДАМИ

Атанова Е.К.

Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия
Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия
ors@isc-ras.ru

Биядерные димерные координационные соединения железа с макроциклическими лигандами, в которых два атома железа соединены одноатомным мостиком O, N и C (μ -оксо-, μ -нитридо- и μ -карбидомолекулы), привлекают в последнее время особое внимание в качестве модели биологических систем, а также катализаторов окисления различных субстратов. μ -оксидомолекулы железа на основе фталоцианинов (Pc), выделяющихся своей устойчивостью в ряду порфиринов и их аналогов, зарекомендовали себя как превосходные катализаторы окисления органических соединений. Кроме того, важной особенностью N-мостиковых структур является их более высокая устойчивость к мономеризации и окислительной деструкции по сравнению с μ -оксокомплексами.



В работе представлены результаты исследований реакции окисления μ -карбидодимерного октаэтилтетраазапорфирина железа (IV) с органическими пероксидами

Определены кинетические параметры и предложен возможный механизм исследуемого процесса. Показано влияние природы пероксида на скорость редокс-превращений. Установлено, что в ходе реакции через гомолитический разрыв связи O–O в координированном на атоме железа пероксиде образуется катион-радикал μ -карбидодимерного октаэтилтетраазапорфирина железа (IV). Продукт реакции со временем переходит в агрегатное состояние, которое легко регенерируется в присутствии азотсодержащего основания.

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ДЕЙСТВИЯ АКТИВНЫХ ФОРМ КИСЛОРОДА И
АДРЕНАЛИНА НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ ИЗОТОНИЧЕСКОГО
РАСТВОРА ХЛОРИДА НАТРИЯ

Мартусевич А.А.¹, Дерюгина А.В.², Мартусевич А.К.¹, Ковалева Л.К.³

¹Приволжский федеральный медицинский исследовательский центр, Н. Новгород, Россия

²Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Н.Новгород, Россия

³Кировская государственная медицинская академия, Киров, Россия

a_martusewich@mail.ru

В настоящее время установлено, что активные формы кислорода (АФК) обладают высоким саногенетическим потенциалом при различной патологии человека и животных. В то же время важно подчеркнуть, что основной объем экспериментально-клинических данных касается медицинского озона, тогда как возможности использования других АФК, в частности синглетного кислорода, в лечебных целях раскрыты минимально. Имеющиеся в этой области сведения скучны, а научные данные преимущественно эмпирические, без

Секция 1

исследования молекулярно-клеточных механизмов действия указанной АФК и оценки ее влияния на физико-химические параметры фбиогенных и биологических жидкостей.

На основании этого, целью исследования явилось уточнение действия некоторых АФК и адреналина на рН и окислительно-восстановительного потенциала физиологического раствора – изотонического раствора хлорида натрия.

Материал и методы исследования. Проведен комплекс исследований некоторых физико-химических параметров (рН, окислительно-восстановительного потенциала (ОВП) физиологического раствора (ФР) до и по окончании барботирования кислородом и АФК (озоном и синглетным кислородом), а также после введения 1% водного раствора адреналина (добавление 1 мл. к 9 мл. ФР). Кислородно-озоновую смесь генерировали на озонаторе «Медозонс ВМ» (Россия), создавая концентрации озона 500, 5000 и 10000 мкг/л. Синглетный кислород синтезировали с помощью аппарата «Airnergy Professional Plus» (Германия), используя две основных мощности аппарата (50 и 100%). Уровень рН и ОВП растворов определяли рН-метром «НН-8314» (Румыния).

Результаты. Выявлено, что оксигенация и обработка кислородно-озоновой смесью приводят к умеренному закислению ФР (во всех случаях не превышает 0,25 ед.), а введение адреналина не оказывает значимого влияния на рН. Выраженное противоположное действие обнаружено для синглетного кислорода: в этом случае отмечали повышение рН, причем оно зависело от примененной мощности аппарата. Так, ΔрН составило +0,67 и +0,92 ед. для режимов «50%» и «100%» соответственно ($p<0,05$).

Установлено, что оксигенация ФР и введение раствора адреналина практически не изменяют его ОВП. Напротив, обработка ФР озона-кислородной и синглетно-кислородной смесью дозависимо повышают изучаемый параметр. Так, обработка ФР синглетно-кислородной воздушной смесью также обеспечивает нарастание окислительного потенциала среды, сопоставляясь с эффектом низких доз озона. При этом имеет место слабо выраженная зависимость сдвига показателя от дозы агента (+108,3 и +147,8 мВ для режимов «50% мощности» и «100% мощности»; $p<0,05$ для обоих случаев).

Заключение. В целом, проведенные модельные эксперименты на абиогенной жидкости на основании анализа физико-химических показателей (рН, окислительно-восстановительный потенциал) указали на неидентичность действия озона- и синглетно-кислородной смесей.

ДЕГИДРАЦИОННАЯ СТРУКТУРИЗАЦИЯ СЫВОРОТКИ КРОВИ КРЫС В УСЛОВИЯХ ДЛИТЕЛЬНОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ НИЗКОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ ОКСИДА АЗОТА

Мартусевич А.К.^{1,2}, Ковалева Л.К.³, Мартусевич А.А.¹, Плеханова А.Д.²

¹Приволжский федеральный медицинский исследовательский центр, Н. Новгород, Россия

²Нижегородская государственная сельскохозяйственная академия, Н. Новгород, Россия

³Кировская государственная медицинская академия, Киров, Россия

cryst-mart@yandex.ru

Целью работы явилось изучение особенностей модификации кристаллогенных свойств сыворотки крови крыс при субхроническом воздействии ингаляций оксида азота.

Материал и методы исследования. Эксперимент выполнен на 40 половозрелых крысах-самцах линии Вистар, разделенных на 4 равных по численности группы. Контрольная группа ($n=10$) включала животных, которым не производили никаких воздействий, кроме однократного получения образцов крови. Крысы основных (второй, третьей и четвертой) групп получали ежедневные ингаляции оксида азота в концентрации 20, 50 и 100 ppm соответственно на протяжении 30 дней. У животных основных групп забирали образцы крови из подъязычной вены сразу после завершения полного курса ингаляций (на 30-е сутки эксперимента) и в отдаленном периоде (на 60-е сутки эксперимента). Изучали

Секция 1

кристаллогенную активность сыворотки крови животных по собственной методике (Мартусевич А.К., Гришина А.А., 2009).

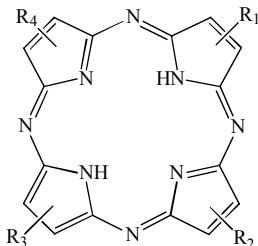
Результаты. Проведенные исследования позволили установить, что характер действия длительного курса ингаляций оксида азота существенно зависит от дозы воздействующего агента. Особенностью кристаллограмм биожидкости крыс, получивших курс ингаляций 20 ppm NO, служило формирование небольшого количества дополнительных коротких разнонаправленных разломов, вариабельно присутствующих по всей текстуре образца. Увеличение действующей концентрации соединения до 50 ppm приводило по завершении курса процедур к умеренному повышению кристаллизуемости в центральной зоне фации, а также способствовало незначительной хаотизации структуры разломов краевой зоны. Наиболее высокая среди примененных концентрация оксида азота (100 ppm) обеспечивала более глубокие преобразования дегидратационной структуризации биологической жидкости. В частности, в центральной зоне образца наблюдали значительное повышение кристаллизуемости с появлением единичных дендритных кристаллов в центральной зоне. В краевой зоне при сохранении регулярности и плотности разломов отмечали их активное ветвление и распространение на промежуточную зону кристаллоскопической фации. Кроме того, регистрировали ограничение наиболее удаленной от центра части от остального высущенного образца с формированием специфического «краевого пояса».

Заключение. Установлено, что проведение длительного курса ингаляций оксида азота (30 ежедневных процедур) обеспечивает модуляцию кристаллогенных свойств сыворотки крови, причем наиболее физиологичный ответ на воздействие имеет место при использовании минимальной концентрации агента (20 ppm). В этом случае наблюдали минимальное отклонение кристаллоскопической картины от характерной для интактных животных и полноценное ее восстановление через 1 месяц после завершения курса. Напротив, применение более высоких доз NO не только приводит к существенному сдвигу кристаллогенной активности биожидкости сразу по завершении воздействия, но и затрудняет протекание восстановительных процессов.

КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ФЕНИЛПРОИЗВОДНЫХ ТЕТРААЗАПОРФИНА В СРЕДЕ ДИХЛОРМЕТАН-ТРИФТОРУКСУСНАЯ КИСЛОТА

Потехина О.В., Малысова А.С., Хелевина О.Г.

Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия
helevina@yandex.ru



H₂AAAA: R₁, R₂, R₃, R₄ = H

H₂AAAB: R₁, R₂, R₃ = H; R₄ = C₆H₅

H₂ABBB: R₁ = H; R₂, R₃, R₄ = C₆H₅

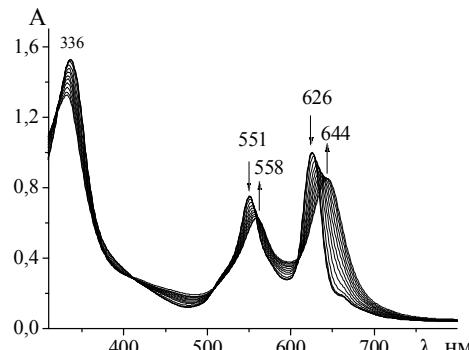
H₂BBBB: R₁, R₂, R₃, R₄ = C₆H₅

В данной работе изучены кислотно-основные взаимодействия тетраазапорфина (H₂AAAA), 2-фенилтетраазапорфирина (H₂AAAB), три- и тетрафенилтетраазапорфиринов (H₂ABBB, H₂BBBB) в среде CH₂Cl₂ – 100 %-ная CF₃COOH. Определены концентрационные константы устойчивости протонированных форм тетраазапорфиринов.

Методом темплатной соконденсации малеодинитрила и фенилмалеодинитрила в присутствии бутилата Mg (II) при температуре кипения спирта получена смесь комплексов Mg (II) тетраазапорфина с различным содержанием фенильных колец. Обработкой комплексов уксусной кислотой получали смесь свободных лигандов фенилпроизводных тетраазапорфина. Данную смесь разделяли методом колоночной хроматографии на Al₂O₃, в качестве элюента использовали CH₂Cl₂–MeOH. Полученные макроциклы охарактеризованы методами ЭСП, ИК-, ¹Н ЯМР спектроскопии и масс-спектрометрии.

Секция 1

Соединения	pK _i
H ₂ AAAA	1,36 ± 0,02
H ₂ AAAB	1,42 ± 0,02
H ₂ ABBB	1,64 ± 0,02
H ₂ BBBB	1,71 ± 0,02



Изменение ЭСП H₂PhTAP в процессе КОВ

Данные таблицы показывают, что с последовательным введением в молекулу тетраазапорфина фенильных колец величина pK_i кислотных форм возрастает. Фенильные кольца, сопряженные с макроциклом (+С – эффект) способствуют рассредоточению положительного заряда катионных форм. Следствием этого и является повышение основности *мезо*-атомов азота.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента Российской Федерации № МК-2687.2014.3.

РАСЧЕТ СПЕКТРОВ ЦИС-ИЗОМЕРОВ СТИРИЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ N-ОКСИДА ПИРИДИНА В АЦЕТОНИТРИЛЕ И ЭТАНОЛЕ

Голубев С.Н., Панфилова Т.М., Губарев Ю.А.
Институт химии растворов им. Г.А. Крестова, РАН,
Иваново, Академическая д.1

Процессы, протекающие под действием света, широко распространены в природе и технике, являются предметом всесторонних научных исследований. Многие важнейшие процессы, происходящие в окружающей среде, имеют фотохимическую природу в частности, фотосинтез, зрение. Способность соединений изменять конформацию под действием света позволяет решать широкий спектр задач от создания лекарственных препаратов и альтернативных источников энергии до разработки новых логических устройств и способов управления наномашинами. В отличие от азобензолов и стильбенов процессы фотоизомеризации стирильных производных N – оксидов практически не исследовались.

Основной проблемой исследования реакций фотоизомеризации является полное перекрывание электронных спектров поглощения *транс*- и *цис*- изомеров соединений, а так же то, что продукт реакции нельзя выделить в чистом состоянии, так как невозможно разделить реакционную смесь.

Целью данной работы являлось определение электронных спектров поглощения *цис*-конформеров стирильных производных N-оксида пиридина в ацетонитриле и этаноле.

В качестве объектов исследования были выбраны гетероциклические N-оксиды: 4-стирилпиридина (4-StPyO), 4-(4'-метоксистирил)пиридина (4-MeOStPyO), 4-(4'-хлорстирил)пиридина (4-ClStPyO), 4-(4'-диметиламиностирил)пиридина (4-DPyO).

В связи с тем, что электронные спектры поглощения *цис*- и *транс*-форм стирильных производных гетероциклических N – оксидов полностью перекрываются, для расчета спектров *цис*-изомера использовали метод Фишера. Метод Фишера позволяет определить отношение квантовых выходов прямой и обратной реакций и коэффициенты поглощения фотопродукта исходя из спектров поглощения раствора, облученного до двух разных фотостационарных состояний.

Секция 1

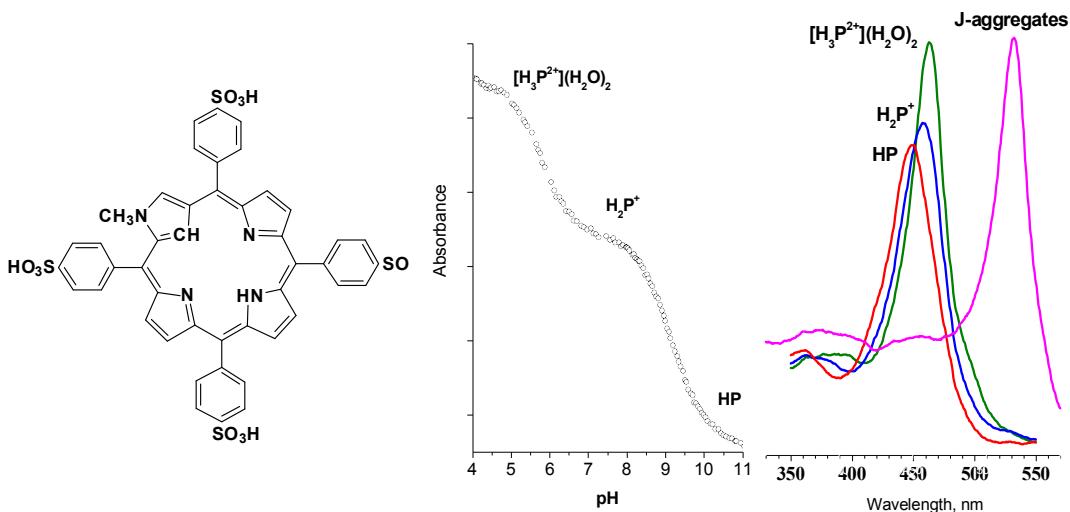
В результате работы рассчитаны спектральные характеристики *цис*-изомеров производных гетероциклических N – оксидов в ацетонитриле и этаноле. Для каждого гетероциклического N-оксида установлен состав фотостационарной смеси в зависимости от длины волны фотооблучения. Для всех исследуемых соединений рассчитаны спектры *цис*-конформера.

НОВЫЙ ТЕКТОН САМОСБОРКИ J-АГРЕГАТОВ НА ОСНОВЕ 2-Н-МЕТИЛ-5,10,15,20-ТЕТРАКИС(4'-СУЛЬФОНАТОФЕНИЛ)-21-КАРБАПОРФИРИНА: СИНТЕЗ, ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА, САМОСБОРКА

Куликова О.М., Шейнин В.Б., Мамардашвили Н.Ж., Койфман О.И.

Институт химии растворов им. Г.А.Крестова Российской академии наук, Иваново, Россия
omk@isc-ras.ru

Исследования кислотно-основных свойств инвертированных порфиринов, в том числе и в водной среде, вследствие необычной структуры данных соединений ведутся с момента их открытия. В отличие от обычных, в инвертированных порфиринах один атом углерода располагается внутри порфириновой полости, в то время как атом азота находится на периферии макроцикла. Особенности строения данных порфиринов приводят к существованию таутомерных форм, причем преобладание какой-либо из таутомерных форм зависит от полярности растворителя. Одним из способов контролировать процесс таутомеризации является алкилирование различных позиций макроцикла. У N-метилированного инвертированного порфирина, благодаря алкилированию внешнего атома азота, реакции кислотно-основного взаимодействия способны протекать только внутри кольца, в отличие от незамещенных аналогов.



В работе получено новое водорастворимое производное инвертированного N-метилтетрафенилпорфирина. Методами спектропотенциометрического титрования и компьютерной химии исследованы равновесия дипротонирования порфириновой платформы **HP** и определены ступенчатые константы образования монопротонированной формы **H₂P⁺** и аквакомплекса **[H₃P²⁺](H₂O)₂**. Установлено, что **[H₃P²⁺](H₂O)₂** выступает в качестве мономера самосборки порфириновых J-агрегатов **[H₃P²⁺]_n(H₂O)₂**, которые были получены, выделены и охарактеризованы ЭСП.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 14-03-90018 "Самособирающиеся структуры на основе порфириновых нанотрубок и плазмонных систем"

Секция 2

О ЧАСТОТНОЙ ЗАВИСИМОСТИ ЕМКОСТИ АЛЮМИНИЕВЫХ КОНДЕНСАТОРНЫХ ФОЛЬГ В ИМИДАЗОЛЬНЫХ ИОННЫХ ЖИДКОСТЯХ

Пименова А.М., Гришина Е.П., Кудрякова Н.О., Афанасьев Д.А.

Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново, Россия

В данной работе рассмотрено влияние состояния поверхностного слоя алюминиевых конденсаторных фольг на частотные характеристики удельной емкости. В экспериментах были использованы конденсаторные алюминиевые фольги, применяемые для производства алюминиевых оксидно-электролитических конденсаторов (АОЭК):

1) фольга марки А99 ($Al \geq 99.99\%$, толщина 100 мкм); 2) травленая фольга марки Карра 204 (Bescromal S.P.A., Italy, $Al \geq 98\%$, толщина 21 мкм); 3) травленая фольга марки К3 (ОАО «Элеконд», Россия, $Al \geq 98\%$, толщина 45 мкм); 4) фольга марки WFC-206 (ЗАО ОКБ «Титан», Россия, $Al \geq 98\%$, толщина 20 мкм). Фольги Карра 204, К3 и WFC-206 имеют высокие значения удельной емкости (85, 200 и 245 мкФ/см² соответственно) и применяются в качестве катодных в АОЭК. Различие состояния поверхностного слоя фольг определяется наличием естественной оксидной пленки на гладкой поверхности (А99), анодной оксидной пленки на поверхности со структурой травления, сформированной в водном хлоридсодержащем растворе при потенциале травления, (Карра 204, К3) и высокопористого покрытия Ti и TiN, нанесенного методом электронно-лучевого испарения с последующей конденсацией в среде азота (WFC-206).

Частотные характеристики макетов конденсаторов с использованием этих фольг и электролитов - гидрофобных имидазольных ионных жидкостей $[BmIm][PF_6]$, $[BmIm][N(CF_3SO_2)]$, $[BmIm][CF_3SO_3]$ и рабочего электролита АОЭК на основе этиленгликоля (содержание воды 18 масс.%) получены с помощью анализатора импедансных и амплитудно-фазовых характеристик Solartron SI 1260 A. Диапазон измерений 10^{-2} - 10^6 Гц, температура комнатная.

Установлено, что при снижении частоты переменного тока в области <1 кГц начинает резко возрастать вклад емкостной составляющей в полное сопротивление ячейки. Влияние природы аниона электролита в данном случае выражено мало. В отличие от гладкой фольги с естественной оксидной пленкой, на травленой фольге с анодным оксидным слоем вклад емкостной составляющей ощущим при значительно менее высоких частотах – при $lgf < 0$. Также не проявляется влияние природы аниона ИЖ. Это может говорить о том, что размеры ионов и ионных ассоциатов в ИЖ меньше размера пор в поверхностном слое фольги. Аналогично переменнотоковое поведение фольги и в рабочем электролите АОЭК. Установлено, что все фольги с оксидной поверхностной фазой (А99, Карра 204 и К3) в исследуемых электролитах ведут себя одинаково. На частотной зависимости емкости выделяются два участка с большим наклоном – в области сверхнизких частот ($lgf < 0$) и при частотах выше 10 Гц (для А99 – выше 100 Гц) - и расположенный между ними участок С(lgf)-зависимости с малым наклоном. На фольге WFC-206, изначально не имеющей поверхностного оксида, такой перегиб наблюдается только в электролите на основе этиленгликоля. Этот электролит содержит воду, которая, как можно предположить, создает условия для образования оксидной фазы на фольге WFC-206 и появлению такого перегиба и менее резкого снижения емкости с частотой. В исследуемых ионных жидкостях содержание воды составляет доли %, и образование оксида затруднено. По-видимому, именно оксидная фаза ответственна за наблюдаемый характер частотной зависимости емкости фольги.

Исследования методом импедансометрии выполнены на оборудовании центра коллективного пользования «Верхневолжский региональный центр физико-химических исследований»

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке гранта РФФИ №13-08-00521

Секция 2

КОРРОЗИОННОЕ ПОВЕДЕНИЕ Ti|TiO₂ - ЭЛЕКТРОДА ПОД ДЕЙСТВИЕМ СВЕТА

Кудрякова Н.О., Гришина Е.П.

Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия

kno@isc-ras.ru

Фотоэлектрохимическое преобразование энергии света в электрическую энергию можно осуществить при помощи фотоактивных веществ, в частности, полупроводниковых материалов, в том числе оксидов металлов. Среди полупроводниковых оксидных материалов, перспективных для использования в фотогальванических ячейках, наиболее перспективным и интенсивно изучаемым является диоксид титана. Применение TiO₂-электродов различных типов (моноцисталлических, поликристаллических, тонкопленочных) в фотопреобразующих устройствах обусловлено его высокой каталитической активностью в отношении электрохимических реакций и высокой устойчивостью к фотокоррозии в водных растворах электролитов.

Работа является продолжением исследований фотоэлектрохимической активности тонких оксидных пленок (ОП) на титане, полученных термическим и электрохимическим окислением, а также методом анодного электролитного нагрева [E.P. Grishina, N.O.Kudryakova, P.A.Rumyantsev, A.V. Zhirov, Y.P. Gladiv, P.N. Belkin. Photoelectrochemical Properties of Oxide Films Formed by Anode Plasma Electrolytic Oxidation on Titanium in Water Solutions. / Surface engineering and applied electrochemistry 2013, Vol. 49, No. 1, pp. 83–90]. Так ранее были измерены величины фото ЭДС и плотности фототока j_{ph} , рассчитаны значения IPCE и K^{el}_{st} (эффективность преобразования энергии падающего фотона в ток и коэффициент накопления энергии соответственно) при освещении смешанным светом (лампа высокого давления HWL (MBFT) 160 W) и УФ светом при $\lambda = 254$ и 366 нм (Benda UV-Handlampe NU-6 W).

В данной работе методом электрохимической импедансной спектроскопии изучено электрохимическое поведение Ti|TiO₂-электрода в аналогичных условиях. Объекты исследования: титан марки ВТ1-0 с естественной и термической ОП, а также анодной оксидной пленкой, сформированной при напряжении 30 В в течение 10 минут в борнокислом/фосфорнокислом электролитах. Измерение импеданса системы осуществлялось при потенциале разомкнутой цепи с помощью анализатора импеданса и амплитудно-фазовых характеристик Solartron SI 1260A, напряжение на ячейке 10 мВ, частотный диапазон измерений – $10^{-2} \div 10^5$ Hz.

Проведен анализ влияния освещения на сопротивление и емкость фотоактивных электродов. Установлено, что, независимо от способа получения пленки TiO₂, происходит увеличение емкости электрода, фотопотенциала и фототока при уменьшении λ .. Сделано предположение, что увеличение емкости Ti|TiO₂-электрода может быть связано с изменением величины диэлектрической проницаемости полупроводника и/или с десорбционными процессами на границе раздела фаз электрод/раствор вследствие разблагораживания потенциала электрода.

Исследования методом импедансометрии выполнены на оборудовании центра коллективного пользования "Верхневолжский региональный центр физико-химических исследований"

СТРУКТУРА И СТАБИЛЬНОСТЬ КРИСТАЛЛОГИДРАТОВ СОЛЕВЫХ ФОРМ ФТОРХИНОЛОНОВЫХ АНТИБИОТИКОВ

Воронин А.П., Суров А.О.

Институт химии растворов им. Г.А.Крестова Российской академии наук, Иваново, Россия

aos@isc-ras.ru

Фторхинолоны (ФХ) – класс антибиотиков широкого спектра действия, использующиеся повсеместно для лечения бактериальных инфекций. Чаще всего их назначение связано с

Секция 2

заболеваниями, вызванными микроорганизмами, устойчивыми к обычным антибиотикам. К сожалению, большинство ФХ обладает низкой водной растворимостью при значениях pH, близких к нейтральным, а также низкой проницаемостью через биологические мембранны, что относит их к соединениям IV класса Биофармацевтической классификационной системы [1]. Как правило, молекулы IV группы для выхода на рынок требуют существенного повышения растворимости, чтобы требуемая доза могла быть усвоена даже при низкой проницаемости. Атом азота пиперазинового кольца фторхинолонов склонен к протонированию, в связи с чем многие ФХ выпускаются в форме гидрохлорида. Однако использование хлорида имеет свои недостатки, так как растворимость препарата в желудке снижается вследствие эффекта общего иона. В связи с этим перспективными являются исследования по созданию солей фторхинолоновых антибиотиков с органическими кислотами.

Нами были получены многокомпонентные кристаллы трёх антибиотиков ФХ группы: норфлоксацина (NFX), ципрофлоксацина (CFX) [2] и левофлоксацина (LFX) с алифатическими α, ω -дикарбоновыми кислотами и ароматическими карбоновыми кислотами в качестве противоионов. Скрининг с использованием ДСК и порошковой дифрактографии показал возможность образования многокомпонентных кристаллов в 14 двойных системах. Для ряда солей были выращены монокристаллы из смеси метанол:вода и расшифрованы их кристаллические структуры. Соль CFX с малеиновой кислотой является безводной, в то время, как остальные структуры представляют собой кристаллогидраты с различным содержанием воды, что обусловлено полостями в их кристаллической структуре. Несмотря на сходство молекул CFX и NFX, их моногидратированные соли с фумаратом имеют различную упаковку, что предполагает возможное наличие более одной полиморфной модификации. Это предположение было подтверждено результатами порошковой дифрактографии образцов, полученных при различных условиях.

Термическая стабильность исследованных гидратов была исследована с применением ДСК и ТГ. Для солей CFX было обнаружено падение растворимости в кислой среде (pH 1.2) по сравнению с чистым соединением, однако растворимость в нейтральной среде оказалась сопоставима с коммерческой формой (гидрохлорид моногидрат).

Работа поддержана Грантом Российского научного фонда (заявка № 14-13-00640)

1. T. Takagi, C. Ramachandran, M. Bermejo, S. Yamashita, L. X. Yu, G. L. Amidon. *Molecular Pharmaceutics*, 2006, **3(6)**, 631–643.
2. A.O. Surov, A. N. Manin, A.P. Voronin, K. V. Drozd, A. A. Simagina, A. V. Churakov, G. L. Perlovich. *Eur.J.Pharm.Sci.*, 2015, **77**, 112-121.

2-(**п**-ТОЗИЛАМИНО)-4,5,6,7-ТЕТРАГИДРОБЕНЗО-3-ЗАМЕЩЕННЫЕ ТИОФЕНЫ - ПЕРСПЕКТИВНЫЕ РЕАГЕНТЫ ДЛЯ КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ

Манылова К.О., Чеканова Л.Г., Павлов П.Т.*

ФГБУН Институт технической химии УрО РАН, г. Пермь

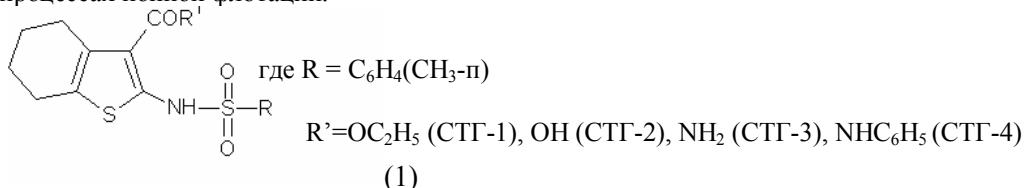
*Пермский государственный национальный исследовательский университет

Органические хелатообразующие реагенты находят широкое применение в промышленных процессах концентрирования и разделения ионов металлов (экстракция, ионная флотация, сорбция). С целью расширения ассортимента реагентов для этих целей, представляют интерес сульфонильные производные 3-замещенных-2-аминотиофенов (1) (СТГ).

Секция 2

Благодаря наличию электронодонорных атомов азота и кислорода, соединения способны образовывать внутрикомплексные соединения с цветными металлами (ЦМ). Возможно, также целенаправленно модифицировать их химическую структуру путем варьирования в широких пределах природы заместителей при сульфонильной группе, в 4 и 5 положениях тиофенового кольца и функционализации группы в 3 положении тиофенового кольца. Совокупность этих факторов позволит получить разнообразные по свойствам комплексные соединения и расширить область их практического применения.

Целью работы явилось изучение физико-химических и комплексообразующих свойств соединений ряда 2-(п-тозиламино)-4,5,6,7-тетрагидробензо-3-замещенных тиофенов (HL) общей формулы (1) с ионами цветных металлов, а также возможности их применения в процессах ионной флотации.



Установлено, что комплексообразование ионов Cu(II), Co(II), Ni(II), Cd(II), Zn(II) с реагентами в аммиачных средах происходит в области значений pH=7,5-9,5 при соотношении [M(II)]:[HL] = 1:2. Препартивно выделены и идентифицированы комплексы реагентов со всеми исследуемыми металлами.

Для оценки растворимости комплексов СТГ с цветными металлами (ЦМ) были рассчитаны значения их произведений растворимости (ПР). Из анализа ПР можно сделать несколько выводов: более прочные комплексы с СТГ (за исключением СТГ-2) образуют ионы Ni (II); низкая растворимость комплексов M(II) с СТГ-1 в воде позволяет рассматривать данный реагент в качестве потенциального собирателя для ионной флотации ЦМ. Гидрофильные группы в 3-ем положение тиофенового кольца СТГ-2, СТГ-3 и СТГ-4 не блокируются при комплексообразовании с ионами металлов, поэтому комплексы этих реагентов лучше растворимы в воде.

Исследована возможность использования СТГ-1 в качестве собирателя в процессах ионной флотации. Степень извлечения металлов при оптимальных условиях флотации: pH 6–8 для Cu(II), 7–9 для Co(II), Ni(II), Zn(II) и Cd(II); соотношении [M(II)]:[СТГ]=1:2, времени флотации 5 мин, составляет более 99%. Остаточные концентрации составили, мг/л: Cu(II) – 0,023, Co(II) – 0,05, Zn(II) – 0,01 и соответствуют нормам ПДК для водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования.

HETEROGENEOUS COMBUSTION SYNTHESIS OF ALUMINIUM SUBSTITUTED LANTHANUM FERRITES $\text{LaFe}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 1.0$)

Kuznetsov M.V.^{1*}, Morozov I.G.², Parkin I.P.³

¹All-Russian Research Institute on Problems of Civil Defense and Emergencies of Emergency Control Ministry of Russia (EMERCOM), Moscow, Russia

²Institute of Structural Macrokinetics and Materials Science, Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, Moscow region, Russia

³Materials Chemistry Research Centre, Department of Chemistry, University College London, London, UK maxim1968@mail.ru

Pure and aluminium substituted lanthanum ferrites $\text{LaFe}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ ($x = 0-1.0$) were synthesized in air by heterogeneous combustion (or self-propagating high-temperature synthesis (SHS)) using iron or aluminium as sources of fuel. Two series of samples were produced: I – heterogeneous combustion in the absence of an external magnetic field (zero field SHS); II – heterogeneous

Секция 2

combustion in a magnetic field of 0.27 T (applied field SHS); both series of samples were sintered at 1400° C for 65 h with intermediate grinding. Scanning electron microscopy, energy dispersive analysis of X-rays, X-ray powder diffraction and IR spectroscopy were carried out for both series of samples. XRD showed that for all the combustion products single phase orthorhombic ferrites were produced with a decrease in lattice parameters and unit cell volume with aluminium content (e.g. for series I: $x = 0$, $V = 242.4 \text{ \AA}^3$; $x = 1.0$, $V = 217.3 \text{ \AA}^3$) as well as with magnetic field (e.g. for series I: $x = 0.3$, $V = 233.8 \text{ \AA}^3$; for series II $x = 0.3$, $V = 232.8 \text{ \AA}^3$). ^{57}Fe Mössbauer indicated that at low Al concentrations ($x \leq 0.3$) more than 92-93% of Fe atoms experience a perturbative disruption to their interatomic exchange interactions, consistent with the random distribution of Al^{3+} ions on the B sublattice. From $x = 0.3$ Mössbauer spectra for both of the series showed the presence of a paramagnetic doublet together with a sextet, the percentage doublet component increased with x from 6.7% for $x = 0.3$ to the 28.3% for $x = 0.8$ (Fig.1). Room temperature magnetic measurements demonstrate weak ferromagnetism for all the iron-containing samples ($x = 0 \div 0.9$) with maximal magnetization in the range of 1.02-0.13 emu/g whereas LaAlO_3 samples exhibit paramagnetic behavior. FT-IR spectra for both series I and II samples show predominantly two broad bands at 450-460 and 550-670 cm^{-1} . Our experiments on weakly magnetic system $\text{LaFe}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x < 1.0$) have provided evidence that reorganisation of the green mixture along the field lines is one way in which the field acts. Reactions indicating that the magnetic field is important in determining the structural and magnetic characteristics of the product from the combustion reactions.

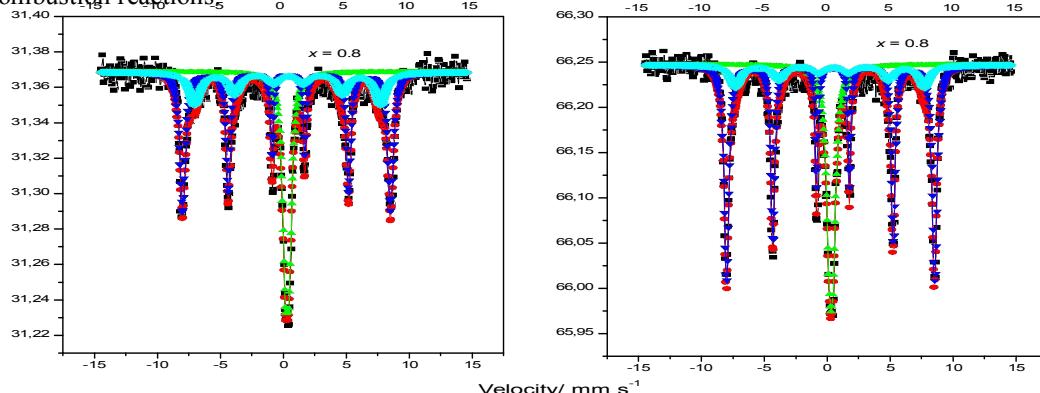
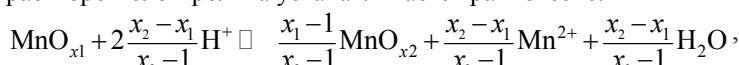


Figure 1. T_{ROOM} Mössbauer spectra for $\text{LaFe}_{0.2}\text{Al}_{0.8}\text{O}_3$ derived from SHS reaction in zero field (a) and in an external magnetic field of 0.27 T (b) after post-SHS sintering at 1400°C for 65 h.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ИЗМЕНЕНИЯ НЕСТЕХИОМЕТРИЧЕСКОГО СОСТАВА ОКСИДОВ МАРГАНЦА ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ С СЕРНОКИСЛЫМИ РАСТВОРАМИ

Годунов Е.Б., Горичев И.Г., Артамонова И.В., Чернышова Е.Н.
Московский государственный машиностроительный университет (МГАИИ),
Москва, Россия, gen225@mail.ru

Для проверки предположения, что оксиды марганца (MnO_x) могут непрерывно изменять свой состав ($x = \text{O/Mn}$) в кислых средах нами проведены кинетические исследования изменения состава порошкообразного оксида Mn_2O_3 [1] при взаимодействии с сернокислыми растворами разных концентраций. Установлено, что между твердой фазой и раствором электролита устанавливается равновесие:



Секция 2

где x_1 и x_2 — исходный и конечный состав оксида марганца.

Изменение состава оксида марганца связано с влиянием окислительно-восстановительного потенциала (E), который рассчитывается по уравнению:

$$E = -1.198 + 0.687 \cdot \frac{x^2 - 0.211 \cdot x}{x - 1} - \frac{x}{x - 1} \cdot 0.059 \cdot \text{pH} - \frac{0.0295}{x - 1} \cdot \lg[\text{Mn}^{2+}],$$

учитывающее зависимость E от pH и $\lg[\text{Mn}^{2+}]$.

Изменение состава оксида марганца связано с тем, что потенциал на границе оксид марганца / раствор электролита должен иметь минимальное значение [1, 2], поэтому решающую роль в изменении скорости растворения (W , мин^{-1}) оксидов марганца в сернокислых растворах играет величина электродного потенциала (E) на границе оксид марганца / раствор электролита, что следует из электрохимической модели:

$$W = W^0 \cdot [\text{H}^+]^n \cdot \exp \left[-\frac{(1-\beta) \cdot z \cdot F}{R \cdot T} E \right],$$

где W^0 — константа скорости реакции; n — порядок реакции; $[\text{H}^+]$ — концентрации ионов водорода в растворе, $\text{моль} \cdot \text{л}^{-1}$; β — коэффициент переноса; z — количество электронов, принимающих участие в реакции; F — постоянная Фарадея; R — универсальная газовая постоянная; T — температура, К.

Анализ уравнения показал, что скорость растворения W оксида марганца в сернокислых растворах зависит от концентрации ионов водорода, величины стационарного потенциала (E) и состава оксида марганца (причем влияние последнего более существенно).

Вывод: экспериментально доказано, что оксиды марганца разного состава меняют свой поверхностный состав.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 14-03-00265_a, 14-03-31347_мол_a.

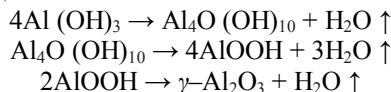
1. I.V.Artamonova, I.G.Gorichev, E.B.Godunov. *Engineering*, 2013. **5**. 714—719.
2. Е.Б.Годунов, И.В.Артамонова, Т.В.Мартынова, А.Н.Широкова. *Вестник ТвГУ. Серия «Химия»*, **3**. 89—94.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ИЗОКОНВЕРСИОННЫХ МЕТОДОВ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ НЕИЗОТЕРМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ ДЕГИДРАТАЦИИ ГИББСИТА В СМЕСИ С ОКСИДОМ ЦИНКА

Петухова Н.В., Кульпина Ю.Н.

Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия
e-mail: ya.nina.18@yandex.ru

Кинетика неизотермической дегидратации гиббсита в смеси с оксидом цинка была исследована с использованием TG-DSC методов в атмосфере воздуха. Значения энергии активации были оценены с использованием Фридман анализа и Flynn-Wall-Ozawa анализа. Гиббсит ($\text{Al}(\text{OH})_3$, или $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) нашел широкое применение для приготовления катализаторов и сорбентов в композиции с другими веществами, в частности, с оксидом цинка. По этой причине его физические и химические свойства изучаются достаточно интенсивно. Известно, что при нагревании гиббсит разлагается в 3 стадии, которые могут быть представлены следующей схемой:



Первый эндо эффект ассоциируется с удалением адсорбированной на поверхности частиц слабосвязанной воды. Второй эффект в диапазоне 205–335 °C соответствует дегидратации гиббсита до бемита. Он имеет пред-эффект, который приписывается удалению 0.5

Секция 2

молекулы воды в пересчете на Al_2O_3 . Затем удаляется 1.5 молекулы воды в пересчете на Al_2O_3 , что сопровождается сильным поглощением тепла. Эндо эффект в диапазоне 335–650 °C соответствует дегидратации бемита до оксида алюминия.

Было установлено, что при степени превращения менее 0.2–0.3 удаляется 0.5 молекулы воды, энергия активации составляет 150–170 кДж/моль, а процесс протекает в кинетическом режиме. Дальнейшая дегидратация (удаление 1.5 молекулы воды) сопровождается плавным уменьшением энергии активации до 100–110 кДж/моль.

Также установлено, что после со-измельчения смеси $\text{Al}(\text{OH})_3$ и ZnO стадия удаления 1.5 молекул воды характеризуется скачкообразным уменьшением энергии активации с 150–170 до 100–130 кДж/моль, а на финальной стадии дегидратации ($x > 0.8$) значения E снижаются до 40–50 кДж/моль. Это свидетельствует о переходе процесса дегидратации из кинетического режима в диффузионный.

Наблюдаемые явления были объяснены увеличением избыточной энергии частиц гиббсита, которая аккумулируется в виде дефектов кристаллической решетки гиббсита в течение со-измельчения, что подтверждается данными рентгеновской дифракции, электронной микроскопии и ИК спектроскопии.

АПРИОРНЫЙ РАСЧЕТ ХАРАКТЕРИСТИК ПРОТОЛИТИЧЕСКИХ РАВНОВЕСИЙ АМИНОПРОПИЛСИЛИКАГЕЛЕЙ

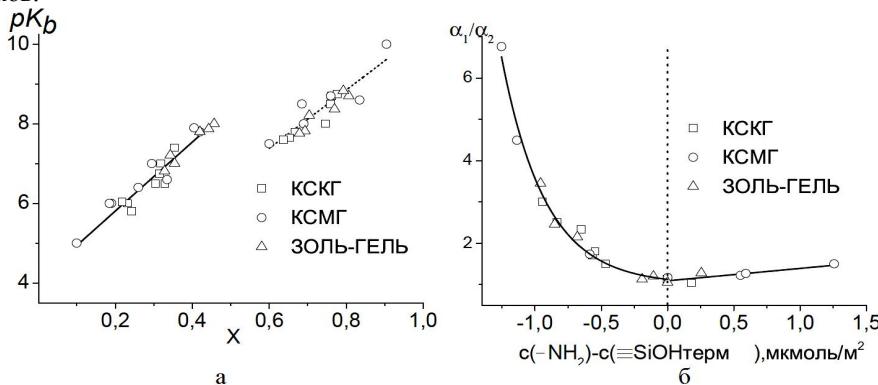
Шаров А.В., Морозова Т.В., Ковяткин Я.В.

ФГБОУ ВПО «Курганский государственный университет», Курган, Россия

sharow84@gmail.com

Как известно, кислотно-основные свойства привитого на силикагель пропиламина обуславливаются такими факторами, как островковая топография аминогрупп и латеральные взаимодействия с остаточными силанольными гидроксилами [1,2]. Такой объект удобен для формулирования основных принципов расчета исправленных коэффициентов равновесий модифицированных силикагелей на основе данных о силанольном покрове чистых силикагелей. Ниже показаны корреляции количества силанольных групп чистых силикагелей с величинами исправленных коэффициентов основности и долями разных по силе групп аминосиликагелей. Методом рК-спектроскопии подтверждено наличие двух типов аминогрупп. Более основные группы находятся внутри островков, менее основные – снаружи. Методом золотого сечения определили долю площади поверхности, занимаемой островками. Она равна $0,49 \pm 0,08$ для каждого типа исследуемых силикагелей. Отсюда мольная доля силанольных групп внутри и снаружи островков определяется по уравнениям:

На рис. 1а показан графический вид зависимостей исправленных коэффициентов основности аминогрупп от мольных долей силанольных групп внутри и снаружи островков.



Секция 2

Рис.1 Влияние силанольного покрова на протолитические свойства привитого пропиламина

Из рисунка 1а видно, что точки для силикагелей с разными характеристиками лежат на одной линии. Уравнения данных прямых представлены ниже:

$$p\tilde{K}_{b1} = 4,7x_1 + 3,15; \quad p\tilde{K}_{b2} = 6,9x_2 + 3,3$$

Для определения долей разных по основности групп использовали кривую на рис. 1б.

Указанные уравнения и кривые можно использовать для априорного расчета исправленных коэффициентов основности привитого пропиламина. При этом нужно знать только концентрацию силанольных групп и площадь поверхности не модифицированного силикагеля.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант 14-43-00017 p_урал_a

1. Ю.В. Холин [и др.] Укр. хим. Журнал, 1993, Т. 59, №9, 970 – 976.
2. Ю.Н. Больбух *Наноструктурное материаловедение*, 2011, №2, 44 – 62.

ФОНОВЫЙ УЛЬТРАЗВУК ПРИ ГАЛЬВАНИЧЕСКОМ ЦИНКОВАНИИ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ИЗДЕЛИЙ

Зарембо Д.В., Бахвалова Е.В.

Санкт-Петербургский государственный технологический институт
(технический университет), Санкт-Петербург, Россия
ndz@list.ru

Среди промышленных методов защиты металлических изделий от коррозии следует выделить катодные покрытия, защитные свойства которых состоят не только в механической изоляции металла от коррозионной среды, но и в анодной поляризации защищаемого металла. Из таких покрытий наибольшее распространение получили цинковые. Гальваническое цинкование осуществляется за счет анодного растворения цинковых электродов и/или объемного восстановления цинка из раствора его соли в результате пропускания через электролит электрического тока с последующим осаждением-криSTALLИЗацией цинка на поверхности изделия. В данном сообщении приводятся экспериментальные результаты по изучению влияния фонового ультразвука на электрокристаллизацию цинка на стали из цинкатных растворов.

В работе представлены результаты влияния фонового ультразвука на параметры цинковых покрытий, полученных как в лабораторных условиях, так и на промышленной гальванической линии. В качестве образцов использовали тестовые пластины и сетки из стали. Покрытия анализировали с помощью магнитоиндукционного толщинометра Elcometer 465, растрового электронного микроскопа JSM-35CF (JEOL), рентгеновского микроанализатора (РФМА) энергодисперсионного типа Link860 (Link).

Установлено, что при проведении электролиза в лабораторных условиях под действием ультразвука с частотой 500 кГц толщина цинкового слоя на пластинках увеличилась на 20 %. На гальванической линии толщина покрытия на пластинах возросла на 15 % при 200 кГц. В обоих случаях зависимости толщины цинкового слоя от регулятивной частоты имеют экстремум.

В случае стержней-прутков, а в технологии их цинкования анодная система в ванне совершенно другая, исследовали толщину, состав и морфологию покрытия. Под действием ультразвука образуются более толстые цинковые слои, при частоте 1000 кГц толщина возрастает почти в два раза. В штатных условиях формирования, согласно рентгенофлуоресцентному анализу, покрытие состоит не только из металлического цинка, но и содержит примеси ZnO, Fe, S. Цинковый слой является неоднородным, наблюдаются поры, трещины, некоторые из которых сквозные. Покрытия, полученные под действием

Секция 2

слабого ультразвука, также имеют дефекты, но при некоторых регулятивных частотах можно добиться однородного по структуре слоя без сквозных трещин.

Фоновый ультразвук влияет на электрохимический процесс формирования цинкового покрытия. Варьируя частоту ультразвуковых волн, можно увеличивать толщину слоя, изменять его морфологию и структуру.

Предлагается непротиворечивая модель электропереноса в цинкатных растворах, не предполагающая процесс самопроизвольной диссоциации [1].

1. Я.В. Зарембо, Д.В. Зарембо. *Известия СПбГТИ(ТУ)*, 2015, **29(55)**, 8-12.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СЕКУЩЕГО ТРЕУГОЛЬНИКА $\text{NaF-KI-K}_2\text{MoO}_4$ ЧЕТЫРЕХКОМПОНЕНТНОЙ ВЗАИМНОЙ СИСТЕМЫ Na,K||F,I,MoO_4

Терентьева Е. В., Дворянова Е.М.

Самарский государственный технический университет, Самара, Россия

here.and.now-1@yandex.ru

Многокомпонентные взаимные системы вызывают значительный интерес, обладая насыщенным химизмом, возможностями определения условий синтеза новых соединений с заданным комплексом свойств. Для определения термических и термодинамических характеристик смесей нонвариантного состава применяются Т-х диаграммы соответствующих систем [1].

Проведено теоретическое изучение четырехкомпонентной взаимной системы Na,K||F,I,MoO_4 . Для экспериментального исследования были выбраны два секущих треугольника: $\text{NaF-Na}_2\text{MoO}_4\text{-KI}$ и $\text{NaF-KI-K}_2\text{MoO}_4$. Исследования проводили с использованием метода дифференциального термического анализа (ДТА) на установке стандартного исполнения [2, 3, 4]. Точность измерения температур составляла $\pm 2,5^\circ\text{C}$ при точности взвешивания составов 0,5 % на аналитических весах VIBRA НТ. Индифферентным веществом служил свежепрокаленный оксид алюминия квалификации "чда". Масса навесок исходной смеси составляла 0,3 г. Составы выражены в экв. %.

Для подтверждения результатов разбиения четырехкомпонентной взаимной системы Na,K||F,I,MoO_4 необходимо экспериментально исследовать стабильные элементы древа фаз. При этом число кристаллизующихся фаз должно быть равно мерности симплекса. В работе исследованы квазитройные системы $\text{NaF-Na}_2\text{MoO}_4\text{-KI}$ и $\text{NaF-KI-K}_2\text{MoO}_4$. Планирование эксперимента в системе проведено в соответствии с правилами проекционно-термографического метода (ПТГМ) [5]. Для исследования был выбран полтермический разрез CD, находящийся в поле кристаллизации фторида натрия: С [NaF-40%, KI-60%]; D [NaF-40%, K_2MoO_4 -60%].

В результате исследования разреза CD определено направление на эвтектику. Дальнейшее исследование нонвариантного разреза, выходящего из вершины NaF и проходящего через направление, выявило эвтектическую точку тройной системы, температура плавления $E_1 545^\circ$, содержание компонентов: NaF-9,0%, KI-45,5%, K_2MoO_4 -45,5%.

1. Коровин Н.В. Электрохимическая энергетика. – М.: Энергоатомиздат. 1991. 264 с.
2. Уэндландт У. Термические методы анализа // М.: Мир, 1978. – 528 с.
3. Егунов В.П. Введение в термический анализ. Самара, 1996. – 270 с.
4. Берг Л.Г. Введение в термографию. М.: Наука, 1969. – 395 с.
5. Трунин А.С., Космынин А.С. Проекционно-термографический метод исследования гетерогенных равновесий в конденсированных многокомпонентных системах. Куйбышев, 1977. - 68 с. Деп. в ВИНИТИ 12.04.77 г. № 1372-77.

ЛИТИРОВАНИЕ ОКСИДНОЙ ЛИТИЙ-МАРГАНЦЕВОЙ ШПИНЕЛИ

Бузанов Г.А., Нипан Г.Д., Жижин К.Ю., Кузнецов Н.Т.

Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия.

g_buzanov@yandex.ru

Стабильные кристаллические фазы частного треугольника $\text{Li}_2\text{O}-\text{MnO}_2-\text{MnO}$ тройной системы $\text{Li}-\text{Mn}-\text{O}$ со структурой шпинели представляют интерес ввиду возможности их применения в качестве электрохимически активных компонентов катодов в компактных вторичных литий-ионных источниках тока.

Особый интерес в этом отношении представляют сверхстехиометрические (литированные) шпинели состава $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_{4\pm\delta}$, методы синтеза которых включают обработку исходной стехиометрической шпинели LiMn_2O_4 литирующими агентами с последующей обработкой для интеркалирования лития в готовую структуру шпинели [1-3]. Получение чистых образцов с заданным составом и воспроизводимыми физико-химическими свойствами по этим методам невозможно.

Нами предложено применение гидрида лития в качестве литирующего агента. В данном способе однородную механическую смесь гидрида лития с заданным соотношением Li/Mn подвергают отжигу в среде аргона при $523\div 573$ К ($1\div 2$ ч) с последующим отжигом на воздухе при тех же температурах ($0,2\div 1$ ч) в проточной кварцевой трубке-реакторе. По предложенному способу возможно получение шпинельных фаз $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_{4+\delta}$ с точно заданным составом с x , равным $0,1\div 1,25$, [1-3]. Дифрактограммы полученных образцов приведены на рис. В качестве побочных продуктов при литировании по такому способу образуется лишь вода, которая легко удаляется и не загрязняет конечную шпинель. При превышении указанного диапазона x или температуры отжига, образуется смесь фаз тетрагональной и моноклинной модификаций LiMnO_2 (рис.).

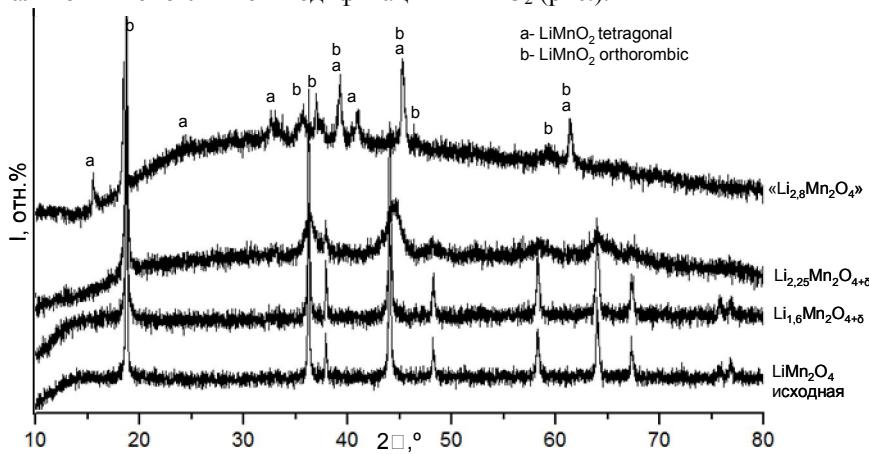


Рис. Дифрактограммы образцов $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_4$. Bruker D8 Advance, CuK_α

1. Патент РФ 2165390; 2. Патент ЕС 0569521; 3. Патент РФ 2152355

ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ СПЛОШНЫХ СЛОЕВ Re И Ir ИЗ РАСПЛАВОВ ХЛОРИДОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

Исаков А.В., Никитина А.О., Зайков Ю.П.

Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

Isakov@ihte.uran.ru

Разработка и освоение новых более эффективных процессов и устройств, эксплуатирующихся в условиях высоких температур, значительных механических нагрузок

Секция 2

в окислительной среде требует создания новых функциональных материалов. Основными требованиями к таким материалам являются высокая прочность и стойкость к окислению. Перспективными материалами для работы в таких условиях являются рений-иридиевые композиты. Металлы имеют близкие по значению коэффициенты линейного температурного расширения, при этом иридиев обладает высокой химической стойкостью к окислению вплоть до 2200 °C, а рений способен выдерживать значительные нагрузки. Данные материалы плохо поддаются традиционным видам механической обработки. При этом материал важно получать с заданной структурой и определенным химическим составом. Можно получать данные материалы физическими методами, однако при нанесении каждого последующего слоя заготовка разогревается, создавая на границе раздела фаз неконтролируемый диффузионный слой переменного состава.

Электролиз расплавов солей является перспективным способом создания биметаллических материалов с контролируемой структурой, при этом не требующим больших затрат на подготовку сырья и материалов. Целью данной работы был выбор условий, способных обеспечить последовательное осаждение слоев Ir и Re без образования промежуточных слоев, исследование фазового и химического состава поперечного сечения полученных осадков.

На основании термодинамических расчетов установлено, что протекание обменной реакции между Ir и Re в расплавах хлоридов щелочных металлов с существенной скоростью возможно при температурах более 600 °C. С учетом этого были выбраны условия и проведено последовательное электрохимическое осаждение на углеродной подложке прямоугольного и круглого сечения из расплавов KCl-NaCl-K₂ReCl₆ (при 800 °C) и NaCl-KCl-CsCl-IrCl₃ (при 580 °C). Методом рентгенофазового анализа показано, что полученные покрытия состояли из двух фаз рения и иридия, при этом чистота полученных слоев составляла для Ir - 99,98 мас. %, а для Re - 99,97 мас. %.

Исследовано поперечное сечение полученных осадков. Микрорентгеноспектральным методом исследована граница фаз рения и иридия, зарегистрирована карта распределения элементов по сечению образца. Установлено что полученные слои имели сплошную беспористую структуру. На границах раздела фаз положка-металл-металл отсутствовали дефекты покрытия. Измерена микротвердость полученных слоев, она составляет для Re - 382 HV, для Ir - 320 HV.

На карте распределения элементов показано, что при последовательном осаждении в выбранных условиях процесс протекает без образования промежуточного интерметаллического слоя, что подтверждает результаты расчетов.

Исследование выполнено при финансовой поддержке проекта Программы УрО РАН 2015–2017 гг. «Материалы и технологии для атомной, альтернативной и возобновляемой энергетики» (Проект № 15-20-3-20).

КИНЕТИКА ГИДРОГЕНИЗАЦИИ СМЕСИ НИТРОБЕНЗОЛА И АЗОКСИБЕНЗОЛА НА СКЕЛЕТНОМ НИКЕЛЕ В ВОДНОМ РАСТВОРЕ 2-ПРОПАНОЛА

Родионова В.И., Латыпова А.Р.

*Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия
НИИ термодинамики и кинетики химических реакций
arl@isuct.ru*

Известно, что гидрогенизация нитробензола (НБ) на скелетном никеле протекает по многомаршрутной схеме с образованием целого ряда побочных и промежуточных соединений, одним из которых является азоксибензол (АЗОБ) [1-3]. При гидрогенизации

Секция 2

нитробензола концентрация азоксибензола может быть достаточно высокой, а принимая во внимание высокую реакционную способность последнего по сравнению с другими промежуточными продуктами восстановления нитрогруппы, это может стать определяющим в селективности реакции по отношению к амину [4-6].

Цель работы – изучение кинетики гидрогенизации смеси нитробензола (НБ) и азоксибензола (АЗОБ) на скелетном никелевом катализаторе в водном растворе 2-пропанола азеотропного состава и проведение сравнительного анализа адсорбционной и реакционной способности данных соединений.

В качестве катализатора в работе использовали скелетный никель, который получали обработкой никель–алюминиевого сплава состава $\text{Ni} : \text{Al} : \text{Fe} = 47,5 : 50,2 : 0,3$ масс. % со средними радиусами частиц $4,5 \div 4,8$ мкм водным раствором гидроксида натрия известным методом [9]. Активный катализатор имел удельную поверхность и пористость, равные соответственно $90 \pm 2 \text{ м}^2/\text{г}$ и $0,5 \pm 0,06 \text{ см}^3/\text{см}^3$ Ni [9].

В качестве растворителя использовали водный раствор 2-пропанола азеотропного состава ($x_2=0.68$ м.д.), количество катализатора составляло 0.500 ± 0.005 г, количества НБ и АЗОБ соответствовали 1.34 ± 0.02 и 0.60 ± 0.01 ммоль в реакторе.

Исследования кинетических закономерностей реакций гидрогенизации на скелетном никеле проводили статическим методом в закрытом реакторе с интенсивным перемешиванием жидкой фазы при атмосферном давлении водорода и 295 ± 1 К.

Согласно полученным кривым поглощения водорода, начальная скорость восстановления смеси в пределах погрешности определения соответствует скорости поглощения водорода при гидрогенизации НБ. Скорость поглощения водорода быстро снижается и при степенях превращения НБ менее 0,8, становится равной начальной скорости восстановления АЗОБ. Таким образом, можно констатировать, что при восстановлении смеси НБ и АЗОБ данные соединения восстанавливаются последовательно. Это также указывает на то, что адсорбционная способность НБ выше, чем у АЗОБ. По завершении процесса реальное количество поглощенного в реакции водорода, даже несколько больше необходимого на превращение НБ и АЗОБ до анилина. Некоторое "перепоглощение" водорода по сравнению со стехиометрией обусловлено насыщением поверхности катализатора за счет снятия его в начальной фазе реакции, не исключен также процесс восстановления частично окисленной поверхности катализатора. Характерно, что при высоких степенях конверсии АЗОБ для полученных кинетических кривых наблюдается заметное снижение количества анилина (A). Логично предполагать, что по завершении реакции наблюдается активная адсорбция образующегося продукта реакции – анилина.

СИСТЕМА ДЛЯ ЖЁСТКОГО ПЕНОПОЛИУРЕТАНА, МОДИФИЦИРОВАННАЯ ТЕТРАЭТОКСИСИЛАНОМ С ПОВЫШЕННЫМИ ПРОЧНОСТНЫМИ СВОЙСТВАМИ

Криушенко С.С.¹, Чухланов В.Ю.²

¹ ООО «НПП «Макромер», г. Владимир, Россия

² ФГБОУ ВПО «Владимирский государственный университет им. А.Г. и Н.Г. Столетовых»
г. Владимир, Россия

Sergey.kriushenko@yandex.ru

Бурное развитие промышленного производства полимерных материалов решает проблему рационального использования природных ресурсов. Среди производства полимерных материалов особое место занимает производство полиуретанов, что обусловлено их универсальными свойствами, простотой модификации, что позволяет использовать их в различных сферах. Возможности получения такого разнообразия изделий заложены в особенностях химического строения полиуретанов [1].

Секция 2

Авторами было исследовано влияние алcoxисиланов на свойства пенополиуретанов (ППУ). Из ранее полученных данных [2-4] видно, что наибольший интерес представляет тетраэтоксисилан (ТЭОС) как промышленно производимый продукт, оказывающий положительное влияние на свойства ППУ [5]. Установлено, что ТЭОС легко совмещается с ПИЦ (время жизни такой композиции в закрытой ёмкости превышает 1 год), и может использоваться в качестве гибридного связующего (ГС) [6]. Исследовано его применимость для систем жёсткого ППУ. Было исследовано влияние ТЭОС на прочностные характеристики системы ППУ с ГЧ=300, плотность 58-60 кг/м³.

Для создания ГС ТЭОС вводили в ПИЦ в соотношениях компонентов между собой: 80/20, 75/25, 70/30, 65/25. Время жизни такой композиции можно регулировать катализаторами для пенообразования, обычно применяемыми в промышленности для ППУ-систем. Полученное ГС можно использовать для различного типа наполнителей как самостоятельный продукт и вводить вместе с наполнителями в состав ППУ. В состав ППУ вводили от 5 до 20% ГС, заменяя часть полизифиров (с сохранением ИИ). В таком случае можно добиться увеличения прочности материала при сжатии, при сохранении плотности ППУ. Наиболее предпочтительными является соотношение ПИЦ/ТЭОС 80/20 и ввод его в ППУ в количестве от 5 до 20%. При этом получаем экономическую выгоду от меньшего расхода компонента А. В готовом продукте остаточных изоцианатных групп методом ИК-спектроскопии не выявлено.

1. Дж.Х. Саундерс, К.К. Фриш Химия полиуретанов (перевод с английского) – М.: Химия, 1968. – 470 с.
2. С.С. Криушенко, В.Ю. Чухланов «Изучение влияния тетраэтоксисилана на эластичные пенополиуретаны» РУСНАУКА МНПК Naukowa przestrzen Europy - 2013" Volume 30. Przemysl. Nauka i studia. С. 48-50
3. С.С. Криушенко «Изучение влияния некоторых алcoxисиланов на эластичные пенополиуретаны» РУСНАУКА IX МНПК «Актуальные научные достижения! 2013 Прага. Чехия. с. 79-82.
4. С.С. Криушенко, В.Ю. Чухланов «Связующие на основе алcoxисиланов и жидкого стекла» НК «Крестовские чтения» г. Иваново. Октябрь 2013. Электр. сб. с. 115-116
5. В.Ю. Чухланов/Полимер-полиольные эластичные пенополиуретаны, модифицированные тетраэтоксисиланом / В.Ю. Чухланов, С.С. Криушенко, Н.В. Чухланова // Известия ВолгГТУ. Волгоград – 2014. - № 7 (134). – с. 106-114 (Сер.: «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов»; выпуск 12)
6. S. Wang, Z. Ahmad, J.E. Mark / Polyimide-silica hybrid materials modified by incorporation of organically substituted alkoxysilane // Chem. Mater., V.6, 1994, P. 943-946.

ПОВЕРХНОСТНАЯ ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИЯ НЕТКАНОГО ПОЛИПРОПИЛЕНА BODIPY

Кузьмин И.А., Румянцев Е.В., Вашурина А.С.

Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия
wonderful_37@list.ru

Сочетание свойств органических полимеров и малых фото-, био- и катализитически активных органических соединений позволяет получать материалы, обладающие уникальными свойствами. Гибридные материалы на основе полипропилена занимают важное место среди синтетических текстильных волокон. Полипропилен отличается хорошими для технологических циклов физико-механическими характеристиками и высокой химической стойкостью, что позволяет использовать его при различных внешних условиях. Одновременно с этим бор-фторидные комплексы замещенных дипирринов различной структуры (Bodipy) показывают интересные спектральные, фотофизические, фотохимические и фотокатализитические свойства, что открывает широкие возможности

Секция 2

создания материалов на их основе для различных практических применений. В течение последнего десятилетия люминофоры на основе Bodipy стали общепризнанными лидерами как эффективные активные среды перестраиваемых лазеров на зелено-оранжевую область спектра, маркеры биомолекул, фотосенсибилизаторы и др.

В данной работе путем многостадийной последовательной иммобилизации (см. схему) на поверхность нетканого полипропиленового материала типа Спанбонд (средняя молекулярная масса 24 000, плотность 400 г/см², толщина 4 мм) наносился 1,3,5,7-тетраметил-2,6-диэтил-8-(3,5-диметилфенил)-4-дифтор-бора-3a,4a-диазаиндацен.

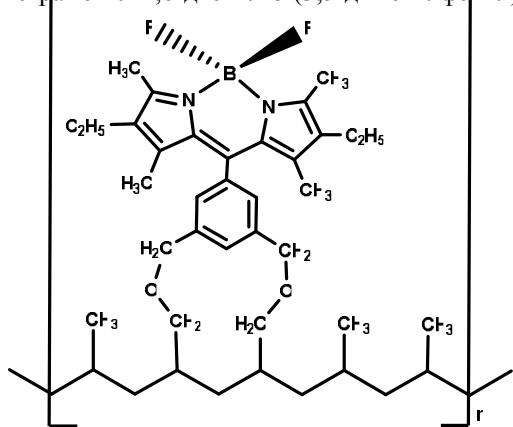


Схема иммобилизации BODIPY

С целью создания активных, реакционноспособных групп поверхность полимера предварительно обрабатывали в плазменно-растворимых системах с разрядом, возбуждаемым над поверхностью раствора (тлеющий). При воздействии газового разряда на полимерный материал происходит окисление его поверхности и появление на ней кислородсодержащих функциональных групп, что, по сути, можно представить как стадию инициирования процессов радикальной прививочной сополимеризации на поверхности материала с включением новой компоненты. Данные ЭСП и ИК-спектроскопии показали, что по данному методу происходит поверхностная иммобилизация BODIPY. В дальнейшем для

полученных материалов исследованы фотохимические свойства и фотокаталитическая активность. Полученные данные представлены в докладе.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 15-33-20002 мол_а_вед.

ИССЛЕДОВАНИЕ СТАДИЙ СИНТЕЗА НИЗКОМОДУЛЬНЫХ ЦЕОЛИТОВ LTA С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ УЛЬТРАЗВУКОВОЙ ОБРАБОТКИ

Кульпина Ю.Н., Петухова Н.В.

Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия
Ulicka9319@gmail.com

Цеолиты являются уникальным классом соединений особенности, структуры которых является основным фактором, определяющим их свойства. Благодаря этому данный тип соединений нашел широкое применение в различных отраслях промышленности. Получение цеолитов LTA: термообработка алюмосиликатного сырья, смешение с натрий содержащими соединениями, грануляция, сушка с дальнейшей гидротермальной кристаллизацией, промывка

В настоящей работе мы использовали ультразвуковую обработку суспензий метакаолина и NaOH, а также метакаолина, NaOH и Al₂O₃. Показано, что на стадии ультразвуковой обработки смеси метакаолина, NaOH и Al₂O₃ образуется алюминат натрия кубической сингонии Na₂Al₂O₄ с параметром $a=12,7$ Å, который близок к параметру кристаллической решетки LTA, который составляет 12,3 Å. В присутствие этого алюмината обеспечивает образование каркаса LTA цеолита уже на стадии технической обработки. Дальнейшая гидротермальная кристаллизация позволяет синтезировать практически чистую фазу LTA цеолита.

Установлено, что после ультразвуковой обработки суспензии метакаолина и NaOH образуются алюмосиликаты натрия кубической сингонии. Последующая термическая обработка не дает сколь-нибудь существенных изменений. Дальнейший ход синтеза

Секция 2

определяется концентрацией щелочи на стадии гидротермальной кристаллизации, а именно, при концентрации NaOH 2 моль/л образуется LTA цеолит; при концентрации NaOH 6 моль/л – SOD.

Таким образом, использование в качестве сырья смеси, содержащей избыток Al_2O_3 по отношению к стехиометрии реакции синтеза цеолита, позволяет получить более чистую фазу LTA. Установлено, что для синтеза LTA цеолитов необходимо присутствие алюминатов натрия кубической или тетрагональной сингоний, параметры решетки которых близки к параметрам решетки цеолита. Эти алюминаты выступают в роли пространственного управляющего агента. Алюминаты натрия других сингоний с иными параметрами кристаллической решетки ведут к образованию содалита.

Руководитель: д. т. н., профессор каф. ТНВ Прокофьев В.Ю.

СОЛЬВАТИРОВАННАЯ И НЕСОЛЬВАТИРОВАННАЯ ФОРМЫ СОКРИСТАЛЛА ПАРА-АМИНОСАЛИЦИЛОВОЙ КИСЛОТЫ С КОФЕИНОМ: ПОЛУЧЕНИЕ, СТАБИЛЬНОСТЬ, СВОЙСТВА

Дрозд К.В., Манин А.Н.

Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия

ksdrozd@yandex.ru

Данная работа является продолжением исследований, ориентированных на изучение особенностей сокристаллизации *пара*-аминосалициловой кислоты (активный фармацевтический ингредиент) – противотуберкулезный препарат второго ряда. Сокристаллы представляют собой супрамолекулярные комплексы двух и более компонентов в твердой фазе, которые дают возможность изменять ряд важных физико-химических свойств: скорость растворения и растворимость лекарственного вещества, стабильность без ущерба для структурной целостности активного фармацевтического ингредиента [1]. В результате экспериментального скрининга двухкомпонентных систем был обнаружен новый сокристалл *пара*-аминосалициловой кислоты с кофеином в соотношении 1:1. Основными методами получения данного сокристалла служили перемол с добавлением растворителя и медленная кристаллизация из раствора. В работе для анализа полученных образцов сокристалла были использованы следующие методики: дифференциальная сканирующая калориметрия, термогравиметрический анализ, рентгеноструктурный анализ поликристаллов и монокристаллов, высокоэффективная жидкостная хроматография.

Первоначально нами было изучено влияние растворителя на сокристаллизацию *пара*-аминосалициловой кислоты с кофеином. Для исследования были выбраны следующие растворители: ацетон, этилацетат, метанол, хлороформ, этанол и диметилсульфоксид. В результате нами был получен метанольный сольват сокристалла [*пара*-аминосалициловая кислота+кофеин] (1:1). Следующий этап нашей работы заключался в исследовании стабильности полученного кристаллосольвата. В итоге было выявлено, что сольват является не стабильным, который за несколько дней переходит в стабильную несольватированную форму сокристалла. Кроме того для обеих форм сокристалла были определены кинетические характеристики растворимости. Помимо повышения растворимости *пара*-аминосалициловой кислоты в сокристалле, было доказано, что сокристаллизация кислоты с кофеином способствует ее стабилизации и предотвращает необратимый процесс декарбоксилиации активного фармацевтического ингредиента с образованием 3-аминофенола, который является токсичным для человеческого организма.

Работа выполнена при поддержке РНФ № 14-13-00640. Благодарим «Верхневолжский региональный центр физико-химических исследований» за помощь в проведении рентгеноструктурных и ТГ экспериментов.

1. A.N. Manin, A.P. Voronin, A.V. Shishkina, M. V. Vener, A. V. Churakov, G.L. Perlovich. *J. Phys. Chem.*, 2015, **119** (33), 10466-10477.

Секция 2

ИЗУЧЕНИЕ КОЛЛОИДНО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ВОДНЫХ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ ЛАКА КЧ-0125

Морохина А.К., Беспалова Г.Н., Ларин А.Н., Агеева Т.А., Моисеева К.Е.

*Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия
kraska@isuct.ru*

Известно, что покрытия, получаемые электроосаждением из большинства водоразбавляемых лакокрасочных материалов, отверждаются при высоких температурах (180 °С и выше). Кроме того ассортимент таких материалов, их цветовая гамма крайне скудны.

Целью данного исследования является снижение энергоемкости производства покрытий, улучшение их физико-механических и коллоидно-химических показателей, а также расширение цветовой гаммы лакокрасочных материалов для электроосаждения.

Одним из малозатратных путей целенаправленного изменения коллоидно-химических свойств водоразбавляемых материалов и покрытий на их основе является модификация пленкообразующей основы различными нерастворимыми в воде соединениями. В качестве модификатора в данном исследовании использовался феофорбид меди.

Сравнительные спектры поглощения и отражения модифицированного и немодифицированного составов показали наличие в модифицированной композиции характерных пиков, подтверждающих вхождение модификатора в состав коллоидной частицы пленкообразователя.

Вискозиметрические исследования разбавленных водных растворов немодифицированной и модифицированной композиций показали, что введение модификаторов не изменяет аномального вида концентрационной зависимости приведённой вязкости $\eta_{sp}/C = f(C)$, характерного для водных растворов полиэлектролитов.

Одним из важных показателей устойчивости коллоидных систем и их электрофоретической подвижности является величина ζ -потенциала.

При разбавлении раствора полимера происходит перестройка его мицеллы, вследствие чего диффузный слой расширяется. Это способствует переходу из адсорбционного слоя в диффузный всё большего числа противоионов, концентрация их в дисперсионной среде увеличивается, что обуславливает возрастание величины pH и ζ -потенциала. Полученная зависимость изменения ζ -потенциала от концентрации раствора является типичной для коллоидных систем.

Для определения технологических режимов области доброкачественных покрытий нами была изучена зависимость удельной массы покрытий от времени электроосаждения. Как показали результаты исследования, хороший внешний вид наблюдался у покрытий, полученных при напряжении 60 В и времени окрашивания 60...90 секунд.

Сравнительная оценка степени отверждения покрытий проводилась по содержанию гель-фракции. Было установлено, что снижение температуры отверждения модифицированных покрытий до 160 °С против стандартных 180 °С не уменьшает содержание гель-фракции в отверженных покрытиях. Введение модификатора придало прозрачным покрытиям изумрудно-зеленый цвет.

Модифицированные электроосажденные покрытия обладают также высокими физико-механическими свойствами и хорошей водо- и солестойкостью.

Результаты работы свидетельствуют о перспективности проведения дальнейших исследований с использованием макрогетероциклических соединений в качестве катализаторов процесса отверждения покрытий, наносимых методом электроосаждения.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ СИСТЕМ, СОДЕРЖАЩИХ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ АРОМАТИЧЕСКИЕ ЭФИРЫ

Смирнов Р.А., Ягубпур С., Беляев Б.А., Пестов С.М.

Московский государственный университет тонких химических технологий

им. М.В.Ломоносова, Москва, Россия

pestovsm@yandex.ru

Жидкохристаллические материалы (ЖКМ) широко применяются в современных дисплейных технологиях. Тип межмолекулярного взаимодействия в системах жидкий кристалл (ЖК) – немезоген играет определяющую роль как при выборе добавки ЖКМ, так и растворителя для очистки компонентов. В связи с этим особое значение приобретают термодинамические методы предсказания типа фазовой диаграммы и расчета политерм растворимости в таких системах.

Бинарные системы ЖК – немезоген исследованы методами термического анализа, визуального политермического анализа и растворимости [1]. В качестве мезогенов выбраны гомологические серии мезогенов с общей формулой $R_1O-C_6H_4-COO-C_6H_4-OR_2$ (где C_6H_4 - 1,4-фенилен, $R_2 = C_4H_9$; $R_1 = C_6H_{13}$, C_9H_{19} , $C_{10}H_{21}$; $R_2 = C_6H_{13}$; $R_1 = CH_3$, C_4H_9 , C_8H_{17} , $C_{10}H_{21}$). Последние два ЖК являются смектико-нematicкими. Остальные ЖК образуют нематическую фазу. Получены политермы растворимости этих ЖК в растворителях разной полярности (н-алканах, циклогексане, ароматических углеводородах, хлорированных алканах, спиртах, эфирах, ацетонитриле).

Во всех фазовых диаграммах изученных систем присутствует минимальный набор нонвариантных равновесий: эвтектика и метатектика. Если компоненты различаются по типу межмолекулярного взаимодействия, можно видеть широкую область расслаивания с монотектикой. Для прогноза расслаивания в системах использованы модели, основанные на параметре растворимости (Гильдебранда и Хансена), уравнении Флори-Хаггинаса.

Использование параметра растворимости Хансена [2] позволяет улучшить прогноз расслаивания в системах ЖК – полярный растворитель (Рис. 1). Установлена корреляция между длиной алкильной цепи ЖК и их растворимостью в растворителях разной полярности. Выявлена зависимость между типом фазовой диаграммы и избыточными термодинамическими функциями.

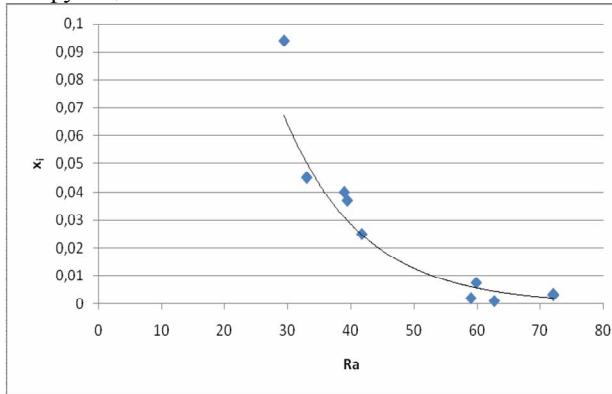


Рис. 1. Зависимость растворимости ЖК ($R_1 = C_4H_9$; $R_2 = C_6H_{13}$) в органических растворителях от приведенного радиуса (x_i).

$$R_a^2 = 4(\delta_{d1} - \delta_{d2})^2 + (\delta_{p1} - \delta_{p2})^2 + (\delta_{hb1} - \delta_{hb2})^2$$

1. V.A. Molochko, S.M. Pestov. *Mol. Liq. Cryst.*, 1996, **287**, 47-56.
2. E. Stefanis, C. Panayiotou. *Int. J. Thermophys.*, 2008, **29**, 568-585.

Секция 2

СОСТАВ И СТРУКТУРА НИКЕЛЬ-ПАЛЛАДИЕВОГО ПОКРЫТИЯ, ПОЛУЧЕННОГО НА УГЛЕРОДНОМ ВОЛОКНЕ, С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ДИОКСИДА ТИОМОЧЕВИНЫ

Шестаков Г.А., Поленов Ю.В.

Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия
pol@isuct.ru

Получение металлических покрытий на различных углеродных носителях является актуальной задачей в связи с тем, что они обладают многофункциональными свойствами: хорошей электропроводностью, жаро- и износостойкостью, ката-литической активностью, устойчивостью в агрессивных средах.

Одним из методов, применяемых для этих целей, является химическое восстановление ионов металлов в водных растворах. Для этого используют различные восстановительные агенты, обладающие редокс-потенциалами, более электро-отрицательными, чем восстанавливаемые ионы.

Использование диоксида тиомочевины в качестве восстановителя для получения покрытий и металлических порошков в водных растворах имеет ряд преимуществ, таких как высокий отрицательный окислительно – восстановительный потенциал, чистота образующегося металла. Целью нашей работы являлось выяснение возможности образования никель-палладиевого покрытия на углеродном волокне из ПАН-прекурсора с использованием в качестве химического восстановителя диоксида тиомочевины.

В ходе исследования было получено несколько образцов углеродных волокон с нанесенными на них покрытиями, которые в дальнейшем были изучены с применением атомно-силовой, атомно-абсорбционной спектроскопии, рентгеновской дифрактометрии, ИК-спектроскопии.

Результаты показали возможность получения в зависимости от условий равномерных покрытий, содержащих различные соотношения никеля и палладия с преобладающим содержанием последнего. При этом необходима предварительная подготовка углеродного волокна, включающая стадии травления, сенсибилизации и активирования. Восстановление ионов никеля диоксидом тиомочевины проводилось при добавлении в водный раствор небольших количеств аммиака, обеспечивающих значение pH раствора равного четырем.

Исследована активность Pd-Ni покрытия на активированном углеродном волокне в реакции каталитического разложения пероксида водорода. Оказалось, что металлические слои достаточно инертны по отношению к окислительному действию пероксида водорода. В дальнейшем предполагается изучение электрокатализической активности полученных образцов по отношению к окислению спиртов в водно-щелочном растворе.

ФАРМАЦЕВТИЧЕСКИЕ СОКРИСТАЛЛЫ ФЕНАМАТОВ С АМИНОКИСЛОТАМИ

Суров А.О.¹, Симагина А.А.²

¹*Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново, Россия*

²*Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия*
aos@isc-ras.ru

Хорошо известно, что большинство лекарственных препаратов поставляется на рынок в виде твердых лекарственных форм, что предполагает пероральный путь доставки активного фармацевтического соединения до места его действия.

Секция 2

По этой причине важной стадией разработки лекарственного соединения (ЛС) является улучшение его фармацевтических и фармакокинетических свойств таким образом, чтобы сделать ЛС удобным для клинического использования (повысить его растворимость в воде или химическую стабильность, пролонгировать его действие и др.). В последнее десятилетие наблюдается активный рост исследований сокристаллов (солей) фармацевтического назначения, как альтернативного пути улучшения биодоступности ЛС без изменения их химической структуры. Фармацевтические сокристаллы (или соли) представляют собой супрамолекулярные системы, где одним из компонентов является



Рис. 1. Структурные формулы молекул фенаматов и L-пролина

плохо растворимый, активный фармацевтический ингредиент (лекарственная молекула), тогда как в качестве второго компонента (коформера) выступает молекула хорошо растворимого соединения, которая полностью усваивается организмом и участвует в ферментативных процессах. По этой причине, наиболее удобными коформерами являются соединения из ряда аминокислот.

Данная работа посвящена исследованию кристаллического строения и термофизических характеристик сокристаллов лекарственных соединений группы фенаматов с незаменимой аминокислотой L-пролин (Рис. 1). Фенаматы (нифлумовая, флуфенамовая, толфенамовая и мефенамовая кислоты), а также диклофенак, принадлежат к группе нестероидных противовоспалительных средств и применяются для лечения воспалительных заболеваний и как легкие болеутоляющие.

Данные лекарственные препараты крайне слабо растворимы в воде, что ограничивает их фармакокинетические характеристики и уменьшает биодоступность.

В результате направленного поиска (скрининга) с были получены новые сокристаллы с L-пролином для трех ЛС (нифлумовая, флуфенамовая кислоты и диклофенак). Для данных систем были выращены монокристаллы и проведены рентгеноструктурные эксперименты с полной расшифровкой кристаллических структур, проанализировано конформационное состояние молекул фенаматов в кристалле. Исследование термофизических свойств методом дифференциальной сканирующей калориметрии показало, что новые кристаллические формы ЛС термически стабильны до температуры плавления и плавятся без разложения.

Работа была выполнена при поддержке гранта РФФИ мол_а № 14-03-31001.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СИСТЕМ, СОДЕРЖАЩИХ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ БЕНЗОЙНЫЕ КИСЛОТЫ

Гаврилова А.А., Пестов С.М.

Московский государственный университет тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова (МИТХТ). 119571, Москва, проспект Вернадского, 86
E-mail: fyzcif7@gmail.com

Жидкие кристаллы (ЖК) широко применяются в устройствах отображения информации, включая дисплейные технологии. Жидкокристаллические материалы (ЖКМ) представляют собой многокомпонентные смеси с широким температурным диапазоном существования определенного типа мезофазы. К сожалению, термодинамическое моделирование систем, содержащих ЖК, до сих пор ограничивается моделью идеальных растворов [1]. Для сравнения методов термодинамического описания мы выбрали системы ЖК – немезоген, в которых ЖК образуют водородные связи. *n*-гексил- и *n*-алкилоксibenзойные кислоты (*n*-АОБК, $C_nH_{2n+1}-O-C_6H_4-COOH$) были дополнительно очищены перекристаллизацией. *n*-

Секция 2

гексил- и *n*-алкилоксибензойные кислоты (*n* = 3-6, 3ОВА-6ОВА) относятся к нематическим ЖК. 16ОБК является смектиком S_c . ЖК с длиной алкильной цепи от 7 до 12 атомов углерода (7ОБК – 12ОБК) относятся к смектико-нематическим ЖК.

Бинарные системы были изучены методами поляризационной микроскопии, термического и визуально-политермического анализа. В качестве немезогенов были выбраны: толан, фенилбензоат, *n*-октан и *n*-декан. Типичная фазовая диаграмма приведена на Рис. 1.

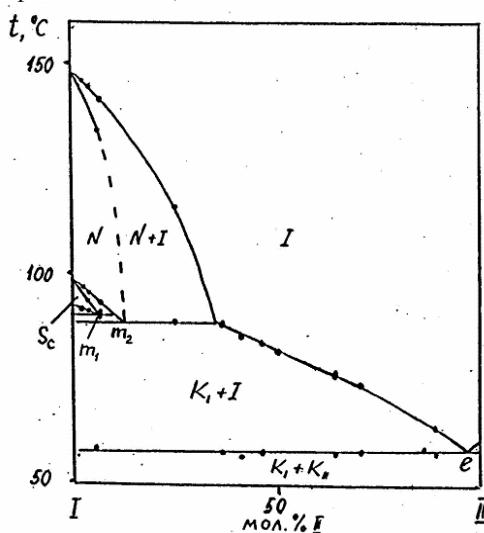


Рисунок 1: *T*-*x*-диаграмма системы 7ОБК (I) – толан (II)

Проведено сравнение с системами с модельным веществом – бензойной кислотой. Обсуждается влияние длины алкильной цепи ЖК на избыточные термодинамические функции.

- [1] В.А. Молочко, С.М. Пестов. Фазовые равновесия и термодинамика систем с жидкими кристаллами. М.: ИПЦ МИТХТ, 2003. 242 с.
- [2] S.M. Pestov. *Physical properties of liquid crystals*. Landolt-Boernstein. N.S. VIII/5A. Springer, Berlin, 2003. 492 p.

ФАРМАЦЕВТИЧЕСКИЕ СОЛИ АНТИАСТМАТИЧЕСКИХ ЛЕКАРСТВЕННЫХ СОЕДИНЕНИЙ С САХАРИНОМ

Симагина А.А.¹, Суров А.О.²

¹Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

²Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия

annsimagina@gmail.com

В настоящий момент около 40 % выпускающихся на рынке лекарственных препаратов практически нерастворимы в водных средах. Именно поэтому, особый интерес представляют сокристаллы и соли фармацевтического назначения, поскольку они позволяют в значительной степени скорректировать такие важные свойства лекарственных соединений, как растворимость, биодоступность и др.

Были также изучены политермы растворимости ЖК в различных растворителях (алканах, циклогексане, ароматических углеводородах, хлорзамещенных алканах, спиртах, сложных эфирах, ацетонитриле). Были проведены тесты на смешиваемость. Для прогноза расслаивания применялись модели, использующие параметры растворимости (Гильдебранда и Хансена). Протестированы методы групповых составляющих для оценки коэффициентов активности компонентов (уравнение ЮНИФАК). Обсуждаются ограничения и преимущества рассмотренных методов. Данные по термодинамическим и физическим свойствам мезогенов взяты из [2] или рассчитаны с помощью метода групповых составляющих.

Секция 2

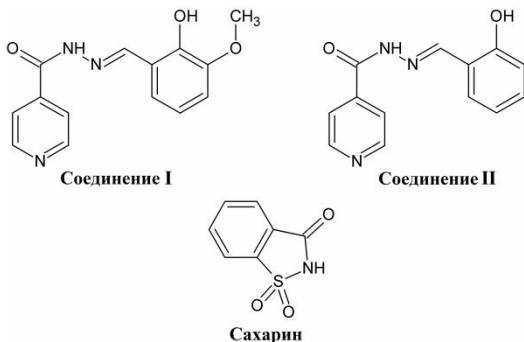


Рис. 1. Структурные формулы молекул лекарственных соединений и сахарина

Цель данной работы заключалась в определении кристаллической структуры, изучении процесса растворения и получении термодинамических характеристик образования новых кристаллических форм производных гидразона (Рис. 1.). Гидразоны – широкий класс соединений, характеризующихся различной биологической активностью. В частности, рассмотренные в работе производные гидразона обладают антиастматическим, противовоспалительным и антиаллергическим действием и применяются для базисной терапии бронхиальной астмы.

В качестве коформера был выбран сахарин. Он имеет ряд преимуществ, делающих его одной из самых популярных молекул-партнеров для получения новых кристаллических форм. Например, сахарин одобрен Объединенной экспертной комиссией по пищевым добавкам (JECFA) Всемирной организации здравоохранения и Научным комитетом по пищевым продуктам Европейского союза, а значит, сокристаллы и соли лекарственных соединений с сахарином не требуют дополнительных клинических и токсикологических испытаний. Кроме того, являясь искусственным подсластителем, сахарин может маскировать неприятные вкусовые ощущения, связанные с приемом некоторых препаратов.

Методом рентгеноструктурного анализа установлено, что соединения I/II и сахарин образуют комплексы с переносом протона в стехиометрии 1:1. Оба сахарината кристаллизуются в моноклинной сингонии с пространственной группой симметрии $P21/n$ с одним катионом соединения I/II и одним сахаринат-анионом в ассиметричной единице. Растворимость сахаринатов в водно-этанольном растворе была определена методом изотермического насыщения при 25°C. Найдено, что растворимость сахаринатов увеличивается по сравнению с исходными лекарственными соединениями. Данные соли являются стабильными и растворяются в воде конгруэнтно. Для сахаринатов и чистых компонентов были получены температурные зависимости растворимости в выбранном растворителе и рассчитаны термодинамические параметры образования соответствующих солей. Установлено, что энергия Гиббса образования солей не превышает -10 кДж/моль. В обоих случаях процесс является энталпийно определяемым и сопровождается уменьшением энтропии.

Работа была выполнена при поддержке гранта Президента РФ МК-67.2014.3.

НЕЛИНЕЙНЫЙ ТРАНСПОРТ ИОНОВ ПРИ ЭЛЕКТРОДИАЛИЗЕ НИТРАТА АММОНИЯ

Ким К.Б., Козадерова О.А, Нифталиев С.И.

ФГБОУ ВПО «Воронежский государственный университет инженерных технологий»,

Воронеж, Россия

kmkseniya@yandex.ru

При производстве азотсодержащих минеральных удобрений образуются сточные воды, содержащие в качестве основных компонентов ионы аммония и нитрат-ионы. Использование электродиализа для очистки таких стоков позволит получить более

Секция 2

концентрированный солевой раствор и возвратить в технологический процесс значительную долю NH_4NO_3 .

Целью данной работы являлось исследование транспорта NH_4^+ и NO_3^- - ионов через ионообменные мембранны при электродиализе модельного раствора нитрата аммония с концентрацией 0,012 М в широком диапазоне плотности тока.

Эксперимент проводили в пятисекционной электродиализной ячейке проточного типа с мембранными МК-40 и МА-41 производства ОАО "Щекиноазот". На рис. показана зависимость потоков ионов NH_4^+ и NO_3^- от плотности тока (i). Вплоть до предельной плотности тока ($1,2 \text{ mA/cm}^2$) наблюдается близкая к линейной зависимость «поток – плотность тока». После достижения предельной диффузионной плотности тока наблюдается уменьшение потоков противоионов через мембранны. Причиной этого является необратимая диссоциация молекул воды на границе «мембрана – раствор» в секции обессоливания. В этом случае вместе с ионами NO_3^- переносятся ионы OH^- , а с NH_4^+ – ионы H^+ . Конкурирующий перенос двух типов противоионов через мембрану приводит к уменьшению эффективного переноса ионов соли.

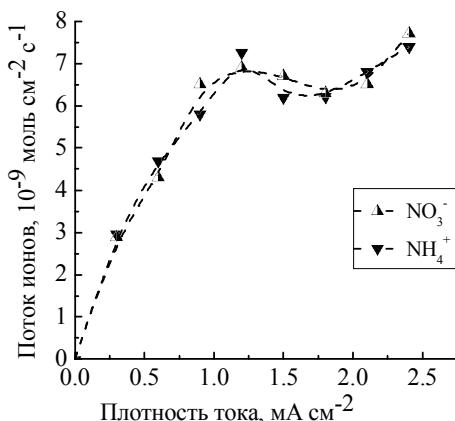


Рис. Зависимость потоков ионов NH_4^+ через МК-40 и NO_3^- через МА-41 от плотности тока при электродиализе раствора нитрата аммония с концентрацией 0,012 М

Рост потоков ионов NH_4^+ через МК-40 и NO_3^- через МА-41 при плотности тока выше $1,75 \text{ mA/cm}^2$ можно связать с эффектом экзальтации, который заключается в том, что электрическое поле продуктов диссоциации воды, образовавшихся вблизи границы «мембрана-раствор» в секции обессоливания, воздействуют на ионы соли, изменяя их потоки. Например, ионы H^+ , появившиеся вблизи анионообменной мембранны, притягивают анионы соли, в результате чего их поток превышает свое предельное значение.

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ЗАМЕСТИТЕЛЯ В РЕАКЦИИ ЖИДКОФАЗНОЙ ГИДРОГЕНИЗАЦИИ НИТРОСОЕДИНЕНИЙ НА НАНЕСЕННОМ ПАЛЛАДИЕВОМ КАТАЛИЗАТОРЕ

Роднина Д.И., Латыпова А.Р., Филиппов Д.В.

Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

Кафедра физической и коллоидной химии

arl@isuct.ru

Проведено исследование кинетики жидкофазной гидрогенизации 2-хлор-4-нитроанилина, 4-нитроанилина и нитробензола на нанесенном палладиевом катализаторе в водных растворах 2-пропанола, а также с добавками уксусной кислоты и гидроксида натрия.

Секция 2

Рассмотрено влияние донорно-акцепторной природы заместителя нитросоединения на кинетику процесса.

Цель работы – оценить влияние кислотно-основной природы активных центров на кинетику гидрогенизации 2-хлор-4-нитроанилина (ХНА), 4-нитроанилина (НА) и нитробензола (НБ), а также сформулировать представление о влиянии природы заместителя, соответственно, хлора и аминогруппы.

В ходе эксперимента была изучена кинетика гидрогенизации 2-хлор-4-нитроанилина (ХНА), 4-нитроанилина (НА) и нитробензола (НБ) на нанесенном палладиевом катализаторе с содержанием металла – 10 % в водном растворе 2-пропанола (0.68 м.д.), а также с добавками уксусной кислоты и гидроксида натрия.

Анализ влияния заместителей, хлора, как представителя электроноакцепторного (ХНА), а аминогруппы (НА) – электронодонорного, на кинетику процесса гидрогенизации отражает сложную связь между изменениями в скоростях протекания реакции и строением гидрируемой молекулы, а также составом растворителя. Очевидным объяснением может быть влияние введенного заместителя в молекулу НБ на адсорбцию гидрируемого соединения и ориентацию нитрогруппы относительно поверхности катализатора при адсорбции. Можно полагать, что введение в структуру молекулы электронодонорных заместителей $-\text{NH}_2$, $-\text{OH}$, $-\text{OCH}_3$, $-\text{CH}_3$ должно приводить к увеличению электронной плотности на атоме азота и, как следствие, к падению адсорбции, тогда как электроноакцепторные группы в замещенном нитробензоле снижают электронную плотность на атоме азота и, следовательно, увеличивают адсорбционную способность исходного соединения. В условиях диффузионного торможения по водороду увеличение адсорбции гидрируемого соединения может привести к снижению наблюдаемой скорости реакции, напротив, при отсутствии диффузионного торможения по восстановителю рост адсорбции органического соединения приведет к увеличению наблюдаемой скорости реакции. Особенности кинетики реакций гидрогенизации заключаются в том, что скорость процесса зависит не только от адсорбции исходного вещества, но и от скорости десорбции продукта. Следовательно, можно предположить, что введение электроноакцепторных или электронодонорных заместителей может сказаться на скорости десорбции образующихся аминов. В качестве одной из функций отклика можно считать данные по скорости поглощения водорода. При медленной десорбции продукта поверхность катализатора может быть блокирована, что будет сопровождаться низкими значениями адсорбции водорода и низким скоростям его поглощения, соответственно.

ВЛИЯНИЕ ДОБАВКИ ВОССТАНОВЛЕННОГО ОКСИДА ГРАФИТА И КОМПОЗИТОВ НА ЕГО ОСНОВЕ НА СКОРОСТЬ ГИДРИРОВАНИЯ МАГНИЯ

Можжухин С.А., Арбузов А.А.

Институт проблем химической физики Российской академии наук, Черноголовка, Россия
mozhzhuhin90@mail.ru

С водородной энергетикой связывают возможность решения глобального экологического кризиса, т.к. единственным конечным продуктом окисления водорода является вода. Однако повсеместному распространению водорода как энергоносителя препятствует ряд причин, одной из которых является отсутствие эффективного способа хранения этого газа при приемлемых условиях эксплуатации. Одним из перспективных материалов для этих целей является магний, т.к. он не только обладает высоким массовым (7,6 масс% H_2) и объёмным (110 г $\text{H}_2/\text{л}$) содержанием водорода, но и является широко распространённым нетоксичным металлом. Для сравнения, концентрация молекул H_2 при давлении 700 атм составляет 30 г $\text{H}_2/\text{л}$, а жидкого водорода – 70 г $\text{H}_2/\text{л}$. Однако высокая теплота образования (74,7 кДж/моль) и низкая диффузия атомарного водорода через слой гидрида не позволяют широко использовать данный материал. Использование углеродных материалов показывают обнадёживающие результаты в решении данной проблемы. Так, было установлено, что добавка графита уменьшает термостабильность гидрида магния:

Секция 2

равновесное давление при 147 $^{\circ}\text{C}$ для MgH_2 равно 0,6 атм, а для композита MgH_2 /графит – 1 атм [1].

Целью данной работы является синтез и выявление влияния добавок восстановленного оксида графита (ВОГ) и его композитов с никелем на скорость десорбции MgH_2 и сорбции водорода Mg, а также способности ВОГ предотвращать спекание частиц Mg в процессе десорбции при повышенных температурах ($>250\ ^{\circ}\text{C}$).

Синтез оксида графита (ОГ) проводили методом Хаммерса и Оффемана путём обработки графита смесью серной и азотной кислот с последующим окислением K_2MnO_4 . Полученный ОГ восстанавливали термическим методом в токе аргона при $900\ ^{\circ}\text{C}$. Ni-содержащий катализатор, закрепленный на поверхности ВОГ, получали из ацетата никеля непосредственно в процессе восстановления ОГ.

Для формирования композитов MgH_2 /ВОГ и MgH_2 /ВОГ/Ni смесь компонентов обрабатывали в планетарно-шаровой мельнице при давлении водорода 10 атм. Установлено, что добавка ВОГ и Ni существенно увеличивает скорость дегидрирования MgH_2 . Также не наблюдалось уменьшения скорости реакций сорбции/десорбции, в отличие от чистого магния, для которого степень полупревращения для первой сорбции составила порядка 10 мин, тогда как для третьей сорбции – более 30 мин.

MgH_2 и его композиты, содержащие 1 и 5 мас.% ВОГ, также были получены гидрированием магния в присутствии ВОГ в планетарной шаровой мельнице (400 об/мин, соотношение мелющих шаров к веществу 40/1) под давлением водорода 25 атм. Степень превращения $\text{Mg} \rightarrow \text{MgH}_2$ определялась по падению давления в реакторе. Установлено, что степень полупревращения для чистого магния в указанных условиях достигается за 12 часов, для композитов MgH_2 /1% ВОГ и MgH_2 /5% ВОГ – за 5 и 3 ч соответственно. Полученные образцы были исследованы методами ДСК, РФА и СЭМ. При этом было обнаружено наличие метастабильной γ -фазы MgH_2 . На кривой ДСК видны два пика десорбции: 1^{ый} соответствует метастабильной γ -фазе MgH_2 , что согласуется с литературными данными, а 2^{ой} – стабильной β -фазе MgH_2 .

[1] Р.В. Лукашев, С.Н. Клямкин, Б.П. Тарасов. *Неорганические материалы*, 2006, **42**, 803–810.

КИНЕТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ РЕАКЦИЙ ЖИДКОФАЗНОЙ ГИДРОГЕНИЗАЦИИ МАЛЕИНОВОЙ КИСЛОТЫ И 4-НИТРОТОЛУОЛА НА НАНЕСЕННЫХ ПАЛЛАДИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

Климушин Д.М., Ефремов Е.В., Филиппов Д.В.

Кафедра физической и коллоидной химии,

Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия.

physchem@isuct.ru

Исследованию кинетики реакций гидрогенизации различных органических соединений к настоящему времени посвящено большое количество работ. Известно, что тип катализатора, а также природа и состав растворителя оказывают существенное влияние на кинетические характеристики реакции наряду с температурой и концентрациями реагентов. Однако, имеющийся объем информации о кинетических закономерностях реакций жидкокомпозитной гидрогенизации не позволяет сформировать единый подход к созданию катализитических систем с заданными параметрами активности и селективности.

Целью настоящей работы явилось изучение активности нанесенных палладиевых катализаторов в реакциях жидкокомпозитной гидрогенизации малеиновой кислоты и 4 - нитротолуола. Гидрогенизация проводилась при атмосферном давлении водорода в термостатируемом герметичном реакторе при температуре 303К. В работе использовались палладиевые катализаторы с различной концентрацией активного металла (0,5, 0,8, 5, 7,5,

Секция 2

10 масс.%), нанесённые на активированный уголь (катализаторы Pd/C) и γ -Al₂O₃ с преднанесенным углем (катализаторы Pd/2% C/ γ -Al₂O₃).

Исследована кинетика реакции жидкофазной гирогенизации малеата натрия с использованием различных нанесенных палладиевых катализаторов. Установлено, что активность образцов катализаторов возрастает с увеличением концентрации металла, а также при переходе от носителя из активированного угля к подложке из глиноэзма.

Изучено влияние кислотности среды на скорость реакции жидкофазной гидрогенизации малеата натрия. Обнаружено, что интенсивность протекания реакции на нанесенных палладиевых катализаторах в кислой среде выше, чем в нейтральной и щелочной, причем при протекании реакции в кислой среде нулевой порядок по гидрируемому соединению сохраняется дольше. В щелочной среде реакция протекает быстрее, чем в нейтральной для катализатора 10%Pd/2%C/ γ -Al₂O₃ и медленнее на катализаторах 0.5, 0.8, 10%Pd/C АРД, при этом скорости процессов во всех средах примерно одинаковы для катализаторов 7.5 и 5%Pd/C АРД, что, вероятно, объясняется совокупностью влияния pH среды на распределение индивидуальных форм адсорбата, а также растворимостью водорода в жидкой фазе.

Исследована кинетика реакции жидкофазной гирогенизации 4 - нитротолуола с использованием нанесенных палладиевых катализаторов. Установлено, что наиболее интенсивно реакция протекает в среде азеотропной смеси 2 – пропанол - вода. В среде уксусной кислоты скорость реакции заметно ниже. Активность катализатора возрастает при переходе от носителя С (АРД) к 2% C/ γ -Al₂O₃.

КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГИДРОКСИЛ-РАДИКАЛОВ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ПРИ ДЕЙСТВИИ ДИАФРАГМЕННОГО РАЗРЯДА

Токин Н.С., Ганин А.С., Марфин Ю.С., Хлюстова А.В.

Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук,

Иваново, Россия

legar-96@yandex.ru

Действие электрических разрядов на водные растворы приводит к активации и неравновесной диссоциации молекул воды. Образуются активные частицы, такие как радикалы H, OH, e_{aq}, H₂O₂ и др. Основным окислительным агентом является гидроксил-радикал. Данные о скоростях генерации активных частиц необходимы для анализа окислительно-восстановительных процессов, протекающих в растворе под действием электрических разрядов. Помещение зоны плазмы в объем раствора ускоряет протекание процессов вследствие непосредственного контакта зоны плазмы с растворенным веществом. Целью данной работы было количественное определение OH-радикалов в водных растворах при действии диафрагменного разряда.

Диафрагменный разряд возбуждался от источника переменного тока с напряжением до 1 кВ в объеме раствора. В качестве электродов использовались графитовые стержни диаметром 5 мм. Один из электродов помещался в кварцевую ампулу с отверстием – диафрагмой диаметром 2 мм. В ходе экспериментов регистрировались ток разряда и падение потенциала на электродах с использованием аналого-цифрового преобразователя (АЦП) miniLab 1008. Количественное определение гидроксил-радикалов проводилось с использованием метода ловушек. В качестве ловушки использовался раствор 5 мМ бензойной кислоты в кислой (pH 3.5, добавка HNO₃) и в щелочной (pH 9.8 добавка NaOH) средах. В результате взаимодействия бензойной кислоты с радикалами OH образуется гидроксибензойная кислота (ГБК), обладающая яркой флуоресценцией с максимумом полосы испускания при 420 нм при облучении УФ светом с $\lambda=320$ нм. Регистрация

Секция 2

проводилась с использованием спектрофлуориметра Cary Eclipse (Varian) с импульсным источником излучения (ксеноновая лампа) в диапазоне 320-600 нм и шириной щелей 5 нм. Регистрирующую систему калибровали с использованием растворов ГБК с известными концентрациями.

Скорость генерации оценивалась по кинетической схеме с учетом наиболее вероятных процессов образования и гибели OH-радикалов в присутствии ловушки. Значения составили 5.85×10^{-9} моль л⁻¹ с⁻¹ и 2.53×10^{-9} моль л⁻¹ с⁻¹ для pH 3.5 и pH 9.8, соответственно. Энергетический выход гидроксил-радикалов рассчитывался с учетом вкладываемой мощности в активный период горения диафрагменного разряда. Для кислой среды выход составил 5.3×10^{-4} частиц/100 эВ, а для щелочной - 2.3×10^{-4} частиц/100 эВ. Величины оказались много ниже радиационно-химических, но вполне согласуются с данными выходов OH-радикалов в условиях воздействия высоковольтных импульсных электрических разрядов [1-3].

1. W. Bian, M. Zhou, L. Lei *Plasma Chem. Plasma Process.*, 2007, **27**, 337-348
2. S. Kanazawa, T. Furuki, T. Nakaji, S. Akamine, R. Ichiki *Proc. Electrostat. Joint Conf.*, June 12-14 2012, Cambridge, ON, Canada (5 pp)
3. R. Singh, U. Gangal, S. K. Sen Gupta *Plasma Chem. Plasma Process.*, 2012, **32**, 609-617

СОКРИСТАЛЛЫ САЛИЦИЛАТОВ С 4-ГИДРОКСИБЕНЗАМИДОМ

Манин А.Н., Дрозд К.В.

Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново, Россия

anm@isc-ras.ru

Сокристалл – это многокомпонентный кристалл, состоящий из молекул активного фармацевтического ингредиента и второго компонента, соединённых между собой сильными водородными связями. Одним из главных преимуществ сокристаллов является его высокая термодинамическая стабильность и существенное повышение растворимости по сравнению с индивидуальным активным фармацевтическим ингредиентом. Ключевую роль в процессе образования сокристалла играет формирование новых супрамолекулярных гетеросинтонов. Недавно, для описания процесса формирования сокристалла были введены понятия первичных и вторичных взаимодействий. Под первичными взаимодействиями берутся the robustness synthons, а под вторичными – все остальные, более слабые взаимодействия. [1] Необходимо отметить, что в литературе основное внимание уделяется образованию первичного гетеросинтона и межмолекулярным взаимодействиям, формирующими бесконечные цепочки гомо- и гетеродимеров в кристаллах. [2] В то же время было доказано, что возможность образования первичного гетеросинтона не всегда гарантирует получение сокристалла. [3] Систематическому изучению вторичных взаимодействий в сокристаллах уделяется много меньшее внимание. [4]

Данная работа посвящена изучению структурных и термодинамических аспектов образования сокристаллов салицилатов с 4-гидроксibenзамидом и исследованию физико-химических свойств полученных сокристаллов. Особое внимание при обсуждении структурных особенностей сокристаллизации салицилатов уделяется роли вторичных взаимодействий в образовании сокристаллов. В качестве API для получения сокристаллов были выбран ряд салицилатов: салициловая кислота, ацетилсалициловая кислота, *пара*-аминосалициловая кислота и салицилсалициловая кислота (салсалат). Салицилаты относятся к числу нестериоидных противовоспалительных соединений, активно использующихся в медицине.

В результате проведенного скрининга было подтверждено образование двух сокристаллов с салициловой и *пара*-аминосалициловой кислотами, тогда как системы аспирина и салсалата с гидроксibenзамидом сокристалла не образуют.

Секция 2

Доказано, что важную структурообразующую роль в процессе сокристаллизации играют вторичные водородные связи, стабилизирующие гетеромолекулярные димеры в сокристалле. Для полученных сокристаллов проведен эксперимент по измерению скорости растворения и определена равновесная растворимость.

Работа выполнена при поддержке РНФ № 14-13-00640. Благодарим Верхневолжский региональный центр физико-химических исследований за помощь в проведении рентгеноструктурных экспериментов.

1. A. Mukherjee, G.R. Desiraju. *Cryst. Growth Des.*, 2014, **14**, 1375–1385.
2. P.K. Goswami, R. Thaimattam, A. Ramanan. *Cryst. Growth Des.*, 2013, **13(1)**, 360-366.
3. C.C. Seaton, A. Parkin. *Cryst. Growth. Des.*, 2011, **11**, 1502-1511.
4. M.C.Etter, J.C.MacDonald, J.Bernstein. *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.*, 1990, **B46**, 256-262.

ГИБРИДНЫЕ МЕМБРАННЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ ТЕФЛОНА

Родичева Ю.А., Бурмистров В.А., Майзлиш В.Е., Койфман О.И.
НИИ макрогетероциклических соединений Ивановского государственного
химико-технологического университета, Иваново, Россия
rodichevajulia@mail.ru

Достигнутый в настоящее время уровень развития экономики характеризуется большой зависимостью человечества от органических топлив, в частности, нефти. Заметим, что преобладающую часть нефей составляют сернистые и высокосернистые. Основная часть серы нефти представлена ее органическими соединениями (меркаптаны, сульфиды, дисульфиды, циклические сульфиды). В частности, меркаптаны характеризуются высокой токсичностью, коррозионной активностью, неприятным запахом. Известно, что наиболее эффективным способом очистки углеводородов от меркаптанов является их экстракция водным раствором щелочи с последующим окислением кислородом в инертные дисульфиды в присутствии гомогенных или гетерогенных катализаторов. Активными катализаторами окисления меркаптанов являются фталоцианиновые комплексы кобальта. Однако, недостатком гомогенных катализаторов является большой расход и трудности в его отделении после завершения реакции.

В настоящее время приоритетно развитие технологий, обладающих экологической безопасностью, малой материало- и энергоемкостью, технологичностью. С этих позиций в катализе интересны мембранные методы разделения в связи с перспективами создания непрерывных безотходных технологических процессов, легко поддающихся автоматизации.

В связи с этим нами был получен мембранный гетерогенный катализатор, представляющий собой капиллярную мембрану с иммобилизованным на ней слоем каталитически активного комплекса. В качестве носителей были использованы гидрофобные тефлоновые мембранны «Mitex»TM («Millipore», Ирландия) со средним размером пор 5 мкм. Иммобилизация проводилась в несколько стадий. На первой стадии мембранны обрабатывались водно-щелочным раствором октагидроксифталоцианина кобальта (ОГФцСо), затем проводилась поверхностная поликонденсация раствором дубромбутана в гексане. Заключительной стадией являлось удаление излишков дубромбутана из пор модифицированной мембранны посредством промывания ее гексаном. Первая стадия получения мембранныного катализатора осуществлялась двумя способами: 1 – смачивание носителя в изопропиловом спирте перед пропусканием водно-щелочного раствора ОГФцСо, 2 – непосредственное пропускание водно-щелочного раствора ОГФцСо через мембрану.

Эффективность катализаторов оценивали по снижению содержания меркаптидной серы в результате пропускания водно-щелочного раствора пропилмеркаптана через

Секция 2

катализическую установку с закрепленным в ней катализатором. Определена удельная катализическая активность мембранных катализаторов, полученных по первому и по второму способам.

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства образования и науки РФ.

КИНЕТИКА ЖИДКОФАЗНОЙ ГИДРОГЕНИЗАЦИИ 2-ХЛОР-4-НИТРОАНИЛИНА В РАСТВОРИТЕЛЕ РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ НА НАНЕСЕННОМ ПАЛЛАДИЕВОМ КАТАЛИЗАТОРЕ

Вахнина С.С., Латыпова А.Р., Краснов А.И.

Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

НИИ термодинамики и кинетики химических реакций

arl@isuct.ru

Жидкофазные процессы гидрогенизации замещенных нитробензолов можно отнести к наиболее эффективным и малоотходным технологиям получения ароматических аминов различного строения. В настоящее время особую актуальность приобретают исследования, направленные на изучение не только кинетики, но и адсорбционных процессов на переходных металлах – катализаторах. Большое внимание уделяется вопросам влияния природы растворителя и носителя катализатора, а также процессам, протекающим между нанесенным металлом и подложкой. Растворитель, являясь неотъемлемым компонентом каталитической системы, может определять скорость и селективность изучаемых реакций аналогично гетерогенному катализатору.

Цель данной работы – изучение влияния pH среды на скорость и селективность реакции гидрогенизации 2-хлор-4-нитроанилина (ХНА) в водных растворах 2-пропанола с добавками гидроксида натрия и уксусной кислоты.

Исследования кинетических закономерностей реакций гидрогенизации проводили статистическим методом в закрытом реакторе с интенсивным перемешиванием жидкой фазы при атмосферном давлении водорода. Количество катализатора составило $0,5 \pm 0,03$ гр. В качестве кинетической характеристики реакционной способности гидрируемых соединений использовали величины начальных скоростей поглощения водорода, фиксируемого волюметрическим методом во времени, а также значения концентраций всех компонентов, изменяющихся во времени. Числа моль всех компонентов определялись фотометрически. Статическая обработка экспериментальных данных показала, что погрешности в определении величин скоростей не превышали 10%.

Экспериментально установлено, что pH среды оказывает существенное значение на скорости поглощения водорода и исчезновения ХНА из реакционной смеси, тогда как вид кинетических кривых образования двух продуктов реакции практически не меняется при переходе в среды с другим значением pH. Зависимость кинетики поглощения водорода катализаторами в различных средах может объясняться кислотно-основными свойствами активных центров гетерогенных катализаторов, изменением растворимости водорода, а также специфической сольватации на границе раздела фаз. Тот факт, что вид кинетической кривой, характеризующей изменения концентрации исходного соединения, зависит от pH растворителя, может быть связано с закономерностями адсорбции ХНА. Это предположение следует из того, что вид полученной кинетической кривой отражает суммарный процесс адсорбции и конверсии исходного соединения. Неизменность вида кинетических кривых для продукта реакции в растворителях различного состава позволяет предполагать, что pH среды влияет только на кинетику адсорбции исходного соединения и водорода. Скорости поглощения водорода и убыли исходного соединения изменяются в следующем порядке: растворитель + кислота < растворитель < растворитель + щелочь;

Секция 2

ОКИСЛЕНИЕ КОБАЛЬТОВЫХ КОМПЛЕКСОВ ТЕТРАФЕНИЛПОРФИНА МОЛЕКУЛЯРНЫМ КИСЛОРОДОМ В ПРИСУТСТВИИ ИОНОВ ХЛОРА

Укубейиндже А.О.¹, Зиядова Т.М.¹, Бурмистров В.А.^{1,2}, Койфман О.И.^{1,2}

¹Ивановский государственный химико-технологический университет,
НИИ макрогетероциклов, Иваново, Россия

²Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия

ziyadova_tm@mail.ru

Макрогетероциклические соединения и их металлокомплексы находят применение в качестве пигментов и красителей, термо- и светостабилизаторов, препаратов для диагностики и фотодинамической терапии онкологических заболеваний, а также катализаторов различных химических процессов. Проявление каталитической активности непосредственно связано с протеканием окислительно-восстановительных процессов. Металлокомплексы широко востребованы в науке и технике благодаря сочетанию уникальных свойств, таких как аксиальная координация простых молекул (H_2O , O_2 и др.), химическая и термическая устойчивость, хромофорные свойства и некоторые другие. В последнее время возрастает интерес исследователей к изучению свойств металлокомплексов, имеющих заместители различного электронного строения в положениях фенильных колец тетрафенилпорфина. При этом модифицированные макроциклы способны приобретать отличные от исходных комплексов свойства.

В связи с этим в продолжение более ранних исследований настоящая работа посвящена изучению окисления кобальт (II) 5,10,15,20-тетракис(4'-гексилоксикарбонилфенил)порфина ($\text{Co}^{\text{II}}\text{TFP}$) молекулярным кислородом в присутствии ионов хлора.

Реакцию окисления проводили путем быстрого смешения тщательно эвакуированных от кислорода воздуха растворов $\text{Co}(\text{II})\text{TFP}$ и соляной кислоты HCl , а также этанола, насыщенного кислородом. Электронные спектры поглощения растворов регистрировались с помощью спектрофотометра фирмы Perkin-Elmer "UV-VIS Lambda 20". Все измерения проводились в кварцевых кюветах толщиной 1 см при температурах 298,15 – 318,15 К. Содержание растворенного кислорода определяли с помощью портативного измерителя серии HQ с датчиком LDO IntelliCALTM. Для расчета констант скорости использовали программу KinCalc, разработанную к.х.н. Журко Г.А. Программа позволяет методом наименьших квадратов из концентраций реагентов определить константы скорости и равновесия.

Взаимодействие металлопорфирина с кислородом приводит к быстрому необратимому окислению комплекса. Восстановление металлокомплекса не происходит даже при удалении кислорода из раствора.

С помощью метода деконволюции показано существование трех комплексов с максимумами поглощения 394, 416 и 434 нм, отвечающих поглощению μ -пероксодимера, $\text{Co}^{\text{II}}\text{TFP}$ и $\text{Co}^{\text{III}}\text{TFP}(\text{Cl})$, соответственно.

Рассчитаны константы скорости окисления кобальтового комплекса порфирина. Показано, что введение электроноакцепторных заместителей в фенильные кольца тетрафенилпорфирина кобальта (II) заметно снижает скорость окисления металлокомплекса кислородом.

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства образования и науки Российской Федерации.

Секция 2

МОДИФИКАЦИЯ АЦЕТИЛЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ МЕМБРАН ПЕР-2,3,6-0 АЦЕТИЛ- β -ЦИКЛОДЕКСТРИНОМ

Укубейиндже А.О.¹, Зиядова Т.М.¹, Кувшинова С.А.¹, Бурмистров В.А.^{1,2}, Койфман О.И.^{1,2}

¹*Ивановский государственный химико-технологический университет,*

НИИ макрогетероциклов, Иваново, Россия

²*Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия*

ziyadova_tm@mail.ru

Обмен веществ, обеспечивающий процессы жизнедеятельности в живой природе, связан с переносом различных субстратов через селективно проницаемые мембранны. Мембранные технологии играют выдающуюся роль в современном мире, в то же время потенциал полимерных мембран и мембранных технологий далеко не исчерпан. На наш взгляд дальнейший прогресс в этой области наиболее перспективен в направлении функционализации полимерных мембран с целью придания новых свойств.

Оптически активные соединения играют исключительно важную роль во многих биохимических процессах. Широко известно, что D-аминокислоты не усваиваются живыми организмами, а синтетически полученные аминокислоты как правило являются рацематами. Для разделения их на оптические антиподы пользуются химическими, микробиологическими и, главным образом, ферментативными методами. При этом разделение синтетических рацемических смесей на оптически активные компоненты всегда являлось сложной задачей.

В связи с этим настоящая работа посвящена изучению проницаемости водных растворов энантиомеров аланина через селективно проницаемые мембранны.

Для изучения проницаемости водных растворов L- и D-аланина были получены мембранны на основе гидрофильного полимера диацетата целлюлозы (ДАЦ). В качестве модификатора мембранны из диацетата целлюлозы был выбран пер-2,3,6-0 ацетил- β -циклогексстрин (Ас- β -ЦД). В работе изучена проницаемость диацетатных пленок с 10-ти, 20-ти и 30-ти масс % содержанием модификатора. Исследования проводились при температуре 303,15 К.

Диффузионные полимерные мембранны получали методом сухого формования из растворов ДАЦ в циклогексаноне при помощи специально сконструированного ракельного аппликатора.

Кондуктометрическим методом изучено влияние модификатора (пер-2,3,6-0 ацетил- β -циклогексстрина) на проницаемость диацетатцеллюлозных мембранны по отношению к водным растворам энантиомеров аланина. При проницаемости водного раствора D-аланина показано небольшое повышение производительности мембранны при модификации полимера Ас- β -ЦД в области содержания модификатора 10...20 масс. % по сравнению с немодифицированной пленкой. Однако дальнейшее увеличение содержания Ас- β -ЦД (до 30 масс. %) не приводит к повышению производительности. При проницаемости водного раствора L-аланина сначала наблюдается небольшое повышение производительности исследуемых мембранны (при содержании Ас- β -ЦД 10 масс. %), а затем монотонное снижение с увеличением концентрации модификатора (20 масс. % и 30 масс. %).

Рассчитаны коэффициенты проницаемости и селективности полимерных мембранны по отношению к растворам аланина. Выявлено существенное снижение селективности изомеров аланина при увеличении содержания пер-2,3,6-0 ацетил- β -циклогексстрина.

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства образования и науки Российской Федерации.

Секция 3

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОРАЗМЕРНЫХ ПЛЕНОК НИКЕЛЯ

Суровая В.Э.², Бугерко Л.Н.¹, Суровой Э.П.¹, Бин С.В.¹

¹Кемеровский государственный университет, Кемерово, Россия

²Кузбасский государственный технический университет имени Т.Ф. Горбачева,
Кемерово, Россия epsur@kemtsu.ru

Никель и соединения на его основе благодаря комплексу положительных свойств (коррозионная стойкость, высокая пластичность и ковкость, химическая пассивность, жаростойкость, прочность, магнитострикция и др.) широко применяются во многих областях науки, техники, промышленности. Однако в атмосферных условиях при контакте с окружающей средой никель подвергается атмосферной коррозии.

Методами оптической спектроскопии и гравиметрии исследованы термические превращения наноразмерных пленок никеля в зависимости от их толщины при $T = 373$ К. Образцы для исследований готовили методом термического испарения в вакууме ($2 \cdot 10^{-3}$ Па) путем нанесения тонких ($d = 3 - 60$ нм) слоев никеля на подложки из стекла (ГОСТ 9284 – 59), используя вакуумный универсальный пост «ВУП-5М». Толщину пленок никеля определяли спектрофотометрическим (спектрофотометр «Shimadzu UV-1700») и гравиметрическим методами (кварцевый резонатор). Образцы подвергали термической обработке в течение $\tau = 0,05 - 3500$ минут в сушильном шкафу «Memmert BE 300». Регистрацию эффектов до и после термической обработки осуществляли гравиметрическим и спектрофотометрическим методами.

В результате исследований оптических свойств наноразмерных пленок никеля в процессе термообработки при $T = 373$ К было установлено, что наряду с уменьшением в интервале $\lambda = 320 \dots 1100$ нм и увеличением в диапазоне $\lambda = 300 \dots 320$ нм значений оптической плотности образца формируется спектр поглощения нового вещества. Оцененная по длинноволновому порогу поглощения, который находится при $\lambda \approx 350$ нм, оптическая ширина запрещенной зоны образующегося вещества составляет $E \approx 3,5$ эВ.

Было сделано предположение, что основным продуктом взаимодействия висмута с кислородом окружающей среды, при облучении светом, является оксид никеля (II).

Для выяснения закономерностей взаимодействия пленок никеля с кислородом окружающей среды были рассчитаны и построены кинетические зависимости степени превращения $\alpha = f(\tau)$:

$$\alpha = (A^1_{\text{Ni}} - A_{\text{обр.}}) / (A^1_{\text{Ni}} - A^1_{\text{NiO}}),$$

где A^1_{Ni} , A^1_{NiO} – предельные значения оптической плотности пленок никеля и оксида никеля (II) при $\lambda = 800$ нм, $A_{\text{обр.}}$ – значение оптической плотности образца.

Установлено, что степень термического превращения с уменьшением толщины пленок никеля возрастает. Кинетические кривые степени термического превращения пленок никеля разной толщины условно можно разбить на несколько участков: линейный ($\alpha = K\tau + A$), обратный логарифмический ($K / \alpha = B - \lg t$), кубический ($\alpha^3 = K\tau + B$) и логарифмический ($\alpha = K \lg(B\tau + 1)$), где K – константа скорости формирования оксида никеля (II), A и B – постоянные интегрирования, τ – время взаимодействия. По мере увеличения толщины пленок никеля наблюдается увеличение продолжительности участков кинетических кривых степени превращения.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ НАНОРАЗМЕРНЫХ ПЛЕНОК ВИСМУТА С АММИАКОМ МЕТОДОМ ЗАУЭРБРЕЯ

Суровая В.Э.², Бугерко Л.Н.¹, Суровой Э.П.¹

¹Кемеровский государственный университет, Кемерово, Россия

²Кузбасский государственный технический университет имени Т.Ф. Горбачева,
Кемерово, Россия epsur@kemtsu.ru

В результате сопоставления масс нитрида висмута, определенных методом Зауэрбрея при условии полного превращения пленок висмута в нитрид висмута, путем взаимодействия

Секция 3

наноразмерных пленок висмута ($d = 1 - 56$ нм) с газообразным аммиаком при $T = 293$ К, а также рассчитанных по уравнению реакции, установлено их совпадение.

Образцы для исследований готовили методом термического испарения в вакууме ($2 \cdot 10^{-3}$ Па) путем нанесения тонких пленок висмута на подложки из стекла (ГОСТ 9284 – 59), используя вакуумный универсальный пост «ВУП-5М». Аммиак получали термическим разложением концентрированного гидроксида аммония, сушили и напускали в экспериментальную ячейку из стекла. Образцы подвергали воздействию газообразного аммиака при $T = 298$ К до окончания процесса взаимодействия. Исследования изменения массы наноразмерных пленок висмута в процессе воздействия газообразного аммиака при $T = 293$ К осуществляли методом кварцевого микровзвешивания, основанном на определении приращения массы (Δm) на единицу поверхности кварцевого резонатора (толщиной $h = 0,1$ мм) после нанесения на нее пленки висмута. Разрешающая способность при термостабилизации резонатора на уровне $\pm 0,1$ К составляет $\Delta m = 1 \cdot 10^{-8} - 1 \cdot 10^{-9}$ г/см².

Согласно уравнению Зауэрбрея, приращение массы (Δm) может регистрироваться с тем же разрешением, что и изменение частоты (Δf) резонатора. Тогда степень превращения $\alpha = \Delta f_1 / \Delta f_2$, где $\Delta f_1 = f_i - f_t$, $\Delta f_2 = f_i - f_k$, f_i – частота резонатора с нанесенной пленкой висмута, f_t – текущая частота резонатора с нанесенной пленкой висмута в процессе взаимодействия с газообразным аммиаком, f_k – частота резонатора с нанесенной пленкой висмута, подвергнутой 100 % превращению в конечный продукт – BiN.

В результате сопоставления масс нитрида висмута, определенных методом кварцевого микровзвешивания при условии полного превращения пленок висмута различной толщины в нитрид висмута, а также рассчитанных по уравнению реакции:



Используя результаты гравиметрических исследований, измерений спектров поглощения и отражения пленок висмута до и после воздействия газообразного аммиака при $T = 293$ К, были рассчитаны и построены кинетические зависимости степени превращения $\alpha = f(\tau)$. Установлено, что с уменьшением толщины пленок висмута наблюдается увеличение скорости процесса взаимодействия Bi с газообразным аммиаком.

Кинетические кривые степени превращения наноразмерных пленок висмута в процессе воздействия газообразного аммиака, рассчитанные по результатам гравиметрических исследований, методом кварцевого микровзвешивания и измерений спектров поглощения и отражения образцов, спектрофотометрическим методом – совпадают. Представленные результаты исследований являются дополнительным свидетельством того, что в процессе взаимодействия пленок висмута с газообразным аммиаком образуется слой нитрида висмута.

ВЛИЯНИЕ МЕХАНОХИМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ ПОРОШКОВ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ И TiO_2 НА ТЕМПЕРАТУРУ ФОРМИРОВАНИЯ CaTiO_3

Иванов К.В., Агафонов А.В.

Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук
ivk@isc-ras.ru

Титанат кальция находит широкое применение в микроэлектронике при создании конденсаторов, запоминающих устройств, термисторов и т. д., что, в свою очередь, обусловлено низкими диэлектрическими потерями и высокой диэлектрической проницаемостью. Для биомедицины CaTiO_3 представляет значительный интерес при разработке имплантов, вследствие его биосовместимости и нетоксичности.

Традиционно синтез титаната кальция проводят спеканием порошков диоксида титана с карбонатом кальция. Данный синтез несет в себе ряд недостатков, а именно, длительная высокотемпературная обработка при температуре порядка 1200°C, что, в свою очередь, приводит к формированию неоднородно распределенных частиц, размер которых

Секция 3

находится в микрометровом диапазоне, образованию агломератов и наличию примесей, что оказывает существенное влияние на диэлектрические характеристики CaTiO_3 . Для того чтобы минимизировать эти недостатки, используют другие методы синтеза порошков титаната кальция, такие как золь-гель, со-осаждение, гидротермальный, микроволновый метод и др. Использование механохимической активации позволяет осуществлять синтез новых соединений путем активации твердых веществ, получая порошки от суб-микронных размеров до нанометра.

Цель данного исследования - проверить влияние механохимического синтеза в виброшаровой мельнице на температуру формирования CaTiO_3 , образованного гидроксидом кальция и диоксидом титана.

В работе представлена методика механохимической активации порошков исходных реагентов, которая позволяет снизить температуру синтеза титаната кальция до 800°C при времени выдержки в печи 1 час. Проведено исследование структурных изменений, которые претерпевает синтезированный материал в процессе отжига при 120°C , 200°C , 400°C , 600°C и 800°C . Приведены результаты рентгенофазового анализа и ИК-спектроскопии, низкотемпературной адсорбции-десорбции азота на порошках титаната кальция. Размер частиц сухого порошка материала определяли методом динамического рассеяния света. В процессе прокаливания материала от 120°C до 800°C наблюдается увеличение размера частиц от 377 нм до 560 нм, что, скорее всего, вызвано спеканием частиц материала и их агломерацией. Проведены исследования диэлектрических спектров в суспензиях в силиконовом масле, позволившие выявить изменения диэлектрических характеристик материала при переходе от смеси $\text{Ca}(\text{OH})_2$ с TiO_2 к продуктам его термической эволюции в титанат кальция.

МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА НАНОЧАСТИЦ ФЕРРИТА ЛАНТАНА (ИТТРИЯ), ДОПИРОВАННОГО ЦИНКОМ

Кнурова М.В.¹, Перов Н.С.², Самсонова В.В.², Нгуен А.Т.³, Вирютина Е.Л.¹,
Миттова В.О.⁴, Миттова И.Я.¹

¹Воронежский государственный университет, г. Воронеж, Россия

²Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, г. Москва, Россия

³Хошиминский государственный педагогический университет, г. Хошимин, Вьетнам

⁴Воронежский государственный медицинский университет им. Н. Н. Бурденко,
г. Воронеж, Россия
cniurova2010@yandex.ru

В последние годы в связи с развитием наноэлектроники большое внимание уделяют исследованию способов синтеза и свойств наноразмерных ферритов. Ортоферриты лантана и иттрия являются типичными ферромагнетиками. Замещение ионов La^{3+} и Y^{3+} в кристаллической решетке LaFeO_3 и YFeO_3 двузарядными катионами вызывает изменение размера, формы и магнитных свойств наноматериала. Для синтеза нанопорошков ферритов используют различные методы, такие как механохимический, гидротермальный, золь-гель и т.д. Каждая из технологий обладает своими достоинствами и недостатками. Золь-гель метод позволяет получать гомогенные по составу наночастицы с узким распределением по размеру, используя простое и недорогое оборудование.

В данной работе был проведен синтез золь-гель методом нанопорошков $\text{La}(\text{Y})_{1-x}\text{Zn}_x\text{FeO}_3$, исследованы состав, размер и магнитные свойства.

Золь-гель методом синтезирована серия образцов $\text{La}_{1-x}\text{Zn}_x\text{FeO}_3$ ($x=0$; 0.05; 0.075; 0.1; 0.15; 0.2; 0.3; 0.4) с использованием в качестве осадителя водного раствора аммиака. Конечный продукт (порошок) получали путем отжига в муфельной печи при температуре 950°C в течение 60мин. По результатам РФА и ЛРСМА установлен максимальный предел допирования $x=0.072$. Расчет ОКР по формуле Шеррера показал немонотонное увеличение

Секция 3

размера с увеличением степени допирования. На полученных ПЭМ-изображениях исследуемых образцов заметны игольчатые кристаллы и широкое распределение частиц по размерам, но D_{cp} не превышает 100 нм для всех проб. Анализ кривых намагничивания (при комнатной температуре) позволяет сделать вывод о немонотонном увеличении удельной намагченности (от 0.188 $A \cdot m^2/kg$ для $x=0$ до 0.245 $A \cdot m^2/kg$ для $x=0.072$) и магнитной восприимчивости (от $11.5 \cdot 10^{-6}$ для $x=0$ до $15.25 \cdot 10^{-6}$ для $x=0.072$) в поле 16кЭ. Исследование магнитных характеристик образцов $La_{1-x}Zn_xFeO_3$ при температуре 100К показало аналогичные зависимости.

Нанопорошки $Y_{1-x}Zn_xFeO_3$ ($x=0$; 0.05; 0.1; 0.15; 0.2; 0.3; 0.4) были синтезированы золь-гель методом. В качестве исходных веществ использовали $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (все «х.ч.»), осадитель – водный раствор аммиака. Отжиг порошка проводили в муфельной печи при температуре 750°C в течение 60мин. По результатам РФА максимальный предел допирования феррита иттрия цинком $x=0.2$. ОКР наночастиц $Y_{1-x}Zn_xFeO_3$ ($x=0$; 0.05; 0.1; 0.15; 0.2) изменяется немонотонно, при этом максимальный размер составляет 37 ± 2 нм для $x=0.1$.

Проведенные исследования выполнены на приборах ЦКПНО ВГУ и кафедры магнетизма МГУ им. М.В. Ломоносова.

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания ВУЗам в сфере научной деятельности на 2014-2016 годы (проект № 225).

ЛЕВИТАЦИОННО-СТРУЙНЫЙ СИНТЕЗ НАНОПОРОШКОВ МЕТАЛЛОВ (Zn, Cu и Sn) И ИХ ОКСИДОВ ДЛЯ ПРАКТИЧЕСКИХ ПРИМЕНЕНИЙ

Морозов Ю.Г.¹, Белоусова О.В.¹, Кузнецов М.В.^{2*}

¹*ФГБУН Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН,
Черноголовка, Россия*

²*ФГБУ ВНИИ по проблемам гражданской обороны и чрезвычайных ситуаций
(Федеральный центр науки и высоких технологий) МЧС РФ, Москва, Россия
maxim1968@mail.ru*

Наноразмерные порошки металлов (Zn, Cu и Sn) и их оксидов были синтезированы бестигельным аэрозольным методом в различных атмосферных условиях для практических применений. Важнейшей задачей современной спиритроники является создание ферромагнитных прозрачных полупроводников с температурой Кюри выше 300 К. Одним из перспективных соединений такого типа, к которому было привлечено огромное внимание исследователей за последнее десятилетие, является легированный ZnO. Для этих целей левитационно-струйным методом конденсации паров металлического цинка в потоке инертного газа в условиях естественного окисления были получены аэрозольные наночастицы цинка со средними размерами 275–760 нм, покрытые наночастицами оксида цинка размером порядка 10 нм. Этот материал является ферромагнетиком с намагченностью насыщения, достигающей 0.27 $A \cdot m^2/kg$ и коэрцитивной силой до 16 кА/м. Зависимость намагченности насыщения полученных материалов от объема элементарной ячейки цинка имела максимум в области значений, когда наночастицы являются более рыхлыми, чем массивный материал. Подобное поведение приписывается дефектной структуре границы раздела Zn/ZnO с вакансиями атомов Zn и O. Максимальная температура исчезновения ферромагнитного состояния для аэрозольных наночастиц Zn/ZnO достигает 750 К. Хорошо известно, что диоксид олова SnO_2 – это важный в технологическом отношении материал, который реально применяется в катализаторах, солнечных батареях, оптоэлектронных устройствах и прозрачных полупроводниковых покрытиях. С целью получения данного материала методом конденсации паров металлического олова в потоке инертного газа, содержащего газообразный окислитель, были синтезированы аэрозольные наночастицы оксидов олова

Секция 3

с разной стехиометрией и средними размерами 12–315 нм. Этот материал может быть ферромагнетиком с намагниченностью насыщения, достигающей $0.1 \text{ A}\cdot\text{m}^2/\text{kg}$ (при соотношении Sn:O = 1) и коэрцитивной силой до 8 кА/м. Подобное поведение может также быть связано с наличием дефектной структуры на границах раздела Sn/SnO и SnO/SnO₂, а также с наличием вакансий атомов кислорода, количество которых и степень их взаимодействия может регулироваться условиями получения наночастиц. Наночастицы в системе Cu–O со средними размерами 11–215 нм были получены в потоке He с добавками воздуха. Наночастицы имели псевдосферическую форму. Их фазовый состав был определен в основном как Cu₂O и CuO. Было обнаружено их магнитно-мягкое ферромагнитное поведение (до $0.06 \text{ A}\cdot\text{m}^2/\text{kg}$ по величине максимальной намагниченности). Наночастицы были также исследованы в высокотемпературном реакторе воздушного потока в качестве перспективного каталитического материала в конверсионной реакции окисления пропана в CO₂. Установлено, что для двухфазных наночастиц температура полной конверсии уменьшилась на 70 К, в то время как размеры наночастиц уменьшались от 110 до 51 нм, и достигала минимального значения 450 К для однофазных частиц (Cu₂O) размером 29 нм. Предполагается, что увеличение каталитической активности имеет отношение к поведению локализованных электронных состояний на поверхности раздела CuO/Cu₂O, создающих ферромагнетизм наночастиц при комнатной температуре.

ПОЛУЧЕНИЕ ВЫСОКОПОРИСТЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ

Власова Е.А., Горберг Б.Л.

Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия
vea@isuct.ru

Металлоорганические каркасные соединения (МОКС) представляют собой класс кристаллических гибридных наноматериалов, привлекающих всё большее внимание исследователей из разных стран в связи с их многообещающими применениями для разделения, сорбции и хранения газов [1,2], в качестве гетерогенных катализаторов [3,4], для создания лекарств пролонгированного действия [5,6] и др. МОКС обладают высокоразвитой поверхностью, большим размером и объемом пор, низкой плотностью, богатыми возможностями модификации как органических, так и неорганических частей каркаса [7].

В последние годы активно ведется разработка модифицированных МОКС, целью которой является улучшение физических свойств МОКС, в частности, получение более развитой поверхности и высокой пористости и, как следствие, большим возможностям их применения. Модификация МОКС заключается во введении в структуру МОКС дополнительных металлов и их соединений или дополнительных лигандов [8].

В настоящей работе описано получение биметаллического наноматериала – никель-модифицированного алюмосодержащего каркасного соединения (Ni-модифицированного Al-МОКС) методом реактивного магнетронного распыления, заключающимся в нанесении никеля на предварительно обезгаженное и активированное в низкотемпературной плазме тлеющего разряда неполимеризующегося газа алюмосодержащее каркасное соединение (Al-МОКС).

Ni-модифицированный Al-МОКС охарактеризован с использованием широкого круга физико-химических методов (БЭТ, атомно-силовой микроскопии, рентгенофазового и термогравиметрического анализов, ИК-спектроскопии). Показано, что полученный наноматериал имеет упорядоченную структуру стержнеобразных кристаллов размером 50 нм. Установлено, что Ni-модифицированный Al-МОКС имеет в 6 раз больший диаметр пор по сравнению с немодифицированным Al-МОКС.

Секция 3

Ni-модифицированный Al-МОКС может быть использован в качестве гетерогенного катализатора процессов гидрирования, окисления различных соединений алифатического и ароматического ряда.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки России в рамках базовой части государственного задания.

- 1 J. Luo, J. Wang, G. Li, Q. Huo, Y. Liu. *Chem. Commun.*, 2013, **49**, 11433-11435.
- 2 S. Ma, H.-C. Zhou. *Chem. Commun.*, 2010, **46**, 44-53.
- 3 J. Liu, L. Chen, H. Cui, L. Zhang, C.-Y. Su. *Chem. Soc. Rev.*, 2014, **43**, 6011-6061.
- 4 L. Ma, C. Abney, W. Lin. *Chem. Soc. Rev.*, 2009, **38**, 1248-1256.
- 5 E.N. Koukaras, T. Montagnon, P. Trikalitis, A.D. Zdetsis, G.E. Froudakis. *J. Phys. Chem. C*, 2014, **118**, 8885-8890.
- 6 G. Ferey. *Dalton Trans.*, 2009, **23**, 4400-4415.
- 7 G. Ferey. *Chemical Society Reviews*, 2008, **37**, 191-214.
- 8 D. Evans, C.J. Sumby, C.J. Doonan. *Chem. Soc. Rev.*, 2014, **43**, 5933-5951.

СИНТЕЗ НАНОЧАСТИЦ ВИСМУТА ЖИДКОФАЗНЫМ МЕТОДОМ В МАТРИЦЕ ПОРИСТЫХ СТЕКОЛ

Голов О.В.

Санкт-Петербург, РГПУ им. А.И.Герцена,

azzzzot@yandex.ru

Наночастицы металлического висмута имеют разнообразное применение во многих сферах от медицины до термоэлектрических установок. Основным направлением исследований является изучение условий и методик их получения.

В данной работе был усовершенствован метод получения частиц восстановлением оксида висмута глицерином[1]. Для ограничения размеров получающихся частиц в качестве реакторов были использованы пластиинки пористого стекла (ПС) со средним радиусом пор $r_p = 4.5$ нм и $r_p = 70$ нм.

Пластины пропитывали 1м раствором нитрата висмута, высушивали и прокаливали при температуре 500°C до полного разложения нитрата в оксид висмута, после чего помещали в глицерин и выдерживали при 200 °с в течении 1.5 часов. В результате последующего восстановления оксида получающийся висмут образовывал наночастицы, и значительная их часть диффундировала из пространства ПС в глицерин.

Для исследования полученных частиц висмута их суспензию в глицерине помещали на атомарно гладкую поверхность и испаряли глицерин под вакуумом; выделенные частицы анализировали методом атомно-силовой микроскопии. Полученные данные позволяют говорить о том, что размеры частиц висмута, полученных в ПС ($r_p = 4.5$ нм), не превышают 8-10 нм, а частицы, полученные в широкопористом стекле ($r_p = 70$ нм) имеют размер 60-100 нм. Для выделения макроколичеств наночастиц висмута полученные суспензии нагревали до 210 и 230°C. В результате снижения вязкости глицерина и коагуляции частиц образовывались их агломераты со средними размерами около 300 нм (при 210°C) и 5 мкм (при 230°C). Получаемые частицы выделяли на центрифуге и промывали этиловым спиртом. Проведенный рентгеноструктурный анализ показал, что полученные низкоразмерные частицы представляют собой чистый висмут ромбоэдрической кристаллической структуры.

Таким образом, использование матриц пористого стекла в качестве реакторов обеспечивает получение наночастиц висмута с большим выходом и узким распределением по размерам, а также позволяет отказаться от использования поверхностно-активных реагентов, сдерживающих коагуляцию и применяемых в большинстве известных жидкофазных методов получения наночастиц.

1. Junwei Wang, Xun Wang, Qing Peng, and Yadong Li. *Inorg. Chem.*, 2004, **43**, 7552-7556.

ОСОБЕННОСТИ СОЛЮБИЛИЗАЦИИ В МИЦЕЛЛЯРНЫХ РАСТВОРАХ ПАВ РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ

Дремук А.П., Киенская К.И., Авраменко Г.В.

Российский химико-технологический университет имени Д.И.Менделеева, Москва, Россия
dremuk-alena@mail.ru

Одно из наиболее важных свойств мицеллярных систем - их способность солюбилизировать различные соединения. Прямые мицеллы поверхностно-активных веществ (ПАВ) аккумулируют незначительно растворимые в воде органические вещества, существенно повышая их растворимость в водной среде. Говоря о косметико-гигиенических моющих средствах, явление солюбилизации интересно с двух сторон: раствор ПАВ (или смеси ПАВ) как среда для растворения вспомогательных веществ, включаемых в состав композиции, и солюбилизация как фактор моющего действия раствора ПАВ по отношению к кожному и волоссяному покрову [1].

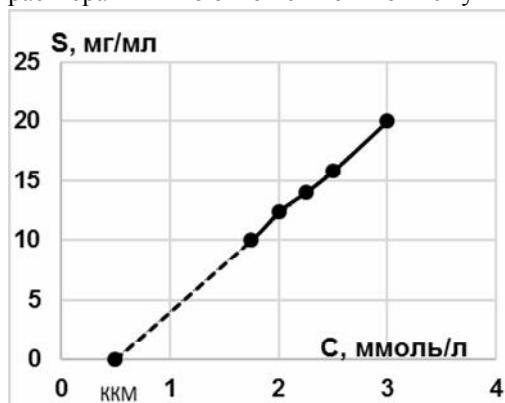


Рис. 1. Изотермы солюбилизации отдушки в водном мицеллярном растворе тройной смеси ПАВ в соотношении 5/2/1

самоорганизованных ансамблей молекул ПАВ и позволяет определить их солюбилизационную емкость (СЕ) по отношению к данному солюбилизату [2]. Полученные из соответствующих изотерм солюбилизации значения СЕ и ККМ приведены в табл. 1. В случае тройной смеси ПАВ солюбилизационная емкость по отношению к отдушке существенно возрастает.

Таблица 1. Свойства индивидуальных ПАВ и их смесей при различных соотношениях

ПАВ	СЕ	ККМ, ммоль/л
Каприлил/каприл глюкозид	0,05	8,0
Кокамидопропилбетаин	0,03	5,8
Лаурилсульфат натрия	0,03	10,0
Тройная смесь в соотношении 5/2/1	0,40	0,5

[1] М. Ю. Плетнев. Косметико-гигиенические моющие средства. М.: Химия, 1990. - 272 с.

[2] А.И. Русанов. Мицеллообразование в растворах поверхностно-активных веществ. СПб.: Химия, 1992. – 280 с.

Секция 3

СИНТЕЗ И РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ НАНОРАЗМЕРНОГО ФЕРРО-ХРОМО-МАНГАНИТА $\text{LaLiFeCrMnO}_{6,5}$

Касенов Б.К.¹, Касенова Ш.Б.¹, Сагинтаева Ж.И.¹,
Сейсенова А.А.¹, Куанышбеков Е.Е.²

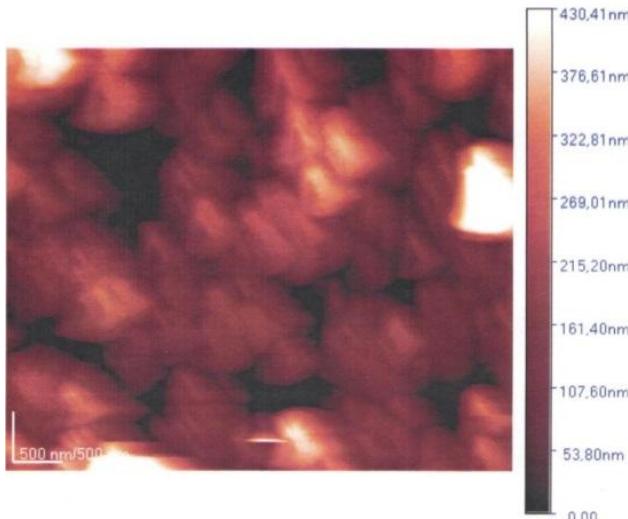
¹Химико-металлургический институт им. Ж. Абисеева, г. Караганда, Казахстан,
kasenov1946@mail.ru

²Карагандинский государственный университет им. Е.А. Букетова, г. Караганда, Казахстан

Синтез и исследование физико-химических свойств мanganитов, хромитов и ферритов редкоземельных элементов, допированных оксидами легких (щелочных, щелочноземельных) металлов имеет определенный теоретический и практический интерес в связи с их полифункциональными свойствами [1]. Определенный интерес вызывает сочетание мanganитов, хромитов и ферритов в одном соединении, в виде как ферро-хромомanganитов и особенно получение их наночастиц.

В данной работе проводятся результаты синтеза наноразмерных частиц состава $\text{LaLiFeCrMnO}_{6,5}$. Соединение синтезировано методом керамической технологии при 800 - 1200°C. Исходными реагентами служили La_2O_3 (марки «ос.ч.»), Li_2CO_3 , Fe_2O_3 , Cr_2O_3 и Mn_2O_3 (квалификации «чда»). Наноразмерные частицы синтезированного соединения получали измельчением его на вибрационной мельнице компании Retsch (Германия) марки «MM301». Скорость от 3 до 30 Гц (180-1800 вибраций в минуту). Продолжительность измельчения 40 мин.

Размеры измельченных частиц устанавливали на электронном микроскопе JSPM-5400 Scanning Probe Microscope “JEOL”. Ниже на рисунке представлена электронная микроскопия соединения.



Электронная микроскопия $\text{LaLiFeCrMnO}_{6,5}$

Рентгенографическое исследование наноразмерных частиц $\text{LaLiFeCrMnO}_{6,5}$ проводили на дифрактометре ДРОН - 2,0. На основании индицирования установлено, что $\text{LaLiFeCrMnO}_{6,5}$ кристаллизуется в кубической сингонии со следующими параметрами решетки: $a=20,181\pm0,03\text{\AA}$, $V^0=8219\pm0,09\text{\AA}^3$, $Z=8$, $V^0_{\text{эл.яч.}}=1027,40\pm0,01\text{\AA}^3$, $\rho_{\text{рент.}}=5,05$; $\rho_{\text{пикн.}}=5,10\pm0,06 \text{ г/см}^3$.

1. С.Ф. Пальгусев, В.К. Гильдерман, В.И. Земцова. Высокотемпературные оксидные электронные проводники для электрохимических устройств. – М.: Наука, 1990, 197 с.

Секция 3

ГИДРОДИНАМИЧЕСКИЕ, ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТА «ПОЛИВИНИЛОВЫЙ СПИРТ - ФУЛЛЕРЕНОЛ»

Пенькова А.В.¹, Дмитренко М.Е.¹, Михайлова М.Е.¹, Семенов К.Н.¹, Плиско Т.В.²

¹Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

² Институт физико-органической химии НАН Беларусь, г. Минск, Республика Беларусь

a.penkova@chem.spbu.ru

В настоящее время, мембранные методы находят широкое применение в различных областях науки и техники что вызывает необходимость создания мембран, обладающих улучшенными транспортными и физико-химическими характеристиками. Одним из наиболее актуальных методов приготовления усовершенствованных мембран является модификация полимерных матриц неорганическими наночастицами, создание так называемых мембран со смешанной матрицей. Данный тип мембран сочетает в себе уникальные свойства полимера и наночастицы, которые проводят к улучшению физико-химических характеристик материала.

Целью данной работы являлся синтез фуллеренола $C_{60}(OH)_{12}$, а также получение и изучение композита на основе поливинилового спирта, модифицированного фуллеренолом с последующим приготовлением полимерных мембран на его основе. В настоящей работе была исследована связь между свойствами формовочных растворов и получаемыми композитными мембранами. Гидродинамические свойства водных растворов ПВС, фуллеренола и композитов ПВС с различным содержанием фуллеренола были исследованы методом динамического светорассеяния. Структурные и физико-химические особенности мембран были изучены методом сканирующей электронной микроскопии, спектральными методами и иммерсионным сорбционным методом. Свойства поверхности модифицированных мембран были охарактеризованы посредством измерения контактных углов по воде. Транспортные свойства мембран были изучены при разделении различных водно-органических смесей в процессе первапорации. Было показано, что введение фуллеренола в поливиниловый спирт существенно изменяет физико-химические свойства полимера и приводит к улучшению транспортных характеристик мембран.

Работа проведена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований проект № 15-58-04034 бел_мол_а. Экспериментальная работа была проведена в ресурсных центрах Санкт-Петербургского государственного университета: Междисциплинарном ресурсном центре по направлению «Нанотехнологии», РЦ Термогравиметрические и калориметрические методы исследования, РЦ Методы анализа состава вещества, РЦ Физические методы исследования поверхности, РЦ Геомодель.

MIXED MATRIX MEMBRANES BASED ON POLYVINYL CHLORIDE FOR HYDROPHOBIC PERVAPORATION

Penkova A.V.¹, Dmitrenko M.E.¹, Roizard D.²

¹St. Petersburg State University, St. Petersburg, Russia

² CNRS, Université de Lorraine, ENSIC, 1 rue Granville, 54000 Nancy, France

a.penkova@chem.spbu.ru

Nowadays membrane processes are widely used in science and industry. It requires the development of new high-performance membrane materials with improved physical-chemical and transport characteristics. One of the ways to get tailoring properties of polymeric membrane materials is their modification by inorganic particles. In this work, polyvinyl chloride (PVC) was chosen as a membrane material. This polymer has good chemical and physical properties, and low cost. The disadvantage of this polymer as a membrane material is low permeability.

Секция 3

In the present research the effect of the addition of inorganic (fullerene C₆₀ and fullerenol C₆₀(OH)₁₂) particles to the PVC matrix on the physical-chemical and transport properties of the membranes is investigated. Preparation of composites was performed by the solution method. To improve the transport properties the composite membranes were developed by creating a thin selective PVC layer on industrial porous supports. Structural and physical characteristics of diffusion membranes were studied by IR spectroscopy, SEM microscopy, thermogravimetric analysis and differential scanning calorimetry. The transport properties of membranes were investigated under separation of toluene-heptane mixtures by pervaporation. It was shown that the addition of particles that have different nature to PVC matrix leads to the significant change of properties of the membrane due to changes in the structure and morphology.

Acknowledgment:

This work was supported by grant of RFBR No. 15-58-04034. The experimental work was facilitated by equipment from Resource Center of Thermal Analysis and Calorimetry, Resource Center for Nano technology, Resource Center of Innovative technologies of composite nanomaterials at St. Petersburg State University.

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ И СОСТОЯНИЯ ПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ Pd-P КАТАЛИЗАТОРОВ НА ИХ СВОЙСТВА В ГИДРИРОВАНИИ НИТРОХЛОРБЕНЗОЛОВ

Скрипов Н.И., Белых Л.Б., Стеренчук Т.П., Шмидт Ф.К.

Иркутский государственный университет, Иркутск

belykh@chem.isu.ru

С начала XXI в. все больший интерес исследователей вызывает новый класс катализаторов гидропроцессов - фосфиды переходных металлов, которые оказались более эффективными, чем сульфидированные Со-Мо и Ni-Mo катализаторы для процессов гидродесульфидирования, гидродеазотирования, гидродехлорирования.

В докладе представлены результаты исследования свойств Pd-P катализаторов, полученных восстановлением Pd(acac)₂ водородом при 80 °C в присутствии белого фосфора (P/Pd = 0.3 - 1.0) в среде ДМФА, в гидрировании *o*-, *m*-, *n*-нитрохлорбензолов. Рассмотрено влияние различных параметров (отношение реагентов, температуры, концентрации) на количественные характеристики образующихся наночастиц и предложены оптимальные условия для их формирования.

Методами HRTEM в сочетании с электронной дифракцией и РФА показано, что наночастицы Pd-P катализатора (P/Pd = 1.0) состоят преимущественно из фосфida палладия Pd₅P₂; присутствуют также фосфид PdP₂ и малые кластеры Pd(0). На поверхности наночастиц палладий находится в форме фосфida (Pd3d_{5/2} = 336.2 eV; P 2p_{3/2} = 130 eV) и малых кластеров палладия диаметром ≈ 1 нм. В отличие от высокотемпературных методов синтеза фосфидов металлов, формирование Pd-P катализатора в мягких условиях протекает через ряд стадий, включающих редокс-процесс между Pd(acac)₂ и белым фосфором с образованием наночастиц PdP₂, H₃PO₃ и acacH; последующее восстановление непрореагировавшего Pd(acac)₂ водородом при 80 °C и реакцию атомов Pd(0) с фосфидом PdP₂. Частичное гидролитическое превращение PdP₂ в присутствии следов кислорода и воды приводит к образованию малых кластеров Pd(0). Образование малых кластеров палладия обуславливает высокую селективность Pd-P катализаторов в гидрировании *o*-НХБ по *o*-хлоранилину из-за структурной чувствительности гидрогенолиза связи C-Hal.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 14-03-32001_мол_а.

Секция 3

ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ ФОСФАТОВ КАЛЬЦИЯ, ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ ПРОТОТИПА ПЛАЗМЫ КРОВИ ЧЕЛОВЕКА

Кутузова Ю.А. , Голованова О.А.

Федеральное бюджетное государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Омский государственный университет им. Ф. М. Достоевского», Омск, пр-т Мира 55а
j.a.kutuzova@chemomsu.ru

В плазме крови человека образуются соединения входящие в состав патогенных минералов и являются причинами различных болезней человека. Такие патогенные минеральные образования как, кальцификаты артериальных стенок являются причиной болезней, например, артериосклероз - заболевание, которое характеризуется отложением солей кальция в фиброзных бляшках. Связь с этим изучение кристаллизации и свойств малорастворимых соединений является перспективным направлением.[1]

Цель работы – изучение кристаллизации фосфатов кальция из прототипов плазмы крови человека и исследование их свойств.

Для изучения кристаллизации раствора, моделирующего состав плазмы крови, были приготовлены несколько растворов с различным исходным пересыщением 5, 10, 20, 30, 40, 50, 100, при варировании времени старения осадка (1 неделя – 2 месяца).

Полученные твердые фазы были изучены методом рентгенофазового анализа и ИК спектроскопии. Во всех фазах присутствует октакальцийфосфат, карбанатгидроксиапатит, витлокит. Исследование биоактивности проводилось в 3 растворителях: 0.9% растворе NaCl, трикс-буфер, ацетатный буфер ($pH=5.5$).

При изучение биоактивности в 0.9% растворе NaCl получили зависимость пересыщения и времени синтеза от концентрации кальция. Видно, что все твердые образцы делятся на 2 группы: с пересыщением 30 - 100 и с 5 – 20.(рис.1)

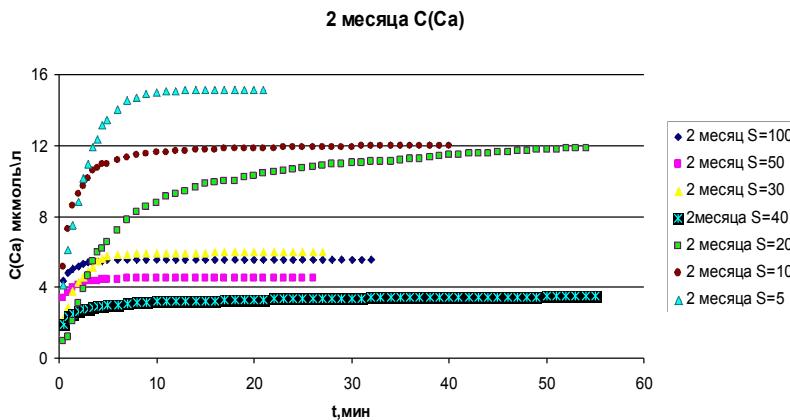


Рис.1 Зависимость пересыщения для времени синтеза 8 недель от концентрации кальция в 0.9% растворе NaCl

В ацетатном буфере не наблюдается подобной зависимости. Но по средним значениям скоростей растворения мы можем сказать, что растворение в ацетатном буфере происходит быстрее, чем в двух других.

Таким образом, в ходе проведенного исследования осуществлен синтез из прототипов плазмы крови человека в зависимости от пересыщения и времени синтеза. Установлено более эффективное растворение наблюдается в ацетатном буфере.

1. Л. М. Ламанова. Вестник ТГУ. №337. 2010. С. 194-197.

Секция 3

БОДИПЫ-МЕЧЕННЫЕ ГИБРИДНЫЕ СТРУКТУРЫ, СФОРМИРОВАННЫЕ ПО ТИПУ «ЯДРО-ОБОЛОЧКА» НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННОГО ПОЛИГУАНИДИНАМИ КРЕМНЕЗЕМА

Гончаренко А.А.¹, Тимин А.С.¹, Румянцев Е.В.¹, Хаширова С.Ю.²

¹*Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия*

²*Кабардино-Балкарский государственный университет имени Х.М. Бербекова*

Alexs.goncharenko@yandex.ru

Современным направлением науки на стыке химии, биологии и медицины является создание сенсоров для диагностики заболеваний, детекции единичных раковых клеток, маркеров движения лекарственных препаратов и биомолекул в реальном времени. Эти исследования невозможны без поиска новых веществ и материалов, комбинации которых позволяли бы получать удобные во всех отношениях частицы, формы и препараты. В частности, одним из наиболее простых способов контроля распределения лекарственных веществ в органах и тканях является создание частиц, связывающая матрица которых совмещает в себе лекарство, биомаркер, а также другие компоненты, способствующие увеличению растворимости, биотранспорта и связывающей способности к определенным клеточным структурам. Усилия многих исследователей сегодня сосредоточены также на поиске технологий, позволяющих сделать эти частицы магнито-, фото- и хемоуправляемыми. Наш коллектив направил исследования в сторону технологий создания наноразмерных частиц, совмещающих в себе механически прочный каркас полимерного кремнезема, полученный по золь-гель технологии, пришитый к нему функциональный биоцидный полимер, содержащий гуанидининовые фрагменты и химически инертные борфоридные комплексы дипирринов (BODIPY), проявляющие уникальное сочетание спектральных и фотофизических свойств [1, 2].

С использованием методов «мокрой» химии были синтезированы различные ультрадисперсные материалы, среди которых можно выделить ансамбли частиц, сформированных по типу «ядро – оболочка». Эти частицы, в свою очередь, в зависимости от используемой технологии получения, имеют полые ядра, что позволяет рассматривать такие частицы как перспективные наноконтейнеры для адресной доставки лекарственных веществ. Закрепление на поверхности частиц химически инертных BODIPY-флуорофоров позволило увеличить функциональность таких материалов. Все полученные материалы охарактеризованы методами ИК, UV-VIS- и флуоресцентной спектроскопии, лазерной дифракции (определение размеров), электронной микроскопии и рентгеновской дифракции. Показано, что в ряде случаев удается подобрать условия для получения одинаковых по структуре и размерам частиц, т. е. воспроизводимого синтеза. Изучена степень закрепления BODIPY на поверхности ряда наночастиц и ее зависимость от pH окружающего раствора. Функциональность синтезированных частиц для нужд фармакологии продемонстрирована на примере двух современных противораковых препаратов – сульфасалазина и доксорубицина. Более подробные сведения представлены в докладе.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта №15-33-20002мол_а_вед.

1. Тимин А.С., Баланцева Е.В., Хаширова С.Ю., Румянцев Е.В. и др. *Colloids and Surfaces A: Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **2015**, 477, 26–34.

2. Loudet A., Burgess K. *Chem. Rev.*, **2007**, 107(11), 4891–4932.

ТРОМБОЛИТИЧЕСКИЕ АЛЮМООКСИДНЫЕ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МАТЕРИАЛЫ

Чапурина Ю.Е., Виноградов В.В.

Университет ИТМО, Санкт-Петербург, Россия

chapurina@scamt.ru

Тромболитические ферменты, такие как активатор плазминогена тканевый и активатор плазминогена урокиназного типа, а также стрептокиназа, широко применяются в

Секция 3

тромболитической терапии, направленной на устранение частичной или полной закупорки сосудов, возникающей в результате процесса тромбообразования. Ферменты, однако, имеют ограничения в применении, связанные в первую очередь с быстрой потерей активности, а также относительно высокой стоимостью [1]. Поэтому закономерным преодолением этих препятствий стало бы создание конструкций, в которых молекула фермента сохраняла бы активность в течение долгого времени, и была бы защищена от дезактивирующих агентов.

Благодаря золь-гель процессу стало возможным объединение биохимии и неорганического материаловедения, и, таким образом, создание биоактивных материалов нового поколения, позволяющих ферментам, энтрарированым внутрь золь-гель матриц, сохранять активность [2].

Получаемые композиты имеют уникальную наноархитектуру: с одной стороны, размер основных пор у материала соответствует размеру молекул фермента, и это приводит к блокировке последнего в структуре материала; с другой стороны, в матрице присутствуют и более крупные поры, и субстрат для фермента (плазминоген) мигрирует через большие (20 нм) поры, пока не достигнет тромболитического фермента, находящегося в порах малого диаметра (приблизительно 4 нм). При этом большие и маленькие поры сообщаются между собой, обеспечивая высокую вероятность возникновения контакта фермент-субстрат [1], и образования фермент-субстратного комплекса, в результате чего плазминоген преобразуется в плазмин, разрушающий тромбы, превращая белок фибрин, составляющий основу тромба, в фибриноген.

Целью нашего исследования стало создание материала, который препятствовал бы образованию тромбов. Средой для энтрарирования был выбран высокочистый золь оксигидроксида алюминия – бемита. Бемит – один из возможных полиморфов оксида алюминия, одобренный FDA (Food and Drug Administration) для парентерального введения в организм человека. В качестве тромболитического фермента использовались стрептокиназа и активатор плазминогена урокиназного типа. Для приготовления фибринового сгустка *in vitro* использовали человеческую плазму крови и раствор тромбина.

При помощи кривых тромболизиса были определены концентрационные пределы и уровень активности тромболитических золь-гель систем. Показано пролонгированное действие препаратов в течение длительного времени. Показана активность синтезированного образца в экспериментах по растворению фибриновых сгустков во фрагментах сосудистых имплантов, на стенки которых он был нанесён в качестве покрытия [4].

На данном этапе можно говорить о возможности появления концептуально новых препаратов для терапии тромбоза, точнее, о предотвращении его возникновения. Планируется продолжение исследования свойств материалов *in vitro* и *in vivo*, создание тромболитических коллоидов и отработка методики нанесения покрытий для имплантатов кровеносных сосудов.

1. Vas.V. Vinogradov, A.V. Vinogradov, V.E. Sobolev, I.P. Dudanov, Vlad.V. Vinogradov. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2015, **73**, Issue 2, 501-505.
2. D. Avnir, S. Braun, O. Lev, M. Ottolenghi. *Chem. Mater.*, 1994, **6**, 1605-1614.
3. D. Avnir, T. Coradin, O. Lev, J. Livage. *Journal of Materials Chemistry*, 2006, **16**, 1013-1030.
4. Y. Chapurina, Vas.V. Vinogradov, A.V. Vinogradov, V.E. Sobolev, I.P. Dudanov, Vlad. V. Vinogradov. *Journal of Medicinal Chemistry*, 2015. DOI: 10.1021/acs.jmedchem.5b00654

НОВЫЙ ПЕРОКСО МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ КОМПОЗИТНЫХ СФЕР СИЛИКА-ТИТАНИИ

Морозов Р.С.¹, Кривцов И.В.^{1,2}, Авдин В.В.¹, Garcia J.R.²

¹Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия;

² University of Oviedo, Oviedo, Spain

yanatulskoi@mail.ru

Сферические частицы, содержащие диоксид титана широко применяются в таких областях как: гетерогенный окислительный катализ, фотокатализ, получение материалов для

Секция 3

хроматографических колонок. В исследования в этой области постоянно вовлекаются новые композитные материалы на основе оксида титана. Получение композитов направлено на увеличение удельной площади поверхности, поверхностной кислотности, улучшение распределения активных центров и подавление кристаллизации оксида титана при высоких температурах. Мы разработали новый способ синтеза наноразмерных композитных сфер силика-титаний, используя пероксокомплекс титана, который недавно был использован для получения фотокатализаторов $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$. [1]

Сущность предложенного пероксо метода заключается в соосаждении водного пероксокомплекса титана и тетраэтилортосиликата (ТЕОСа) в щелочном водно-спиртовом растворе. Размер частиц легко контролируется выбором растворителя и меняется в пределах 100-500 нм. Соотношение Ti/Si в полученных частицах соответствует соотношению их прекурсоров в реакционной смеси. Характеристики пористости композитов силика- титаний контролируются пост-синтетической обработкой. Свежеполученные и прокаленные композиты являются непористыми и имеют низкую площадь поверхности около 10 м²/грамм. Пост-синтетическая обработка позволяет повысить удельную площадь поверхности более чем в 10 раз, при этом частицы сохраняют сферическую форму и имеют узкий диапазон распределения пор по размерам.

Получение высоко гомогенных композитов силика-титаний с точки зрения наличия связей Si-O-Ti была подтверждена XPS, FTIR, DR UV спектроскопией и наблюдением на TEM. Полученные материалы представляют большой интерес для различных сфер применения таких как гетерогенный катализ и адсорбция.

1 I. Krivtsov, M. Ilkaeva, V. Avdin, S. Khainakov, J.R. Garcia, E. Diaz, S. Ordonez, L. Faba, *J. Colloid. Interface Sci.*, 2015, **444**, 87-96.

СИНТЕЗ НАНОСПЛАВА NiCu. ЗАЩИТНАЯ ХИМИЧЕСКАЯ ПАЙКА ЗОЛОТОМ

Левшанов А.А., Давыдова О.И., Агафонов А.В.

Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия
ava@isc-ras.ru

В настоящие времена создание оптически прозрачных электропроводных систем, альтернативных используемому в микроэлектронике оксиду индия-олова является актуальной задачей. Перспективными являются переколяционные пленки из нанопроволок, что может быть основой для создания прозрачных токопроводящих покрытий. Перспективным материалом для формирования нанопроводов является медь, обладающая высокой проводимостью и относительно низкой ценой. Однако медь очень быстро окисляется, теряя свои токопроводящие свойства, что пагубно влияет на работу электроприборов. Данную проблему можно решить, изолировав поверхность меди тонким защитным слоем или использовать сплавы, которые менее подвержены влиянию окисления. Композиция на основе никеля и меди отлично подходит для данных целей. Кроме того, данный материал обладает магнитными свойствами, и его можно использовать для поглощения ЭМИ. Так как магнитные наночастицы в основном образуют сферическую форму, нами был разработан метод формирования нитеобразных структур с помощью химической пайки наночастицами золота.

В данной работе, методом восстановления солей меди и никеля в водном растворе аминов, были получены наноразмерные порошки композита никель-медь сферической формы. Методом фотолиза наночастицы композита были покрыты защитным слоем золота. По данным рентгено-фазового анализа помимо фазы чистой меди и никеля частицы включают фазы естественных оксидов Cu_2O , CuO и NiO , которые не значительно изменяют свойства материала в целом. Полученные порошки нанопроволок охарактеризованы также методами сканирующей электронной микроскопии, динамического светорассеяния, ИК-спектроскопии. С помощью сканирующей электронной

Секция 3

микроскопии было доказано, что частицы имеют нитеобразную форму с размерами – 50-100 нм в диаметре и 1-1,5 мкм в длину. Из полученных наночастиц под действием магнитного поля была сформирована токопроводящая прозрачная перколоационная сетка на поверхности полимерного субстрата.

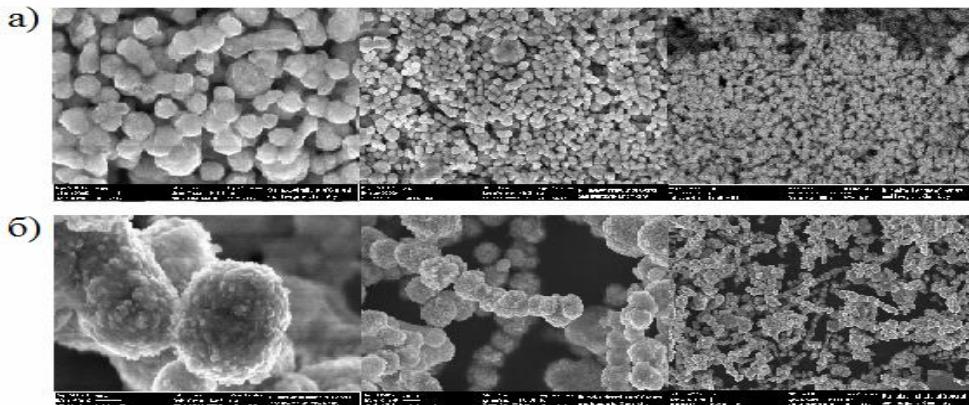


Рис.1. Микрофотографии полученные с помощью сканирующей электронной микроскопии: а) наночастиц композита NiCu, б) наночастиц композита NiCu, покрытых защитным слоем золота

ПОЛУЧЕНИЕ МОНОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СЛОЕВ 5,10,15-ТРИФЕНИЛКОРРОЛА

By Тхи Тхao¹, Майорова Л.А.¹, Березин Д.Б.¹, Булкина Т.А.¹, Койфман О.И.^{1,2}

¹Институт макрогетероциклических соединений Ивановского государственного химико-технологического университета, Иваново, Россия

²Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия
motlandenho_2012@mail.ru

Структурные аналоги порфиринов - корролы (H_3Cor) и их металлокомплексы (MCor) представляют интерес как перспективные катализаторы, хемосенсоры, молекулярные рецепторы и фотопреобразователи энергии [1].

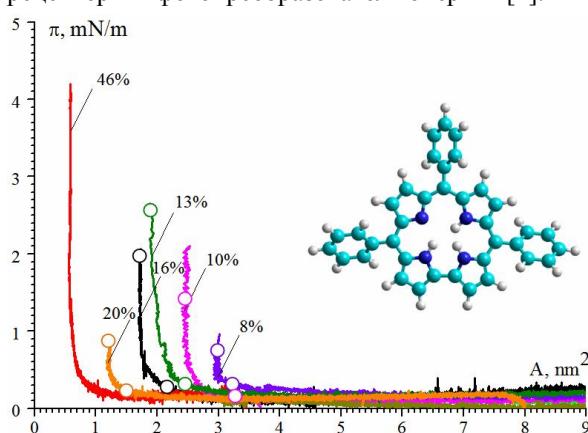


Рис. 1. π - A - изотермы $H_3[(ms-Ph)_3Cor]$, полученные при различных исходных степенях покрытия поверхности корролом $c_{face} = 8\%, 10\%, 13\%, 16\%, 20\%, 46\%$. Точкиами показаны границы монослоевого состояния

Основной задачей данной работы было получение стабильных плавающих монослоев **5,10,15-трифенилкоррола** $\{H_3[(ms-Ph)_3Cor]\}$ (вставка на рис.1) на поверхности раздела вода-воздух из раствора в дихлорметане ($C=1,1 \cdot 10^{-4}$ моль/л) и определение их основных характеристик при различных исходных степенях покрытия поверхности (c_{face}).

Структура слоев анализировалась в рамках модели наноструктурированного М-монослоя с помощью количественного метода анализа изотерм сжатия [2]. Модельные значения величин площадей проекции молекул $H_3[(ms-Ph)_3Cor]$ ($A_{proj,face}=1.6 \text{ nm}^2$) и на

Секция 3

одну молекулу в плотнейшей упаковке ($A_{pak(face)}=1.9 \text{ нм}^2$) были рассчитаны в пакете программ HyperChem 8.08 (метод расчетов MM+).

Показано, что коррол, при данной концентрации раствора и скорости сжатия слоя $v = 3,2 \text{ см}^2/\text{мин}$, в отличие от большинства азапорфиринов, формирует стабильные монослои (с *face-on*- и *edge-on* расположением молекул в двумерных наноагрегатах) только в узком диапазоне начальных степеней покрытия поверхности – c_{face} от 5% до 20% (рис.1). При значениях $c_{face} > 20\%$ уже при самых малых поверхностных давлениях фиксируется образование полислоев.

Определены основные характеристики полученных монослоев: агрегационное число; площадь, приходящаяся на одну молекулу в агрегате, содержание воды в М-агрегатах, сжимаемость монослоя B , площадь агрегата, диаметр агрегата, степень покрытия поверхности наноагрегатами, расстояние между ними в начале стабильного монослоевого состояния и другие.

Работа выполнена при поддержке Гранта РФФИ 15-42-03211-а и Государственного задания Министерства образования и науки РФ.

1. I. Aviv, *Z.Gross.Chem. Comm*, 2007, 1987-1999.

2. Л.А. Майорова. *Диссертация на соискание ученой степени доктора физико-математических наук*, 2012, 382с.

ЭНТРАПИРОВАНИЕ В ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МАТРИЦЫ КАК СПОСОБ ЗАЩИТЫ ФЕРМЕНТОВ ОТ ДЕЙСТВИЯ УЛЬТРАФИОЛЕТОВОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

Шаповалова О.Е. , Виноградов В.В.

Университет ИТМО, Санкт-Петербург, Россия

Деструктивно-модифицирующее действие ультрафиолетового света на белки изучали многие исследователи в течение долгих лет. В основном оно связано с фотохимическими повреждениями макромолекулы белка. Основными хромофорами белков являются ароматические аминокислоты – триптофан, тирозин и фенилаланин, а также цистеин, которые ответственны за функционально активное поглощение света в области 200–400 нм [1]. Под действием ультрафиолетового света происходит окисление ароматических групп и цистеина, а также разрыв дисульфидных связей, что может приводить к инактивации белка. В ряде случаев этот вопрос имеет критическое значение, например для биофармацевтических препаратов и ферментов пищевой промышленности, т.к. фотодеградация может приводить к изменениям в первичной, вторичной и третичной структурах белка, что уменьшает срок хранения таких препаратов и их эффективность.

В данной работе представлен способ защиты ферментов от UV-A (320–400 нм), UV-B (280–320 нм) и UV-C (200–280 нм) излучений путём их энтралпирования в золь-гель бемитовые (оксигидроксид алюминия) матрицы, в том числе допированные производными бензофенона, применяемыми в качестве эффективных УФ-протекторов: 2-гидроксибензофенона, 2,2'-дигидроксибензофенона и 2,2'-дигидрокси-4-метоксибензофенона. В качестве модельного фермента была выбрана карбоангидраза, а также были изучены более специфические ферменты: кислая фосфатаза и пероксидаза хрена, используемые для терапии трудноизлечимых заболеваний.

В ходе исследований было показано, что наиболее разрушающее действие на ферменты оказывает UV-C излучение, средним по тяжести пришлось UV-B излучение, и наименьшим влиянием обладает UV-A излучение, что коррелируется с пиками поглощения самих ферментов. Для защиты в UV-C области лучшие результаты показали бемитовые матрицы с добавлением 2,2'-дигидроксибензофенона и 2,2'-дигидрокси-4-метоксибензофенона. Если активность свободных ферментов падала полностью, то в первом случае энтралпирования остаточная активность карбоангидразы сохранилась на уровне 89±6%,

Секция 3

кислотной фосфатазы – на $73\pm5\%$. Во втором случае на $87\pm7\%$ и $72\pm5\%$, соответственно. Сама по себе бемитовая матрица стабилизирует ферменты от денатурирующих УФ воздействий гораздо хуже: остаточная активность карбоангидразы оказалась на уровне $50\pm5\%$, $17\pm3\%$ для кислой фосфатазы и $16\pm3\%$ для пероксидазы хрена. Полученные результаты дают оптимистические прогнозы для использования в дальнейшем такого способа защиты ферментов от действия ультрафиолетового излучения.

1. David I. Pattison, Aldwin Suryo Rahmanto, Michael J. Davies. *Photochemical & Photobiological Sciences*, 2012, **11**, 38–53.

МАГНИТОУПРАВЛЯЕМЫЕ БИОАКТИВНЫЕ НАНОКОМПОЗИТЫ

Дроздов А.С., Виноградов В.В.
Университет ИТМО, Санкт-Петербург
drozdov@scamt.ru

Нанокомпозиты на основе ферментов и магнитных наночастиц являются одним из наиболее интересных и перспективных направлений в области нанотехнологий и наномедицины. Высокая каталитическая активность и специфичность ферментов, как катализаторов биологических процессов и магнитная восприимчивость магнитных наночастиц позволяет создать на их основе высокоактивные системы с возможностью легкого бесконтактного манипулирования. Одной из проблем, которая мешает реальному применению подобных систем в медицине, является сложность получения подобных композитов из материалов, которые признаны безопасными для внутривенного/внутримышечного введения. Среди всех существующих магнитных материалов для парентерального введения в организм человека одобрены только некоторые из оксидов железа: магнетит и магемит. Для объединения наночастиц и ферментов в композит требуется применение полимеров и стабилизаторов, которые также накладывают дополнительные ограничения на дальнейшее применение подобных систем [1-3].

Нами впервые был получен стабильный биосовместимый гидрозоль магнетитовых наночастиц без использования кислот и стабилизирующих агентов, ведущий себя аналогично магнитной жидкости. Отсутствие каких либо стабилизирующих агентов делает его полностью биосовместимым, позволяет образовывать ксерогель и делает пригодным для дальнейшего энтраxмента (захвата) ферментов. Используя полученный материал, нами был впервые осуществлен энтраxмент белков и ферментов в магнетитовую матрицу. Эксперименты с ферментами показали, что, будучи захваченными в подобную структуру, ферменты не теряют своей каталитической функции, и, более того, способны сохранять ее при температурах значительно превышающих температуру денатурации в свободном состоянии. Энтраxмование карбоангидразы, позволило увеличить температуру ее денатурации на $27\text{ }^{\circ}\text{C}$, что позволило ферменту сохранить свою каталитическую активность даже при $90\text{ }^{\circ}\text{C}$, в то время как в свободном состоянии активность полностью теряется уже при $68\text{ }^{\circ}\text{C}$. Энтраxмование таких важных терапевтических ферментов как кислая фосфатаза и пероксидаза хрена повысило температуру их денатурации на 22 и $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ соответственно. Благодаря отсутствию полимеров получающийся композит является полностью биосовместимым и может быть легко метаболизирован организмом. Использование разработанного нами подхода открывает широкие перспективы по созданию новых лекарственных средств и подходов для борьбы с онкологическими и эмбологенными заболеваниями.

- [1] C. Zhang, B. Wangler, B. Morgenstern, H. Zentgraf, M. Eisenhut, H. Untenecker, R. Kruger, R. Huss, C. Seliger, W. Semmler, F. Kiessling. *Langmuir*, 2007, **23**, 1427-1434.
- [2] E. Voros, M. Cho, M. Ramirez, A. L. Palange, E. Rosa, J. Key, Z. Garami, A. B. Lumsden, P. Decuzzi. *Adv. Funct. Mater.* 2015, **25**, 1709–1718.
- [3] S. Guo, D. Li, L. Zhang, J. Li, E. Wang. *Biomaterials*, 2009, **30**, 1881–1889.

Секция 3

ЗВЕЗДООБРАЗНЫЕ ДИСКОТИЧЕСКИЕ МЕЗОГЕНЫ ТРИФЕНИЛЕНОВОГО РЯДА. МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ПАРАМЕТРЫ И ПРОГНОЗ МЕЗОМОРФИЗМА

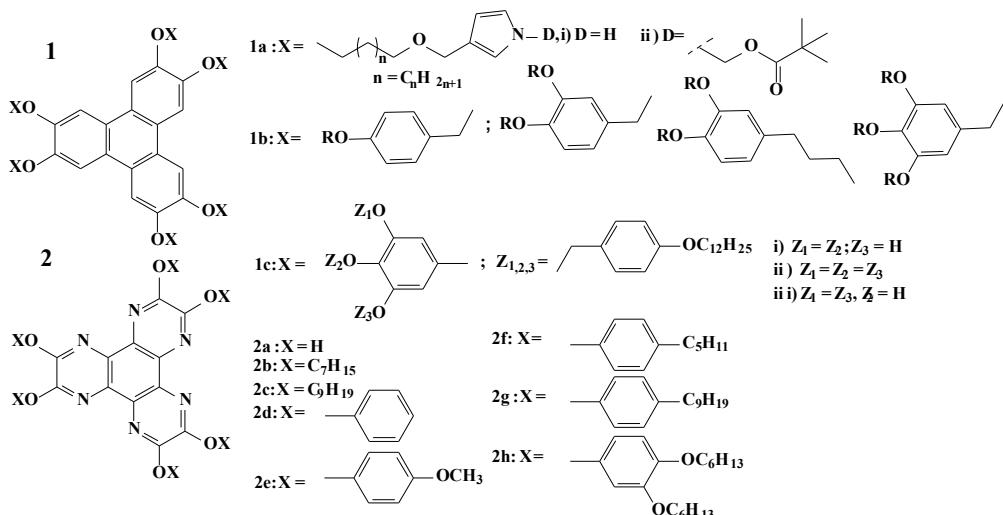
Ковалёва М.И., Акопова О.Б.

Научно-исследовательский институт наноматериалов ИвГУ, Иваново, Россия
arrow37@yandex.ru

Звездообразные дискотические мезогены (ЗДМ) являются объектами интенсивных исследований. Они привлекают к себе внимание как перспективные материалы для создания приборов нового поколения на нано уровне. Это связано с их полифункциональностью и легкой управляемостью различными полями (силовыми, электронными, сенсорными, световыми и др.) [1]. Исследование производных трифенилена по-прежнему остаются одним из наиболее актуальных направлений в конструировании и синтезе новых ЗДМ с универсальными прикладными свойствами.

Трудоемкость синтезов подобных мезогенов предполагает развитие прогностического подхода к поиску новых звездообразных дискотических соединений (ЗДС) с ЖК-свойствами. Развивая такой подход, мы применили метод прогнозирования мезоморфизма дископодобных веществ, предложенный в работе [2], к ЗДС различного строения с известным типом мезоморфизма, определив при этом возможность его использования для прогноза мезоморфизма у них [3]. Далее, на базе гетероциклических ЗДС с целью повышения достоверности прогноза были введены новые молекулярные параметры: M_{Sp} , K_{Sp} (MP), учитывающие массу и длину сплайсера звездообразного соединения [4].

Целью настоящего исследования является расчет и проверка использования MP , в том числе M_{Sp} , K_{Sp} , для прогноза мезоморфизма новой серии ЗДС трифениленового ряда с известным типом мезоморфизма (1, 2) и сравнение полученных результатов прогноза с экспериментальными данными по их ЖК свойствам.



Для этого было проведено моделирование и оптимизация моделей (1, 2) в среде *HyperChem Pro 6.0* методом молекулярной механики (ММ[†]). Из молекулярных моделей извлекались их геометрические характеристики, которые затем использовались для расчета MP и прогноза мезоморфизма с помощью программы «*CMP ChemCard*». Полученные данные по прогнозу сравнивались с ранее установленными сведениями по мезоморфизму этой серии соединений. Найдены корреляционные зависимости.

Работа выполнена при поддержке гранта Минобрнауки РФ (проектная часть) № 4.106.2014К.

- [1] D-S. Yao, B-Y. Zhang, W-W Zhang, M. Tian. *J. Mol. Struc.*, 2008, **881**. P. 83 – 89.
- [2] О.Б. Акопова. *Дис... докт. хим. наук*, 2008, 502.
- [3] М.И. Ковалёва, О.Б. Акопова. ЖК и их практ. использ., 2015, **15**, С. 97 – 104.
- [4] М.И. Ковалёва, О.Б. Акопова, *Вестник ИвГУ*, 2015, **15**.

Секция 3

ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИМЕРНОГО КОМПОЗИТА НА ОСНОВЕ ПОЛИПРОПИЛЕНА И НАНОЧАСТИЦ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ

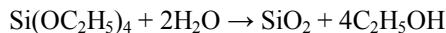
Ахмедова А.С., Никитина Л.В.

Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А.,

Саратов, Россия

lnikitina08@gmail.com

Среди полимерных материалов, появившихся за последние годы, достойное место занимает высокомолекулярный кристаллический полипропилен (ПП). Обладая ценным сочетанием свойств и, что очень важно, относительно низкой стоимостью, он чрезвычайно быстро внедрился во многие отрасли промышленности. Однако, зачастую, чтобы получить полимерные изделия для различных областей применения в зависимости от способа переработки приходится модифицировать и создавать новые композиционные материалы. Работа посвящена модификации полипропилена наноразмерными частицами диоксида кремния. В качестве полимерной матрицы использовалась смесь отечественного ПП марки ППСК 50-1 (молекулярная масса 300-700 тыс., максимальная степень кристалличности 73-75%, плотность 0,92-0,93 г/см³ при 20°C, t_{пп} 172 °C) и 20 масс.% армлена (модифицированный полипропилен путем введения в него стекловолокна, минеральных наполнителей и других модифицирующих добавок, выпускаемый под торговой маркой Армлен®). Затем в расплав полученной матрицы вводился коллоидный раствор диоксида кремния. Для этого предварительно был получен золь диоксида кремния путем гидролиза тетраэтоксисилана (ТЭОС) в присутствии катализатора (аммиака или уксусной кислоты). Общую реакцию получения коллоидного раствора SiO₂ можно выразить уравнением:



Результаты адсорбционной порометрии выявили, что полученные частицы диоксида кремния имели высокую удельную поверхность – более 350 м²/г со средним радиусом внутренних пор 1-2 нм.

Как показали результаты физико-механических исследований полученных образцов, наилучшими характеристиками обладают образцы с 3%-ым содержанием диоксида кремния. Значение модуля упругости таких композиций возросло на 30% по сравнению с исходным ПП.

Термическое исследование всех синтезированных соединений проводилось на приборе «Дериватограф ОД-103». Анализ кривых ДТА показал, что температура плавления модифицированного ПП понизилась на 20°C и составила 120°C (T_{пп} чистого ПП = 140°C). Кроме того, экзотермические пики, свидетельствующие о протекании в полимере процессов, связанных с изменением надмолекулярной структуры (например, образованием кристаллитов) и окислением, для модифицированного ПП смешены в область более низких температур: для чистого ПП эти температуры составляют 360° и 460°C, а для модифицированного - 260° и 400°C. Однако температура деструкции модифицированного ПП повысилась относительно чистого ПП на 40°C (T_{max.дестр.} чистого ПП = 570°C; T_{max.дестр.} модифицированного ПП = 620°C). Сравнение ИК – спектров пропускания чистого и модифицированного полипропилена показывает появление полосы поглощения около 3690 см⁻¹, которая свидетельствует об активной адсорбции молекул воды частицами диоксида кремния и соответствует OH- колебаниями в SiOH-группах. Гидроксильные группы, возникающие при этом, активно адсорбируют воду, и вокруг частиц аэросила возникает гидратная оболочка.

Секция 3

ТОНКИЕ ПЛЁНКИ НЕЗАМЕЩЕННЫХ И ФТОРЗАМЕЩЕННЫХ ФТАЛОЦИАНИНОВ КОБАЛЬТА: СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ И СЕНСОРНЫЕ СВОЙСТВА

Клямер Д.С.¹, Поляков М.С.², Басова Т.В.²

¹*Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия*

²*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук, Новосибирск, Россия maxpol@niic.nsc.ru*

Фталоцианины металлов интересны не только с точки зрения фундаментальных исследований, но они также имеют высокий потенциал для различных практических приложений. Как замещённые, так и незамещённые фталоцианины переходных металлов широко используются в качестве активных слоёв химических сенсоров, которые демонстрируют быстрый отклик, высокую чувствительность и стабильность.

В данной работе было проведено исследование структурных особенностей и сенсорных свойств тонких плёнок незамещенного (CoPc), тетра- (CoPcF₄) и гексадекафтормезённого (CoPcF₁₆) фталоцианина кобальта. Плёнки фталоцианинов были получены методом вакуумного испарения на различные подложки при общем давлении 10⁻⁵ Торр и температуре испарителя 450 °C. В качестве источника паров использовалась эффициентная камера Кнудсена.

Полученные плёнки замещённых и незамещённых фталоцианинов кобальта были характеризованы совокупностью методов (атомно-силовой микроскопии, оптической, ИК-, КР-спектроскопии, РФА) до и после отжига. Отжиг пленок осуществляли при температуре 300 °C в течение 4 часов на воздухе. Было показано, что полученные плёнки характеризуются хорошим упорядочением с преимущественной ориентацией кристаллов в направлении [001]. Анализ оптических спектров поглощения и результатов РФА показывает, что в отличии от пленок CoPc, для которых при нагревании наблюдается переход из α -модификации в β , отжиг пленок фторзамещённых фталоцианинов при аналогичных условиях не приводит к изменениям оптических спектров и дифрактограмм.

Сенсорный отклик на пары аммиака (10-50 ppm) исследовался путем измерения адсорбционно-резистивного отклика. Сравнительный анализ показал, что чувствительность пленок фторзамещённых фталоцианинов кобальта на порядок превосходит чувствительность плёнок незамещённых фталоцианинов. Данный факт связан с тем, что введение электроноакцепторных заместителей уменьшает электронную плотность сопряженного цикла и увеличивает окислительный потенциал молекулы. Таким образом, фторзамещённые фталоцианины более чувствительны к газам-восстановителям (NH₃ и H₂) по сравнению с незамещёнными.

Было установлено, что отжиг плёнок как замещённых, так и незамещённых фталоцианинов приводит к увеличению величины сенсорного отклика в несколько раз по сравнению с образцами, которые не подвергались отжигу.

Работа выполнена при поддержке гранта РНФ № 15-13-10014.

ПОЛУЧЕНИЕ И СЕНСОРНЫЕ СВОЙСТВА ГИБРИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК И АСИММЕТРИЧНО ЗАМЕЩЁННЫХ ФТАЛОЦИАНИНОВ

Поляков М.С., Басова Т.В.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук, Новосибирск, Россия maxpol@niic.nsc.ru

Исследования газовых сенсоров на основе фталоцианинов металлов является актуальной задачей в области молекулярной электроники. Возможность использования плёнок

Секция 3

фталоцианинов в качестве сенсоров обусловлена их полупроводниковыми и оптическими свойствами, которые резко изменяются при взаимодействии с определяемыми газами (NO_x , NH_3 , CO , H_2S и т.д.).

В данной работе были получены и охарактеризованы совокупностью методов (оптической и КР-спектроскопии, термогравиметрии, сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии) асимметрично замещённые фталоцианины, содержащие одну пиреновую и шесть полиоксоэтиленовых групп (MPc-Py ($M = 2\text{H}$, Co (II), Cu (II)), а также гибридные материалы на основе одностенных углеродных нанотрубок (SWCNT) с вышеупомянутыми фталоцианинами: SWCNT/MPc-ру. Пиреновый заместитель был выбран вследствие его способности к связыванию с углеродными нанотрубками путем нековалентных π - π взаимодействий.

Гибридные материалы были получены путем смешивания растворов фталоцианинов в дихлорметане с SWCNT при обработке ультразвуком с последующим многократным промыванием и центрифугированием осадка. Адсорбция молекул фталоцианина на поверхность углеродных нанотрубок подтверждалась данными КР-спектроскопии, микроскопии и термогравиметрии.

Плёнки фталоцианинов и гибридных материалов SWCNT/MPc осаждались на подложки со встречно-штыревыми электродами методом центрифугирования для дальнейшего исследования их электрофизических свойств. Исследование сенсорного отклика плёнок чистых фталоцианинов и гибридов на пары аммиака осуществляли методом измерения адсорбционно-резистивного отклика. Измерения проводили в диапазоне концентраций аммиака 10-50 ppm, что соответствует ПДК для данного вещества. В качестве газа-разбавителя использовался азот.

Было показано, что чувствительность к парам NH_3 как в случае пленок MPc-ру, так и гибридных материалов уменьшается в следующей последовательности: $\text{CuPc-ру} > \text{CoPc-ру} > \text{H}_2\text{Pc-ру}$. Адсорбционно-резистивные газовые сенсоры на основе гибридных материалов обладают улучшенными характеристиками по сравнению с плёнками углеродных нанотрубок, что связано с комбинацией практически важных свойств углеродных нанотрубок (псевдоодномерная электронная структура, высокая проводимость, большая площадь поверхности), и фталоцианинов металлов (высокая чувствительность к газам).

Работа по разработке методики исследования сенсорных свойств выполнена при поддержке гранта РНФ № 15-13-10014.

СИНТЕЗ ПОЛИМАКРОЦИКЛОВ НА ОСНОВЕ ПРОИЗВОДНЫХ *П-ТРЕТ-* БУТИЛИАКАЛИКС[4]АРЕНА, СОДЕРЖАЩИХ АМИНО- И КАРБОКСИЛЬНЫЕ ГРУППЫ

Носов Р.В., Стойков И.И.

Казанский Приволжский федеральный университет, Казань, Россия

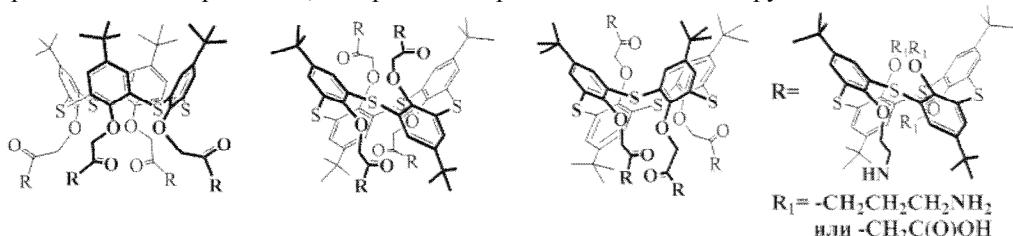
romanosow@mail.ru

Создание синтетических рецепторов на объемные биомакромолекулы, такие как белки, ДНК и РНК, является одним из бурно развивающихся направлений современной органической химии. Конформационное разнообразие, наличие различных участков связывания, а также большой размер биомакромолекул предъявляют к синтетическим рецепторам особые требования. Одним из перспективных подходов к дизайну селективных рецепторов на биомакромолекулы является создание полифункциональных нанометровых синтетических рецепторов со строго закрепленной пространственной ориентацией центров связывания.

Производные тиакаликс[4]арена нашли широкое применение в качестве рецепторов, катализитических и биомиметических систем. Особый интерес представляет синтез наноразмерных полифункциональных разветвленных структур, содержащих в своем

Секция 3

составе несколько тиакаликс[4]ареновых фрагментов – мультитиакаликс[4]ареновых систем. Наличие нескольких предорганизованных в пространстве макроциклических фрагментов позволяет создавать качественно новые сенсорные системы, способные к селективному распознаванию крупных биомакромолекул (таких как белки, ДНК и РНК). Так, взаимодействием хлорангидридов тетракислот на основе *n*-*трет*-бутилтиакаликс[4]арена сmonoамин-производными *n*-*трет*-бутилтиакаликс[4]арена были получены пентакистиакаликс[4]арены с различным пространственным расположением терминальных макроциклов, содержащих карбоксильные и аминогруппы.



Полученные мультитиакаликс[4]арены были охарактеризованы рядом физико-химических методов: ЯМР ^1H , ^{13}C , двумерной ЯМР ^1H - ^1H NOESY, ИК спектроскопией, MALDI масс-спектрометрией и элементным анализом.

Работа выполнена за счет средств субсидии, выделенной Казанскому федеральному университету для выполнения базовой части государственного задания в сфере научной деятельности.

СИНТЕЗ ПРОИЗВОДНЫХ ТИАКАЛИКСАРЕНА, СОДЕРЖАЩИХ ФРАГМЕНТЫ АНИЛИНА ПО НИЖНЕМУ ОБОДУ

Горбачук В.В.¹, Демидова А.С.¹, Евтюгин В.Г.², Осин Ю.Н.², Ризванов И.Х.³, Стойков И.И.¹

¹Химический институт им. А.М. Бутлерова, Казанский федеральный университет,
Казань, Россия

²Центр аналитической микроскопии, Казанский федеральный университет,
Казань, Россия

³Институт органической и физической химии РАН, Казань, Россия
ivan.stoikov@mail.ru

Сопряжённые полимеры, обладающие металлической и полупроводниковой проводимостью, являются привлекательным объектом исследований благодаря сочетанию привлекательных свойств, присущих неорганическим проводникам, полупроводникам и органическим полимерам. Одной из нерешённых задач является контроль относительного расположения цепей полианилина в пространстве. Для контроля структуры полианилина применяют различные подходы, связанные с введением гетерогенных темплатов на стадии окислительной полимеризации либо с варьированием условий окислительной полимеризации. Тем не менее, отсутствуют какие-либо методы, позволяющие варьировать относительное положение цепей полианилина на молекулярном уровне. Поскольку решение данной задачи позволило бы на уровне структуры молекул менять электромагнитные характеристики полианилина, данная задача представляется привлекательной для множества направлений, связанных с применением полианилина как в составе солнечных батарей, так и в составе электрохимических сенсоров, так как подразумевает встраивание субстрата между полимерными цепями, что должно повысить чувствительность сенсора по сравнению с существующими аналогами.

В качестве подхода к решению данной задачи предложено функционализировать нижний обод тиакаликсарена несколькими фрагментами анилина и использовать такие пространственно предорганизованные макроциклической платформой мономеры в окислительной полимеризации.

Секция 3

Нами реализованы синтетические протоколы, позволяющие осуществить функционализацию нижнего обода тиакаликсарена фрагментами анилина как прямым алкилированием анилина, так и с применением фталимид-замещённых функциональных производных. Окислительная полимеризация проводилась как в твёрдой фазе (в фарфоровой ступке), так и в водноорганических смесях.

Структура продуктов окислительной полимеризации определена методом масс-спектрометрии МАЛДИ. В соответствии с массами ионов, зарегистрированных вышеуказанным методом, в продуктах окислительной полимеризации амидные фрагменты, связывающие фрагменты анилина с макроциклической платформой, подвергаются гидролитической диссоциации: молекулярные ионы соответствуют карбоксильным производным полииамина.

Работа выполнена за счет средств субсидии, выделенной Казанскому федеральному университету для выполнения базовой части государственного задания в сфере научной деятельности.

КОМПОЗИТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА БАЗЕ ПОЛИДИМЕТИЛСИЛОКСАНА И МОДИФИЦИРОВАННОГО ДИОКСИДА КРЕМНИЯ: ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИЯ НАНОЧАСТИЦ ПРОИЗВОДНЫМИ П-ТРЕТ-БУТИЛТИАКАЛИС[4]АРЕНА

Горбачук В.В.¹, Евтугин В.Г.², Осин Ю.Н.², Стойков И.И.¹

¹Химический институт им. А.М. Бутлерова, Казанский федеральный университет, Казань, Россия

²Центр аналитической микроскопии, Казанский федеральный университет, Казань, Россия
ivan.stoikov@mail.ru

Разработка композитных материалов на основе дисперсий наночастиц в полимерных матрицах является одним из продуктивных подходов при развитии современных технологий. Улучшение термомеханических характеристик, снижение износоустойчивости материалов является следствием взаимодействий на границе «наполнитель-матрица». Одной из нерешённых проблем является разработка методов контроля агломерации наночастиц в полимерной матрице: в зависимости от размеров и морфологии агломератов, «эффективность» наполнителя может значительно изменяться, причем при высокой степени агрегации преимущества наноразмерных наполнителей перед микронными наполнителями могут быть полностью потеряны.

В качестве метода решения проблемы предложено конструирование гибридных органо-неорганических материалов на платформе диоксида кремния, поверхностно модифицированными производными тиакаликсаренов. Модификация нанопорошка (5-12 нм) диоксида кремния проводилась как в водно-органических средах (смеси вода-этанол, вода-изопропанол), так и в активной среде ($\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$).

Показано, что модификация поверхности тетразамещёнными производными тиакаликсарена позволяет контролировать агрегацию наночастиц диоксида кремния в растворе и в матрице полимера. При введении в матрицу полидиметилсилоксана, содержащего концевые метильные группы, наночастиц диоксида кремния, функционализированных производным тиакаликсарена в конфигурации конус, достигнута термостабильность, сопоставимая с немодифицированным нанопорошком диоксида кремния. При соконденсации с модифицированным полидиметилсилоксаном достигнута значительно более высокая термостабильность по сравнению с немодифицированным нанопорошком диоксида кремния.

Размеры и степень агрегации наночастиц диоксида кремния в растворах определены методом динамического светорассеяния. Морфология агрегатов и распределение наночастиц в полимерной матрице изучены методами просвечивающей и сканирующей электронной микроскопии. Термостабильность определена в атмосфере азота методом совмещённой термогравиметрии и дифференциальной сканирующей калориметрии.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант 13-03-12055 офи.м.).

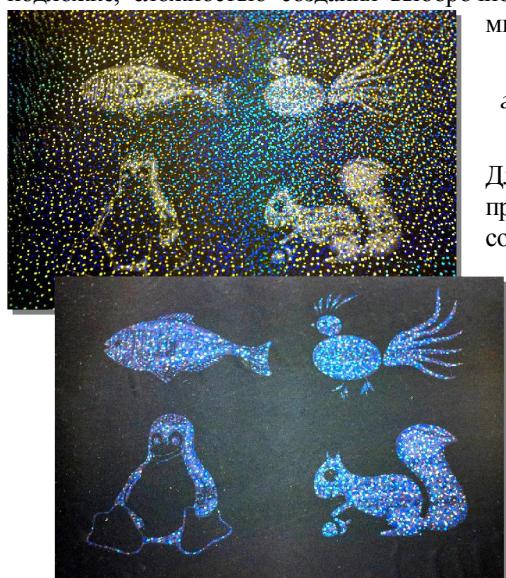
СОЗДАНИЕ ГОЛОГРАФИЧЕСКИХ ИЗОБРАЖЕНИЙ МЕТОДОМ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ ХИМИИ

Яковлев А. В., Виноградов А. В.

Университет ИТМО, ул. Ломоносова, 9, Санкт-Петербург, 191002

www.scamt.ru

Голография - широко применяемая технология, с которой почти каждый из нас сталкивается каждый день. Наиболее распространенный тип голографии на сегодняшний день – гологramмы Бэнтона. Причиной распространение такого типа голограмм является простота и небольшая стоимость их создания. Данная технология основана на создании микроэмбосированного рельефа на подложках, таких как ПЭТ пленки. Основной технологической сложностью для голограмм Бэнтона является защита микрорельефа эмбосированной пленки от внешних воздействий – таких как вода, жиры и грязь из воздуха. Из-за почти одинакового показателя преломления (ПЭТ пленки и загрязнений) происходит исчезновение голографического эффекта, создаваемого микрорельефом пленки. Для решения этой проблемы, в современной промышленности применяется метод вакуумного нанесения диэлектриков (TiO_2 , ZrO_2 , ZnS) с высоким показателем преломления на поверхность пленки. Проблемами нанесения таких слоёв под вакуумом являются трудной технологической задачей, связанной с низкой адгезией к подложке, сложностью создания выборочного маскирования, многостадийность процесса и многое другое.



**Рисунок 1 Результат маскирования
голографического изображения методом
струйной печати**

Для решения ряда технологических проблем нами предлагается принципиально новый подход по созданию пленок с высоким показателем

преломления методами мягкой золь-гель химии и струйной печати на полимерных подложках. Для этого был разработан низкотемпературный метод синтеза золя кристаллического диоксида титана и проведена адаптация реологических свойств полученного состава под струйную печать на бытовом принтере. Пленки, образуемые при высыхании золя на поверхности полимерной подложки после струйной печати золями не требуют дополнительной термической обработки и

после непродолжительного времени обладают достаточной механической прочностью и адгезией к поверхности, выше чем у метода вакуумного нанесения. Проведённый комплекс исследований доказывают высокую равномерность нанесения пленок и отсутствие растрескивания полученных при помощи струйной печати покрытий. В работе приводится описание метода получения коллоидных чернил, полная характеристизация материалов в зависимости от состава и продемонстрирована уникальная особенность печати голограмм.

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ХИРАЛЬНЫХ ТРИЦИКЛИЧЕСКИХ МЕЗОГЕНОВ

Кувшинов Г.В., Новиков И.В., Бурмистров В.А.

Ивановский государственный химико-технологический университет,

НИИ Макрогетероциклических соединений, Иваново, Россия

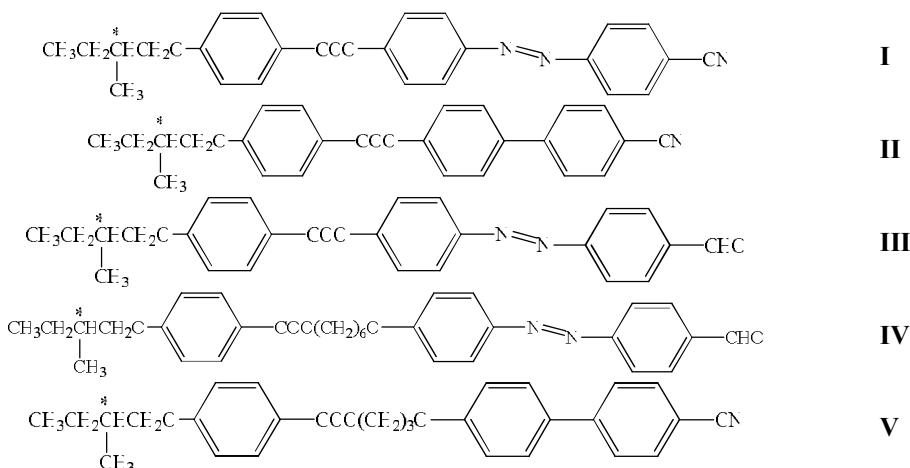
sofya.kuv@yandex.ru

Трициклические соединения, проявляющие мезоморфизм, представляют интерес в связи с некоторыми основными аспектами. Такие вещества, как правило, имеют широкий

Секция 3

интервал существования мезофазы (более 100 °C), обладают высокой термической устойчивостью, зачастую проявляют полиморфизм и образуют возвратные фазы. Вследствие перечисленных особенностей высокотемпературные жидкие кристаллы успешно используются в качестве стационарных фаз для анализа высококипящих структурных изомеров и производных полициклических ароматических углеводородов, стероидов, гербицидов и др. методом газовой хроматографии. С другой стороны, разделение энантиомеров можно осуществить лишь с помощью систем, содержащих хиральный селектор, который призван распознавать пространственную конфигурацию двух идентичных по химическим и физическим свойствам изомеров.

Исходя из этого в работе синтезированы трициклические соединения, в которых ароматические циклы соединены мостиковыми группами -COO-, -N=N- или непосредственно друг с другом. В качестве терминальных заместителей выступают полярные группы -CN, -CHO и алифатический хиральный фрагмент.



Однозначная структурная идентификация синтезированных соединений проведена методами спектроскопии ЯМР, масс-спектрометрии, элементного анализа.

Методом DFT B3LYP оптимизированы структуры соединений, рассчитаны дипольные моменты и поляризуемость. Методами поляризационной термомикроскопии и дифференциально-сканирующей калориметрии изучены мезоморфные свойства синтезированных соединений. Установлено, что нитрилы I, II проявляют нематический тип мезоморфизма в достаточно широком интервале температур, в то время как оптически активный альдегид III является полиморфным жидким кристаллом, образуя после плавления сначала смектическую, а затем нематическую фазы. Выявлено дестабилизирующее воздействие алифатического спейсера на мезоморфизм соединений IV и V.

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства образования и науки Российской Федерации.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ УСЛОВИЙ ФОРМИРОВАНИЯ НА СТРУКТУРУ М-МОНОСЛОЕВ КАЛИКС[4]АРЕНА

Булкина Т.А.¹, Мамонтов А.О.¹, Майорова Л.А.¹, Суров О.В.², Койфман О.И.^{1,2}

¹Институт макрогетероциклических соединений Ивановского государственного химико-технологического университета, Иваново, Россия

²Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия

tatyana-b@mail.ru

Одна из проблем бионеорганической химии – перенос полярных молекул через липидные мембранные клеток, которые по своей природе не проницаемы для большинства полярных

Секция 3

молекул. Незамещенные каликсарены, в частности каликс-[4]-арены способны к селективному связыванию ионов щелочных металлов.

Задача данной работы – исследование влияния условий формирования на структуру плавающих М-монослоев 25,26,27,28-тетрагидроксикиаликс [4] арена. Плавающие слои получали на установке «NT-MDT» (Зеленоград, Россия) из раствора каликсарена в толуоле ($C=10^4$ моль/л) при разных исходных поверхностных концентрациях – 5, 8, 12, 14, 30% (Рис.1). Структура слоев анализировалась в рамках модели наноструктурированного *M*-монослоя [1]. Площадь проекции молекулы ($A_{\text{proj(face)}} = 1.1 \text{ нм}^2$) определена построением молекулярной модели в программе Gaussian 09.

Полученные результаты показывают, что используя различные исходные поверхностные концентрации можно сформировать на поверхности воды плавающие слои каликсарена различной структуры. Установлено, что при малых исходных степенях покрытия поверхности (c_{face} от 5 до 12 %) формируются face-on монослои (с плоским расположением молекул к поверхности воды): с конденсированными ($8 \leq c_{\text{face}} \leq 12 \%$) и разреженными ($c_{\text{face}} < 8 \%$) наноагрегатами. Конденсированные монослои характеризуются большими агрегационными числами ($n=52$) и малым содержанием воды как в акваагрегатах, так и между ними – 10% от площади, приходящейся на одну молекулу A_{mol} и 0.5 нм^2 на молекулу каликсарена, соответственно ($c_{\text{face}}=12\%$). Разреженные монослои характеризуются малым агрегационным числом ($n=8$) и большим содержанием воды как в акваагрегатах, так и между ними – 70 % от A_{mol} и 23 нм^2 на молекулу каликсарена, соответственно ($c_{\text{face}}=5\%$). При больших исходных степенях покрытия поверхности (c_{face} от 14% и выше) на поверхности воды формируются полимолекулярные слои.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 15-42-03211-а и государственного задания Министерства образования и науки РФ.

1. Майорова Л.А. Автореферат диссертации на соискание ученой степени доктора физико-математических наук, Иваново, 2012, 32с

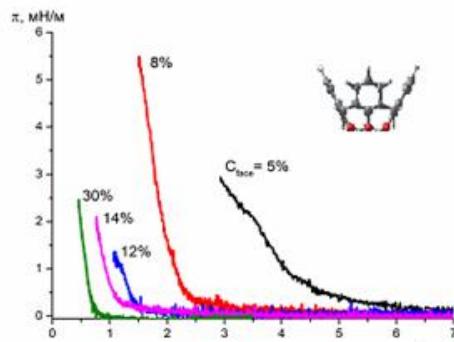


Рис.1 π - A - изотермы каликсарена, полученные при различных исходных степенях покрытия поверхности c_{face} .

ПРОГНОЗ МЕЗОМОРФИЗМА И ИССЛЕДОВАНИЕ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ТЕТРА-[4-(1-МЕТИЛ-1-ФЕНИЛЭТИЛ)ФЕНОКСИ]ТЕТРА-5-НИТРОФАЛОЦИАНИНА МЕДИ И ЕГО СУЛЬФО- И АЛКИЛСУЛЬФАМОИЛПРОИЗВОДНЫХ

Бумбина Н.В.¹, Акопова О.Б.¹, Усольцева Н.В.¹, Знойко С.А.², Майзлиш В.Е.², Шапошников Г.П.²

¹Ивановский государственный университет, Иваново, Россия

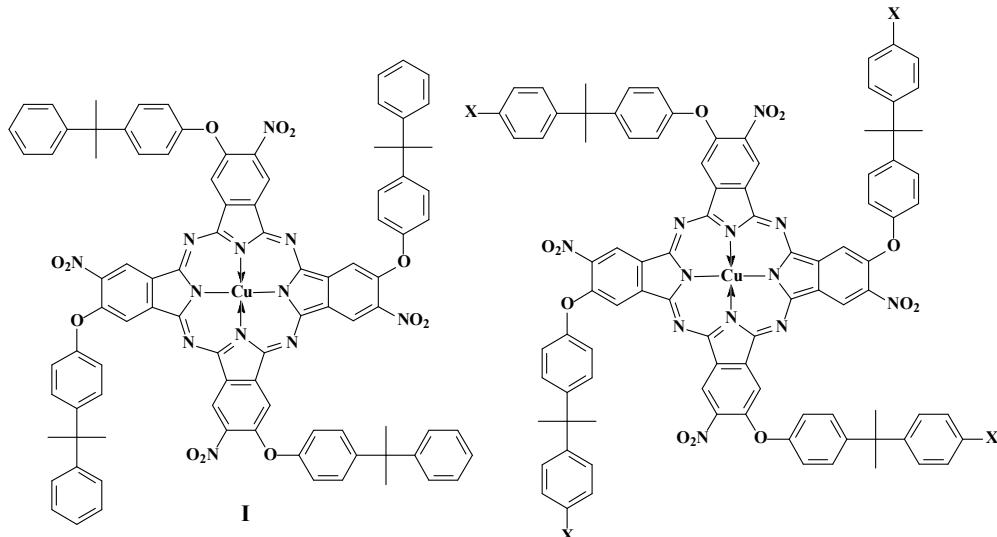
²Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

n_bumbina@mail.ru

Создание новых жидкокристаллических (ЖК) наноматериалов является актуальным направлением в области органической химии. Данное сообщение продолжает серию работ авторов, посвященных прогнозированию мезоморфизма, характерного для дискотических мезогенов (ДМ), с помощью расчета и анализа молекулярных параметров (MP) у различных смешанно-замещенных производных фталоцианина. Ранее были изучены производные фталоцианина, содержащие бензотриазолильные фрагменты [1, 2].

Секция 3

В настоящей работе сообщается о соединениях, в которых вместо бензотриазолильной присутствует нитрогруппа.



$\text{X} = -\text{SO}_3\text{H}$ (II), $-\text{SO}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ (III), $\text{SO}_2\text{NHC}_{18}\text{H}_{37}$ (IV)

Для соединений серии I - IV выполнен прогноз мезоморфизма, присущий дискотическим мезогенам. Прогноз положительный для производных фталоцианина строения II, III, отрицательный – для I и равновероятный для IV. Изучены жидкокристаллические свойства соединений.

Работа выполнена при поддержке гранта Минобрнауки РФ (проектная часть) № 4.106.2014К (ИвГУ) и базовой части гос. задания № 795 (ИГХТУ).

1. С.А. Знойко, О.Б. Акопова, Н.В. Бумбина, Н.В. Усольцева, А.В. Кривова, В.Е. Майзлиш, Г.П. Шапошников, И.Г. Абрамов. *ЖОХ*, 2014, **84**, 629–636.

2. С.А. Знойко, О.Б. Акопова, Н.В. Бумбина, В.Е. Майзлиш, Г.П. Шапошников, Н.В. Усольцева. *Macroheterocycles*, 2014, **3**, 287-295.

ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ С Н-СВЯЗЯМИ НА ОСНОВЕ ГЕТЕРОАРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ И ХИРАЛЬНОЙ КАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ

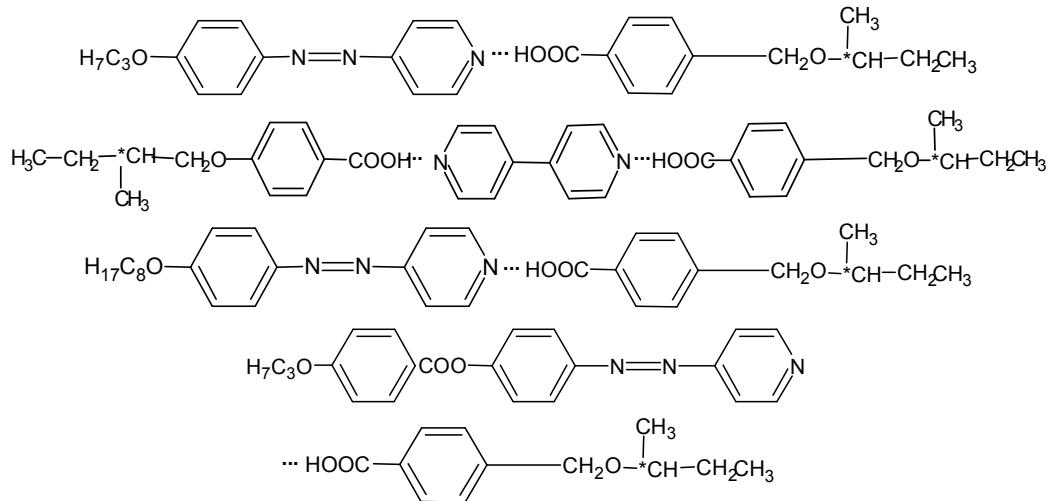
Муравьева Ю.А., Кувшинова С.А., Новиков И.В., Бурмистров В.А.
 Ивановский государственный химико-технологический университет,
 НИИ Макрогетероциклических соединений, Иваново, Россия
sofya.kuv@yandex.ru

Супрамолекулярная химия, как химия специфических межмолекулярных взаимодействий, привнесла существенные корректизы в синтетическую химию мезогенов, придав новый импульс к созданию высокоэффективных сорбентов для газовой хроматографии, жидкокристаллических материалов с уникальными свойствами, многофункциональных компонентов полимерных композиций или квазидвумерных наноструктур на поверхности твердых или жидких субфаз. Перспективность использования водородной связи при создании жидкокристаллических материалов с новыми необычными свойствами стала общепризнанной только недавно. При смешении немезогенных компонентов различного строения за счет образования прочного Н-комплекса возникает новый жидкий кристалл с

Секция 3

физическими свойствами, отличающимися от таковых для исходных компонентов. При этом перспективными строительными единицами считаются производные пиридина, азопиридина или 4,4'-бипиридина.

В работе получен ряд комплексов с водородными связями, компонентами которых явились производные азопиридина, 4,4'-бипиридин и бензойная кислота с хиральным терминальным заместителем, строение которых представлено ниже. Комплексы получены перемешиванием эквимолярных количеств компонентов в изотропно-жидком состоянии в течение 1 ч.



Жидкокристаллические свойства индивидуальных компонентов и систем с Н-связями изучены методом поляризационной термомикроскопии. Определены и обсуждаются температуры фазовых переходов исходных соединений и смесей немезоген – немезоген и мезоген – немезоген. Показано, что все исследуемые комплексы проявляют жидкокристаллические свойства.

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства образования и науки Российской Федерации.

ИНДУЦИРОВАНИЕ ХИРАЛЬНОЙ МЕЗОФАЗЫ В АХИРАЛЬНЫХ ЖИДКИХ КРИСТАЛЛАХ ОПТИЧЕСКИ АКТИВНЫМИ ДОБАВКАМИ РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ

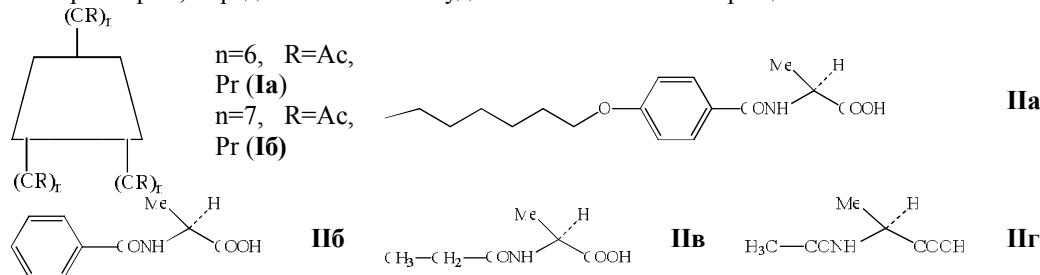
Баруздин Е.С., Новиков И.В., Кувшинова С.А., Бурмистров В.А.
*Ивановский государственный химико-технологический университет,
НИИ Макрогетероциклических соединений, Иваново, Россия*
sofya.kuv@yandex.ru

Среди многообразия соединений, проявляющих мезоморфизм, класс термотропных жидкких кристаллов холестерического типа представляет особый интерес прежде всего при создании современных температурных сенсоров для электроники и медицины, фотоактивных материалов для оптоэлектроники и дисплейных технологий, при разработке энантиоселективных сорбентов для газовой хроматографии и др. Кроме индивидуальных соединений, хиральную нематическую фазу могут образовывать смеси нематика либо с производными холестерина или хиральным нематиком, либо с оптически активной немезогенной добавкой. Круг синтезированных к настоящему времени хиральных добавок

Секция 3

для индуцирования спирально закрученной мезофазы достаточно широк. Тем не менее интерес исследователей к созданию такого рода структур остается весьма устойчивым.

В данной работе разработаны оптимальные условия синтеза, выделения и очистки хиральных соединений – производных α - и β -циклогексадекстринов (I) и L- α -аланина (II), приведены выходы и их температуры плавления, обсуждаются структурные исследования, проведенные методами элементного анализа, спектроскопии ЯМР¹Н и масс-спектрометрии, определены значения удельного оптического вращения.



Для допирования были выбраны супрамолекулярные мезогены – 4-(3-гидрокиспропилокси)-4'-формилазобензол и 4-(2-гидрокиэтилокси)-4'-цианоазоксибензол. Содержание оптически активной добавки составило 10 масс.%. Смеси готовили механическим перемешиванием компонентов в изотропно-жидком состоянии мезогенов в течение 1 часа.

Мезоформные свойства приготовленных смесей изучали методами поляризационной термомикроскопии и дифференциально-сканирующей калориметрии. Показано, что синтезированные оптически активные допанты способны индуцировать хиральную нематическую фазу в достаточно широком температурном интервале с формированием характерной текстуры «отпечатков пальцев». Исследованные смеси супрамолекулярный мезоген–хиральный немезогенный допант и перспективно использовать в качестве неподвижных фаз для разделения энантиомеров методом газовой хроматографии на насадочных колонках 1 м и 3 м.

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства образования и науки Российской Федерации.

РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ НИТРАТА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ, ПЛАСТИФИРОВАННОГО АЛКОКСИНИТРОФАЛАТАМИ

Нешитова А.Н.¹, Голубев А.Е.², Кувшинова С.А.¹, Бурмистров В.А.¹

¹Ивановский государственный химико-технологический университет,

НИИ Макрогетероциклических соединений, Иваново, Россия

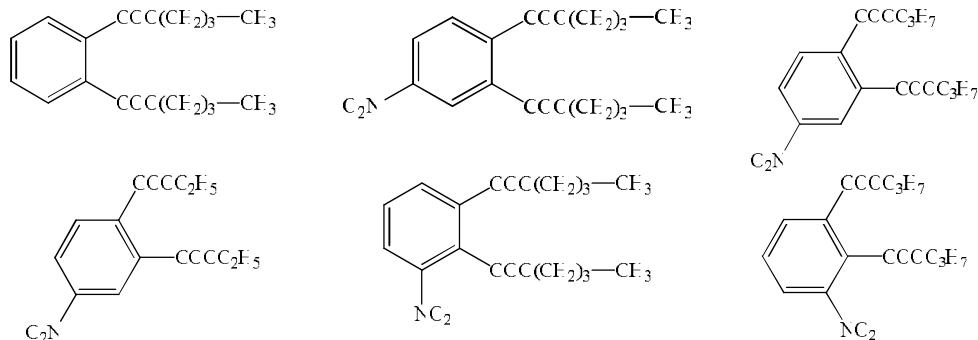
²Научно-исследовательский институт полимерных материалов, Пермь, Россия

sofya.kuv@yandex.ru

Нитраты целлюлозы (НЦ) вследствие их высокой пленкообразующей способности и хорошей растворимости во многих распространенных органических растворителях находят применение для производства лакокрасочных материалов, пленок, волокон, этролов и др. Пластификаторы вводят преимущественно для повышения пластических свойств материала при переработке и эксплуатации, уменьшения хрупкости или для понижения модуля упругости. Задача пластификатора состоит в сольватации полярных групп полимера, наличие которых способствует образованию водородных и диполь-дипольных связей, обеспечивающих высокую температуру стеклования НЦ и отсутствие температурной области пластической деформации. Пластификатор призван снизить межмолекулярное взаимодействие и повысить подвижность сегментов макромолекул.

Секция 3

В работе проведено изучение реологических свойств 10%-х растворов НЦ в циклогексаноне. Измерение динамической вязкости, напряжения и скорости сдвига проводили с помощью ротационного вискозиметра марки RVDV-II⁺ компании Brukfield в ряду возможных значений скоростей вращения в температурном интервале от 25°C до 40°C. В качестве пластификаторов использовали дибутилфталат и синтезированные аллоксинитрофталаты, содержание которых составляло 9, 17 и 23 % масс.



На основании полученных экспериментальных данных были построены кривые течения: зависимости вязкости раствора от скорости сдвига $\eta=f(\gamma)$ и напряжения сдвига от скорости сдвига $\sigma=f(\gamma)$, вид которых позволил судить о характере течения исследуемых растворов. Логарифмические зависимости вязкости $\ln(\eta)=f(T')$ использовали для определения теплоты (ΔH_{BT}^\neq), энтропии (ΔS_{BT}^\neq) и свободной энергии (ΔG_{BT}^\neq) активации вязкого течения.

Показано отсутствие заметного влияния режимов течения на величину вязкости и ее существенное понижение в присутствии синтезированных пластифицирующих добавок – дизифиров 3- и 4-нитрофталевых кислот. Обсуждается влияние природы пластификатора и его концентрации на реологические свойства растворов НЦ.

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства образования и науки Российской Федерации.

ПРИДАНИЕ АНТИМИКРОБНЫХ СВОЙСТВ ПОЛИПРОПИЛЕНОВОМУ НЕТКАНУМУ ПОЛОТНУ С ПОМОЩЬЮ МЕТОДА ПРЯМОГО ГАЗОВОГО ФТОРИРОВАНИЯ

Истраткин В.А., Пророкова Н.П.

Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия

Vladych91@mail.ru

Важным и социально значимым является использование полипропилена для изготовления одноразовой медицинской одежды, которая защищает медицинский персонал и стационарных больных от различных инфекций. В настоящее время такую одежду на заключительной стадии изготовления подвергают стерилизации. Однако значительно более эффективной могла бы быть одежда из полипропиленового полотна не просто стерильного, а обладающего барьерными антимикробными свойствами, которые обеспечивают подавление жизнедеятельности патогенных макроорганизмов, попадающих на неё в процессе эксплуатации.

Целью настоящего исследования является разработка научных основ придания полипропиленовому нетканому полотну antimикробных свойств за счет его модификации методом прямого газового фторирования. Этот метод основан на реакции замещения части содержащихся в полипропилене атомов водорода на фтор [1], который обладает биологической активностью даже в химически связанном состоянии.

Секция 3

Прямое газовое фторирование проводили с помощью специальной герметичной установки, сконструированной в Филиале ИЭПХФ РАН (г. Черноголовка). Установлено, что фторирование полипропиленового полотна в статических условиях приводит к образованию в поверхностном слое полипропилена $-CF_2-$ групп, а при фторировании в присутствии кислорода еще и $-COF-$ и/или $-CHONF-$ групп [1].

Установлено, что обработка газовой смесью на основе фтора, не содержащей кислорода, обеспечивает приздание материалу способности ингибировать жизнедеятельность болезнетворных бактерий, содержащей кислород – патогенных микробы.

Одновременно фторирование полипропиленового материала кислородсодержащей газовой смесью приводит к значительному (в 3,4 раза) увеличению сорбционной емкости материала по воде, фторирование без кислорода на сорбционной емкости модифицированного материала по воде не оказывается. Полипропилен, фторированный без кислорода, в большей степени будет препятствовать проникновению через его структуру жидкости, которая может содержать патогенные микроорганизмы.

Фторирование в отсутствие кислорода приводит к заметному уменьшению смачиваемости полипропиленового нетканого материала. Установлено, что оно связано с возрастанием шероховатости поверхности волокнистого материала, и образованием $-CF_2-$ групп, которые обладают низкой поверхностной энергией.

Показано, что фторирование полипропилена не приводит к ухудшению основных физико-механических характеристик.

Таким образом, установлено, что прямое газовое фторирование является перспективным методом улучшения свойств полипропиленового нетканого материала, при использовании которого материалу придаются антимикробные и гидрофобные свойства. По результатам исследования получены патенты РФ на изобретения №№ 2488600, 2488601.

1. N.P. Prorokova, V.A. Istratkin, T.Yu. Kumeeva, S.Yu. Vavilova, A.P. Kharitonov, V.M. Bouznik. *RSC Advances*, 2015, **5**, 55, 44545-44549.

ПРИДАНИЕ ГИДРОФОБНЫХ СВОЙСТВ ЦЕЛЛЮЛОЗОСОДЕРЖАЩЕМУ ТЕКСТИЛЬНОМУ МАТЕРИАЛУ

Азанова А.А., Абдуллин И.Ш., Новикова Т.В.

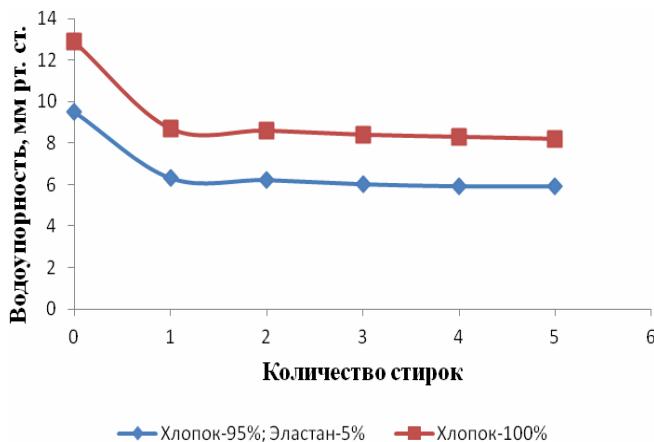
Казанский национальный исследовательский технологический университет,
Казань, Россия azanova@kstu.ru

Целлюлозосодержащие текстильные материалы широко применяются для изготовления разнообразных изделий как бытового, так и технического назначения. Особенностью целлюлозных волокон является высокая гигроскопичность, что делает их незаменимыми в производстве легкой одежды. В последнее время растущая конкуренция на рынке текстильных товаров и одежды приводит к необходимости признания текстилю бытового назначения дополнительных улучшенных свойств, например водо- и грязеотталкивающих. Гидрофобизация волокнистых материалов основана на блокировании гидрофильных групп волокна, притягивающих влагу. При этом поверхность гидрофобизованных волокон не смачивается водой, но свободно пропускает пары и воздух. Традиционно специальные виды отделки текстильных материалов связаны с их пропиткой в различных растворах. В работе показано приздание гидрофобности целлюлозосодержащим текстильным материалам за счет фторирования с помощью низкотемпературной плазмы. В качестве объекта исследований использовали хлопчатобумажное трикотажное полотно. Плазменную обработку осуществляли на установке высокочастотного емкостного разряда пониженного давления с варьированием продолжительности обработки от 3 до 10 мин. В качестве плазмообразующего газа использовали смесь фторсодержащих газов: 1,1,1,2-тетрафторэтан – 52%, пентафторэтан – 25% и дифторэтан -23%. Степень гидрофобизации поверхности определяли по водоупорности при скорости 10мбар/мин.

Секция 3

Плазменное фторирование позволяет придавать хлопчатобумажному текстильному материалу гидрофобность, сохраняя гигроскопичность полотна. Полученный эффект

устойчив к многократным стиркам (рис.). Исследование механических характеристик образцов показали, что фторирование не вызывает снижения его разрывной нагрузки. Таким образом, показано, что фторирование с помощью обработки низкотемпературной плазмы является перспективным «сухим» способом придания целлюлозосодержащим текстильным материалам устойчивой гидрофобности.



МОДИФИКАЦИЯ ПВХ-КОМПОЗИЦИЙ ДЛЯ ПОКРЫТИЙ ИСКУССТВЕННЫХ КОЖ ИНТУМЕСЦЕНТНЫМИ СИСТЕМАМИ

Черноусова Н.В., Титов Ю.Ю.

Московский государственный университет дизайна и технологий, Москва, Россия
chersov@gmail.com

Пожарная опасность полимерных материалов и изделий из них определяется различными характеристиками: горючестью, дымоудалением при горении и воздействии пламени, огнестойкостью конструкции. Одним из многослойных полимерных материалов, к которому предъявляются требования пониженной пожароопасности, является искусственная кожа (ИК). Введение веществ, снижающих пожарную опасность полимерных материалов, приводит к некоторому ухудшению физико-механических и других эксплуатационных и технологических характеристик и повышению стоимости ИК. Высокая концентрация добавок исключает возможность их применения в тонких полимерных слоях покрытий ИК, в том числе поливинилхлоридных (ПВХ) покрытий [1]. Наряду с широко известными антиприренами в последнее время все чаще используются экологически-безопасные интумесцентные системы, снижающие горючесть полимеров [2]. Интумесцентные системы вызывают образование керамикообразного защитного слоя (пенококса) на поверхности полимера за счет комбинации действующих веществ (фосфорорганика + вспениватель).

Целью данной работы являлось снижение пожаропасности ПВХ-покрытий искусственных кож путем введения интумесцентных добавок, таких как пентаэритрит (ПЭ), полифосфат аммония (ПФА), меланин (МА), а также мел, оксид титана и гидроксид алюминия (ГА) в ПВХ-композиции. В качестве объектов исследования были выбраны композиции на основе ПВХ-Е и диоктилфталата (ДОФ), синергические системы ПЭ-ПФА-МА, МА-ПФА-ПЭ-мел, МА-ПФА-ПЭ-оксид титана, МА-ПФА-ПЭ-ГА вводили в количестве 10, 20 и 30 м.ч. на 100 м.ч. полимера.

Методом термогравиметрии получены термограммы образцов модифицированных пленок и определены их основные параметры в температурных диапазонах от 150 до 450°C.

Следует отметить, что в случае использования в качестве наполнителя оксида титана наблюдается образование структурированного коксового слоя с выраженным крупными ячеистыми образованиями. Действие наполнителя в процессе формирования пенококса может заключаться в нуклеационном, то есть зародышеобразующем и эндотермическом эффектах [3].

Секция 3

В результате проведённых исследований в работе показано, что различные интумесцентные системы по-разному влияют на показатели горючести и термостабильности модифицированных ПВХ пленок. Даны рекомендации по использованию конкретных интумесцентных систем и их количественного соотношения.

1. Н.В. Черноусова, Н.С. Рожкова. *Сборник научных трудов 4-ой Международной научно-практической конференции «Инновации, качество и сервис в технике и технологиях»*. Курск, 2014, 246-247.
2. С.М. Ломакин, Г.Е. Заиков, А.К. Микитаев. *Энциклопедия инженера – химика*, 2012, **9**, 22-34.
3. С.А. Ненахов, В.П. Пименова. *Пожаровзрывобезопасность*, 2010, **19.38**, 12-60.

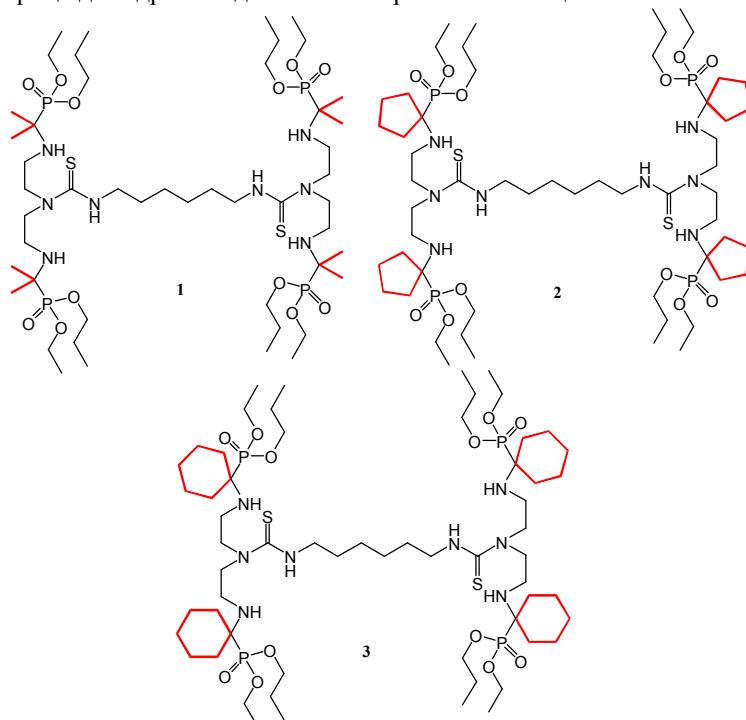
СИНТЕЗ И КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИЕ СВОЙСТВА НОВЫХ ТЕТРАКИС(1-АМИНОФОСФОНАТОВ) НА ОСНОВЕ ДИЭТИЛЕНТРИАМИНА

Шабалин К.В., Стойков И.И.

Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань, Россия

veritas777999@mail.ru

Аминофосфонаты представляют большой интерес как потенциальные «хозяева» для различного рода «гостей», таких как катионы металлов или биомакромолекулы. А такие свойства, как простота получения и нетоксичность делают аминофосфонаты привлекательными объектами для дизайна новых синтетических рецепторных структур, потенциально способных к селективному распознаванию белков и олигопептидов, а также для создания «матриц» для адресной доставки лекарственных веществ.



Предварительно с помощью эмпирического метода MM+ и полуэмпирического метода PM3 нами были изучены комплексообразующие свойства синтезированных производных 1-3 по отношению к катионам металлов (Cu^{2+} , Fe^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+}). Определены участки связывания, а также факторы, влияющие на энергию стабилизации образующихся комплексов. Рецепторные свойства и закономерности самосборки данных лигандов с аминокислотами изучались методами УФ-титрования, ДЛС и АСМ.

Секция 3

НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНАЯ ОЛИГОМЕРИЗАЦИЯ ПРОПИЛЕНА В ПРИСУТСТВИИ НАНОРАЗМЕРНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ $\text{Ni}(\text{acac})_2$ И АЛЮМИНИЙАЛКИЛГАЛОГЕНИДОВ

Ткач В.С., Суслов Д.С. Кравченко О.В., Быков М.В., Ратовский Г.В., Уманец В.А.
Иркутский государственный университет, 664003, Россия, г. Иркутск, ул. К. Маркса, 1
suslov@chem.isu.ru

Процесс димеризации пропилена является стратегически важным для альтернативного получения углеводородного сырья, используемого в крупнотоннажных химических производствах, например, в производстве мономеров синтетического каучука, моющих средств, флотоагентов и, особенно, компонентов моторных топлив [1]. Каталитические системы, внедренные в промышленность для этого процесса, представлены преимущественно комплексами никеля(II) в сочетании с алюминийорганическими соединениями [2]. Ярким примером использования каталитических систем на основе комплексов никеля(II) в промышленности является процесс Dimersol. В частности, 2005 г. в этом производстве было задействовано 35 заводов по всему миру с общей производительностью 3,5 миллионов тонн в год [2]. В публикациях по димеризации пропилена в присутствии комплексов никеля и алюминийорганических соединений доминирующей является гипотеза гомогенного механизма катализа [3]. Наряду с этим, для аналогичных по составу каталитических систем, активных в родственных реакциях полимеризации диеновых углеводородов и циклоолефинов, в литературе рассматривается возможность образования наноразмерных структур как носителей каталитической активности [4].

В данном докладе представлены результаты, обосновывающие возможность формирования в присутствии каталитических систем состава $\text{Ni}(\text{acac})_2/\text{AlR}_2\text{Cl}$ ($\text{R} = \text{Et, i-Bu}$) наноразмерных частиц как каталитически активных структур в процессах образования димеров и тримеров пропилена. Исследование реакционных систем $\text{Ni}(\text{acac})_2/\text{AlR}_2\text{Cl}$ ($\text{R} = \text{Et, i-Bu}$) с помощью трансмиссионной электронной микроскопии позволило зарегистрировать высококонтрастные частицы диаметром около 3 нм. Образование частиц, близких по размерам $\text{Ni}(0)_{\text{колл.}}$, проявляется и фоном сплошного поглощения в оптических спектрах в видимой области (400-700 нм) продуктов взаимодействия компонентов этих систем. Образование наноразмерных частиц при взаимодействии $\text{Ni}(\text{acac})_2$ с AlR_2Cl ($\text{R} = \text{Et, i-Bu}$), активных в димеризации пропилена, позволяет сформулировать гипотезу о том, что коллоидный никель может служить матрицей для формирования каталитически активных комплексов.

Работа выполнена в рамках задания №4.353.2014/К на выполнение государственных работ в сфере научной деятельности в рамках проектной части государственного задания Минобрнауки России

1. Hettmann B., Cornils W.A., eds. *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds*, Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH. 2002, 1492 pp.
2. Chauvin Y., *Angewandte Chemie (International Ed. in English)*, 2006, V. **45**, 3740.
3. Heyndrickx W., Occhipinti G., Minenkov Y., Jensen V.R., *Chemistry a European Journal*, 2011, **17**, 14628.
4. Rieger B., Saunders Baugh L., Kacker S., Striegler S., eds. *Late Transition Metal Polymerization Catalysis*, Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH, 2003, 331 pp.

ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИЕ СВОЙСТВА Na^+ -ДОПИРОВАННОГО Al_2O_3 - и $\text{Al}(\text{Ce})_2\text{O}_3$ -ПИЛЛАРНОГО МОНТМОРИЛЛОНИТА

Карасев Н.С., Бутман М.Ф., Овчинников Н.Л., Нуралиев Б., Белозеров А.Г.
Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия
workingfish1992@lenta.ru

Получение принципиально новых твердых электролитов с ионной проводимостью является одним из приоритетов при создании твердотельных топливных элементов, миниатюрных

Секция 3

аккумуляторов, сенсоров, топливных элементов, эффективных преобразователей энергии, термоионных эмиттеров и др. [1]. Их поиск ведется среди электрохимически активных неорганических структур, которые обладают либо высокой степенью дефектности из-за разупорядочения одной из кристаллических подрешеток, либо особенностями структуры, связанными с наличием каналов ионной проводимости. Ко второй группе материалов относятся слоистые алюмосиликаты, в частности, монтмориллонит (ММ), в котором положительные зарядокомпенсирующие ионы могут перемещаться в 2D межслоевом пространстве.

ММ весьма «эластичен» с точки зрения изменения его межслоевого расстояния. Существенной раздвижки слоев можно добиться при интеркаляции полигидроксокомплексов металлов. Наиболее распространенным интеркалирующим агентом являются поликатионы алюминия $[Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$ - ионы Кеггина (общепринятое обозначение - Al_{13}), образующиеся при гидролизе солей алюминия при высоких значениях гидролизного отношения. Их внедрение в межслоевое пространство вызывает увеличение базального расстояния d_{001} на величину около 0.4 нм. Последующий обжиг приводит к образованию кластероподобных образований – Al_2O_3 -пилларов, которые создают периодическую столбчатую систему, сшивая силикатные слои и, в то же время, сохраняя их большую раздвижку. Кроме этого известны методики существенного увеличения базального расстояния d_{001} в ММ с помощью гигантских поликатионов, получаемых гидротермальным согидролизом солей алюминия и лантаноидов, в частности, Ce и La, в реакторе под давлением. Предположительно дополнительное насыщение межслоевых нанополостей пилларного ММ ионами щелочных металлов может существенно увеличить его электропроводность.

Целью данной работы является систематическое изучение электропроводящих свойств ММ при последовательной электролитической функционализации его природной и пилларной форм посредством додирования ионами Na^+ .

Методом импедансной спектроскопии изучены электропроводящие свойства Na^+ -додированных Al_2O_3 - и $Al(Ce)_2O_3$ -пилларных образцов монтмориллонита, интеркалированных полигидроксокомплексами алюминия и церия. Их электропроводность существенно превышает электропроводность исходного и Na^+ -обогащенного монтмориллонита. Для $Al(Ce)_2O_3$ -пилларного монтмориллонита ионная проводимость составляет величину $\sigma_{dc} = 3.7 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$ при 500°C. Материалы охарактеризованы методами малоугловой рентгеновской дифрактометрии, дифференциально-термического анализа и низкотемпературной адсорбции азота. Энергия активации проводимости по ионам натрия у додированных образцов уменьшается с увеличением базального расстояния d_{001} и удельной площади поверхности.

Работа поддержанна грантом РФФИ 13-03-00673.

1. В.С. Первов, Е.В. Махонина, А.Е. Зотова и др. *Российские нанотехнологии*, 2014, **9**, 6-12.

ПОЛУЧЕНИЕ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ Ca,P,Si-СОДЕРЖАЩИХ МАТЕРИАЛОВ

Солоненко А.П.

ГБОУ ВПО ОмГМУ Минздрава России, Омск, Россия

annsolonenko@gmail.com

Материалы, содержащие в своем составе кальций, фосфор и кремний, рассматриваются в качестве перспективных компонентов конструкций, предназначенных для восстановления поврежденных или утраченных участков твердых тканей тела человека. Ожидается, что они будут обладать биосовместимостью за счет присутствия ионов SiO_3^{2-} , проявляющих высокую активность в процессах остеointеграции, и наличия Ca^{2+} и PO_4^{3-} - основных

Секция 3

строительных элементов костного апатита. Наибольшее внимание в этом аспекте уделяется вопросам синтеза и изучения свойств силикатзамещенного гидроксиапатита. Крайне мало информации в отечественной и зарубежной научной литературе относительно создания полифазных составов, включающих Ca, P, Si.

В настоящей работе выполнено исследование процессов кристаллизации в системах Ca(NO₃)₂ - (NH₄)₂HPO₄ - Na₂SiO₃ - NH₄OH - H₂O для определения возможности получения смесей фосфатов и силикатов кальция путем совместного осаждения.

Изучали системы Ca(NO₃)₂ - (NH₄)₂HPO₄ - Na₂SiO₃ - NH₄OH - H₂O с различными концентрациями кремниевого агента ($x = C_{Si} / C_P = 0 - 10$) при pH = 10.00 ± 0.05.

Кристаллизацию проводили при комнатной температуре (20 ± 22 °C) в течение двух суток. Полученные осаждением твердые фазы исследовали с применением комплекса физико-химических методов, в числе которых РФА («D8 Advance», Bruker), ИК-Фурье-спектроскопия («ФТ-801», Simex; таблетки с KBr), анализ удельной поверхности (по методу БЭТ «Сорбтометр»). Химический состав образцов устанавливали на основании данных об остаточных концентрациях Ca²⁺, HPO₄²⁻ и SiO₄⁴⁻ в надосадочных жидкостях, которые фиксировали фотометрически с помощью наборов реагентов «Кальций-Ново», «Фосфор-Ново» (ЗАО «Вектор-Бест») и согласно РД 52.24.433-95, соответственно.

Установлено, что содержание кальция во всех сериях осадков одинаково. Относительное количество фосфатов в твердых фазах слабо падает по мере увеличения исходной концентрации Na₂SiO₃ в маточном растворе, тогда как доля силикат-ионов быстро нарастает. Высокие содержания кремния в осадках, полученных при $x \geq 1$, могут свидетельствовать о формировании в данных условиях рентгеноаморфного CaSiO₃. Совместно с ним, согласно данным РФА и ИК-Фурье-спектроскопии, кристаллизуется силикатсодержащий гидроксиапатит, в котором позиции PO₄-групп также частично замещены ионами CO₃²⁻ (Б-тип замещения). Твердые фазы обладают развитой поверхностью. S_{уд} порошков с высоким содержанием кремния превышает 220 м²/г, что соответствует размеру частиц порядка 10 нм.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 15-43-04191.

ВЛИЯНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ И НЕОРГАНИЧЕСКИХ ДОБАВОК НА ПРОЦЕСС КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ОКТАКАЛЬЦИЙ ФОСФАТА

Цыганова А.А., Чиканова Е.С.

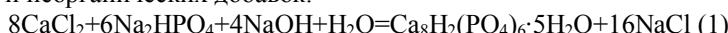
ФГБОУ ВПО «Омский государственный университет им. Ф. М. Достоевского»,
Омск, Россия

a.a.tsyганова1993@yandex.ru

В настоящее время актуальными являются вопросы исследования биоминерализации для создания биосовместимых материалов. Одним из наиболее перспективных остеопластических материалов для заполнения костных дефектов является октакальций фосфат (ОКФ) [1], однако его свойства и влияние различных факторов на формирование его структуры недостаточно изучены.

Целью данной работы является изучение характера влияния органических и неорганических добавок на процесс кристаллизации ОКФ.

Для установления влияния добавок на процесс кристаллизации ОКФ, был осуществлен синтез, путем осаждения из водного раствора [2]. В основе данного способа лежит реакция (1), осаждение проводилось при T=313°C, pH=6,5, τ=48 ч. и варьировании концентрации органических и неорганических добавок.



Секция 3

РФА, ИК-спектроскопией и химическими методами установлено, что ионы магния и стронция оказывают слабое ингибирующее действие на процесс кристаллизации, при этом при высоких концентрациях вводимых ионов продуктом синтеза является преимущественно ОКФ. Сильное активирующее действие оказывают фторид-ионы, которые стимулируют переход ОКФ в ГА. При введении альбумина наблюдается резкое снижение концентрации свободных ионов кальция в надосадочной жидкости, что является следствием того, что альбумин связывает ионы кальция в растворимые комплексы, тем самым ингибируя процесс кристаллизации, глицин в свою очередь адсорбируется на поверхности образующегося осадка, увеличивая его массу. При этом с увеличением концентрации добавки ее ингибирующее или активирующее действие усиливается.

При изучении динамического растворения образцов в различных средах установлено, что скорость растворения увеличивается с увеличением концентрации добавок стронция, магния и альбумина, что связано с преобладанием фазы ОКФ и брушита, которые является более растворимыми, чем гидроксиапатит, для образцов с добавками фторид-ионов и глицина наблюдаются обратные зависимости.

Из результатов термического анализа полученных образцов следует, что большая потеря массы характерна для образцов ОКФ, полученных в присутствии неорганических ионов. Образцы, полученные в присутствие органических добавок, характеризуются наибольшей термической стабильностью, при этом при $T=473-673^{\circ}\text{C}$ сгорают органические вещества, адсорбированные на поверхности образцов. Необходимо отметить, что при небольших концентрациях добавок наблюдается наибольшая потеря массы это связано с тем, что не происходит стабилизация структуры ОКФ вводимыми ионами.

Таким образом, в ходе работы, установлено, что фторид-ионы оказывают активирующее действие на процесс, а ионы магния, стронция и органические добавки - замедляющее действие.

1. Баринов С.М., Комлев В.С. Остеоиндуктивные керамические материалы для восстановления костных тканей: октакальциевый фосфат. Материаловедение 2009; 10: 34—41
2. Tung M.S., Tomazic B., Brown W.E. The effects of magnesium and fluoride on the hydrolysis of octacalcium phosphate. Arch. Oral Biol. 1992. 37. 585–591.

ЭКСТРАКЦИОННЫЕ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ МАКРОЦИКЛИЧЕСКИХ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ

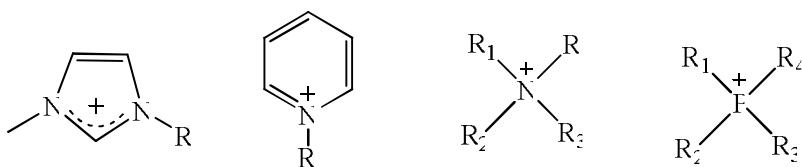
Падня П.Л., Стойков И.И.

Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань, Россия
padnya.ksu@gmail.com

Актуальным направлением современной органической химии является синтез ионных жидкостей с заданными свойствами. Особый интерес представляет разработка подходов к созданию новых высокоеффективных систем на основе ионных жидкостей и функционализированных макроциклов, таких как циклодекстрины, кукурубит[n]ур哩ы, каликс[n]арены и т.д., для разделения и извлечения различных веществ из сложных смесей. Уникальные свойства тиакаликс[4]аренов (существование нескольких конформаций, возможность функционализации различными участками связывания и способность фиксировать требуемую пространственную ориентацию этих центров) открывают практически безграничные возможности для дизайна синтетических рецепторов в решении разнообразных задач супрамолекулярной химии и нанотехнологии.

Введение аммонийного фрагмента в макроциклическую платформу приводит к получению ионных соединений - потенциальных катализаторов реакций, рецепторов на катионы, анионы и различные биологические объекты, в том числе ДНК.

Секция 3



Впервые были синтезированы производные *n*-*трет*-бутилтиакаликс[4]арена, содержащие амидные и четвертичные аммонийные фрагменты по нижнему ободу. Структура полученных макроциклов была подтверждена рядом физико-химических методов – ИК, ЯМР 1H , ^{13}C спектроскопии, ESI масс-спектрометрии, а состав – данными элементного анализа. Был получен ряд новых ионных соединений, имеющих температуру плавления меньше 100 °C, что соответствует определению ионной жидкости по ИЮПАК.

ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИ АКТИВНЫХ НАНОКОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ТИТАНА, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ МИКРОВОЛНОВОЙ ОБРАБОТКИ

Афанасьев Д.А., Герасимова Т.В., Агафонов А.В.

Институт химии растворов им. Г.А.Крестова РАН, Россия, Иваново

E-mail: AfanashevDmitry-A@yandex.ru

В последние годы нанокомпозиционные материалы на основе диоксида титана, а так же оксидов переходных металлов привлекают внимание благодаря набору уникальных физико-химических характеристик. Такие нанокомпозитные материалы находят все большее применение в экологическом фотокатализе, для расщепления воды, а так же как элементы солнечных батарей. В настоящее время генерация водорода является одной из важнейших задач современной науки, так как существует необходимость разработки экологически чистых и возобновляемых методов производства энергии. Основным недостатком диоксида титана является способность поглощать лишь 5% солнечного света, но имеется возможность повысить фотокаталитическую активность материала, путем его допирования оксидами переходных металлов. Из большого числа различных модификаторов диоксида титана, увеличивающих его фотокаталитическую активность и смещающих полосу поглощения в длинноволновую область наиболее перспективным является допирование диоксида титана ионами железа III преимуществом благодаря, близким радиусам иона железа и титана IV. Фотокаталитическая активность материала Fe_2O_3/TiO_2 в сравнении с чистым TiO_2 значительно выше. Такая зависимость обусловлена зонной структурой образцов TiO_2 и Fe_2O_3/TiO_2 . Вместе с тем, фотокаталитическая активность зависит от многих факторов, таких как площадь поверхности, пористость, форма и размер частиц, концентрация, а так же кристалличность. Регулировать указанные параметры можно изменяя условия синтеза. В настоящее время имеется значительный интерес к микроволновой обработки получаемых материалов, так как данная методика позволяет добиться высокой кристалличности синтезируемых материалов, при меньших затратах энергии и времени.

В данной работе представлены композиционные материалы со структурой Fe_2TiO_5 и $Fe_2Ti_2O_7$ полученные в процессе золь-гель превращений многофазной коллоидной системы и подвергнутые последующей микроволновой обработке. Физико-химические свойства полученных образцов были исследованы при помощи низкотемпературной адсорбции-десорбции азота, рентгенофазового анализа, методами динамического светорассеяния, электронной микроскопии, а так же ИК-спектроскопии. В кварцевой термостатируемой ячейке были проведены измерения фотокаталитического разложения

Секция 3

органического красителя – родамина Б в сусpenзиях порошков полученных материалов при облучении ультрафиолетовым светом. Приведены результаты сопоставительного анализа фотокаталитической активности нанокомпозитов, полученных без и в условиях микроволновой обработки.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант № 14-03-00502

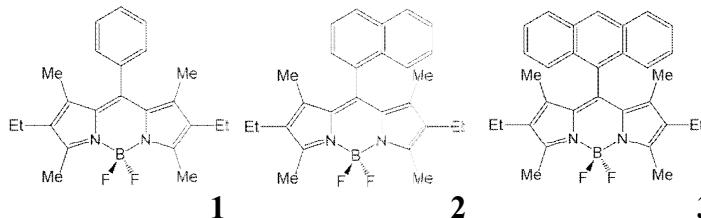
OLED-УСТРОЙСТВА НА ОСНОВЕ μ -АРИЛ-BODIPY

Меркушев Д.А.¹, Пушкарев А.П.², Марфин Ю.С.¹, Румянцев Е.В.¹

¹Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

²Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН, Нижний Новгород, Россия
upupnamed1991@gmail.com

В настоящее время активно изучается класс флуоресцентных красителей на основе борфторидных комплексов дипирринов – Bodipy (сокр. от **boron-dipyrromethene**). Отличительными особенностями данных соединений является сочетание хороших спектральных характеристик (узкие спектры поглощения и эмиссии, высокие квантовые выходы поглощения и молярные коэффициенты экстинкции) с высокой фотохимической и термической устойчивостью соединений, а также широких возможностей химической модификации люминофоров для конкретных практических задач. Комплексы Bodipy находят применение в биохимии, в качестве маркеров, в аналитической химии, в роли индикаторов ионов. Новым направлением развития химии Bodipy является их иммобилизация в состав полимерных матриц с целью получения гибридных материалов для различных фотовольтаических устройств. В данной работе была изучена возможность применения Bodipy в качестве активной среды OLED-устройств. Для этого были синтезированы и проанализированы три комплекса с разным количеством конденсированных колец в μ s-положении:



Электролюминесцентные (ЭЛ) характеристики соединений изучались на трёхслойных диодах со структурой [ITO/PVK: 1, 2 или 3 (5 % мас., 50 нм)/BATH (10 нм)/AlQ₃ (30 нм)/Yb], состоящей из смеси поливинилкарбазола и красителя – эмиссионного слоя, батофенантролина (BATH) – дырочноблокирующего слоя, *tris*(8-оксихинолят)алюминия (AlQ₃) – электронопроводящего слоя и иттербийового катода. Эмиссионный слой наносили на подложку методом центрифугирования. Анализ спектров люминесценции материалов показал наличие одного основного интенсивного пика при 545 нм, соответствующего испусканию комплекса Bodipy и двух других пиков, первый из которых находится при 437 нм и соответствует спектру ПВК, второй при длине волны 635 нм соответствует эмиссии агрегированной формы флуорофора. Максимальную яркость ЭЛ (172 кд/м² при 30 В и плотности тока 44 мА/см²) проявил образец конфигурации [ITO/PVK: 1 (5 % масс., 50 нм)/BATH (12 нм)/AlQ₃ (18 нм)/Yb]. Детали синтеза комплексов и гибридов на их основе, а также электролюминесцентные характеристики материалов будут представлены в докладе.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты № 14-03-31888 и 15-33-20002), а также стипендии Президента РФ (проект № СП-1742.2013.1).

Секция 3

ЭФФЕКТ НЕОСТВАЛЬДОВСКОГО ПОВЕДЕНИЯ В НАНОРАЗМЕРНЫХ СИСТЕМАХ

Титаева Е.К.¹, Федосеев В.Б.², Титаев Д.Н.¹

¹*Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,*

Нижний Новгород, Россия

²*Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН,*

Нижний Новгород, Россия

zhe_1604@mail.ru

Исследования фазовых превращений в каплях берет свое начало с середины XX века [1]. Небольшая длительность процессов в таких малых объёмах позволяет исследовать кинетические закономерности процессов зарождения, роста, формоизменения кристаллов и кинетику испарения растворителя [2,3].

Одновременное наблюдение объектов разного размера в одинаковых условиях повышает информативность экспериментов, давая возможность оценить преимущества дифференциальных методов. Наша методика основана на регистрации состояния ансамбля капель растворов кристаллизующихся веществ. Изменение концентрации исходного раствора позволяет управлять размером капель, в которых при испарении растворителя возникает пересыщение раствора. Эксперименты подтвердили воспроизводимость эффекта неоствальдовского поведения для некоторых неорганических кристаллических веществ со сходной диаграммой растворимости [1], таких как KCl, NaNO₃ и NH₄Cl. Аналогичное поведение демонстрирует NaClO₃, а также растворы, содержащие несколько растворимых компонентов. Для перечисленных веществ эффект неоствальдовского созревания устойчиво воспроизводится в широком интервале условий, и для его наблюдения нет особой необходимости в терmostатировании образцов или поддержании влажности воздуха в узком диапазоне. Описанное в работе явление неоствальдовского созревания дисперсной системы сложного состава относится к размерным эффектам. Оно наблюдается при фазовых превращениях в микро- и наноразмерных системах, когда вклад энергии межфазных границ становится сопоставим с энергией всей системы. В этих условиях становится существенным изменение концентрации и химических потенциалов всех компонентов даже при переходе небольшого количества растворённого компонента из раствора в кристаллическую фазу и обратно.

1. М.О. Клия. *Кристаллография*, 1956, **1(5)**, 577-582.
2. В.Ю. Федоров. *ЖТФ*, 2010, **80(7)**, 60–68.
3. В.Г. Дубровский, М.В. Назаренко, Н.В. Сибирёв. *Письма в ЖТФ*, 2009, **35(23)**, 96–104.
4. А.Н. Киргинцев, Л.Н. Трушникова, В.Г. Лаврентьева. *Справочник*, 1972, 248 с.

ЭЛЕКТРООПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАСПЛАВОВ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСОВ ЛАНТАНОИДОВ

Шевлягин А.А., Полушкина Г.Е., Полушкин С.Г.

Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия.

a.shevlyagin@spbu.ru

Жидкокристаллические комплексы лантаноидов являются металломезогенами, обладающими сложной наноструктурой. Особенности этих комплексов заключаются в том, что они сочетают оптическую и электрическую анизотропии обычных жидкких кристаллов с магнитными и электронными свойствами комплексов переходных металлов. Комплексы лантаноидов, благодаря их узкой эмиссии люминесценции, интенсивно исследуются в качестве компонентов светодиодов (OLED), оптических волноводов и усилителей.

Секция 3

Наличие уникальных магнитных свойств[1] в сочетании с высокой лабильностью расплава по отношению к внешним воздействиям делает эти соединения весьма перспективными для использования в науке и технике при получении функциональных наноматериалов различного назначения [2]. В связи с этим исследование подобных комплексов представляет собой актуальную проблему.

В данной работе исследованы электрооптические свойства изотропно-жидкой фазы двух металломезогенов: комплекса I – нематического аддукта три(В-дикетонатов) с иттербием и комплекса II – смектического комплекса тербия с лигандами из класса оснований Шиффа с додецилсульфатными противоионами[3,4]. Измерены постоянные Керра K в зависимости от температуры T выше температуры фазового перехода жидкокристаллической фазы – изотропная жидкость. Установлено, что не зависящие от температуры электрооптические постоянные $K(T-T^*)$ комплексов (где T^* – температура мнимого фазового перехода второго рода) по величине соответствуют постоянным, характерным для полярных и слабо полярных каламитных жидкокристаллических кристаллов. Произведена оценка угла между направлением продольной оси молекулярного комплекса и постоянным дипольным моментом комплекса. Результаты работы показывают применимость теоретической модели Ландау - Де Жена для описания фазовых и электрооптических свойств исследованных комплексов, как и для ранее исследованных классических каламитных жидкокристаллических кристаллов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Санкт-Петербургского государственного университета, грант номер 11.38.267.2014.

1. В. И. Джабаров, А.А. Князев, В.Ф. Николаев, Ю.Г. Галяметдинов. *Ж. физ. химии*, 2011, **85**, 1568-1572.
2. Y.G. Galymtdinov, A.A. Knyazev, V.I. Dzhabarov, T. Cardinaels, K. Driesen, C. Görller-Walrand, K. Biennemans. *Advanced Materials*, 2008, **20**, 252-257.
3. А.П. Ковшик, Е.С. Крайнюков, С.А. Ковшик, А.А. Князев, Ю.Г. Галяметдинов, Е.И. Рюмцев. *Оптика и спектроскопия*, 2014, **116**, 61-67.
4. Л.А. Добрун, А.С. Сахацкий, А.П. Ковшик, Е.И. Рюмцев, А.А. Князев, Ю.Г. Галяметдинов. *Письма в ЖЭТФ*, 2014, **99**, 150-153.

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ ЭТИЛЦЕЛЛЮЛОЗА - ДИОКСИД ТИТАНА

Лучинина М.А.¹, Агафонов А.В.², Алексеева О.В.²

¹ Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

² Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия

lyuchinina.m@gmail.com

В настоящее время большое внимание уделяется проблеме получения экологически безопасных, гибридных эфироцеллюлозных полимерных материалов, содержащих в качестве наполнителей неорганические наночастицы. Особый интерес представляют композиты, содержащие частицы диоксида титана, обладающего возможностью образовывать наночастицы с различной формой: сферы, стержни, трубки, «вискеры» и листы. Полимеры, модифицированные такими наполнителями существенно изменяют свои характеристики, приобретая улучшенные физико-химические свойства и могут найти практическое применение в биохимии и медицине в качестве матриц для лекарственных препаратов.

Целью настоящей работы является получение полимерных композитов на основе этилцеллюлозы и наностержневого диоксида титана (TiO_2), исследование их структуры, диэлектрических свойств и биологической активности.

В качестве матрицы для получения композита была выбрана этилцеллюлоза (ЭЦ) («Hercules», US) со степенью замещения 2.8. Наполнителем служил диоксид титана в виде

Секция 3

наностержней. Наночастицы TiO_2 были синтезированы полиольным методом с введением поливинилпирролидона ($M=55000$). Соотношение реагентов поливинилпирролидона и изобутилоксида титана составило ЭГ:ПВП:изобутилоксид титана=100:1:1. Образцы подвергались обжигу при $500^\circ C$ в течении 2 часов. Композиты ЭЦ/ TiO_2 готовили путем растворения навески полимера в толуоле с последующим введением донанта в растворы. Содержание наполнителя в композите варьировали от 0,2 до 5 мас.%. Пленочные материалы получали методом полива раствора полимера на стеклянную подложку с последующим испарением растворителя.

Удельную поверхность наностержней TiO_2 определяли методом низкотемпературной (77К) адсорбции - десорбции паров азота на газовом сорбционном анализаторе NOVA 1200e. Структуру исходных пленок и композитов исследовали методом дифракции рентгеновских лучей (дифрактометр ДРОН-2). ИК-спектры пропускания TiO_2 и поверхности полимерных пленок регистрировали на спектрометре Avatar 360 FT-IR ESP. Измерения диэлектрических характеристик композитов проводили на приборах Solartron и мост переменного тока GW INSTEK GPI-826.

Обнаружено, что исследуемый образец наностержней TiO_2 можно отнести к мезопористым телам с малым вкладом микропор ($S_{\text{д}} = 11,8 \text{ м}^2/\text{г}$, $\Sigma V_{\text{пор}} = 0,0029 \text{ см}^3/\text{г}$). Методом сканирующей электронной микроскопии установлено, что стержневидные наночастицы диоксида титана имели средние размеры: длина 200-150 нм, толщина 10-20 нм. Выявлено влияние концентрации неорганического наполнителя на структуру гибридных композитов. На дифрактограммах композиционной пленки обнаружено наличие рефлекса в области углов $2\theta=26$ град., положение которого совпадает с положениями рефлекса донанта TiO_2 . Показано, что увеличение концентрации диоксида титана в композите приводит к смещению изменений диэлектрических характеристик смещались в сторону меньших частот. Исследования antimикробных свойств исходных и модифицированных полимерных пленок проводили по отношению к бактериям *Staph. Aureus* и грациликутным бактериям *E. Coli*. Обнаружено отсутствие роста тест-бактерий непосредственно под образцами композиционных пленок

ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СИЛИКАТНЫЕ НАНОЧАСТИЦЫ, ПОЛУЧЕННЫЕ МЕТОДОМ ОБРАТНОЙ МИКРОЭМУЛЬСИИ

Селиванова Н.М.¹, Галяметдинов Ю.Г.¹

¹Казанский национальный исследовательский технологический университет
natsel@mail.ru

В настоящее время одной из важных разработок в области нанобиотехнологии является создание высокоеффективных люминесцентных наночастиц, используемых в качестве маркеров и сенсоров в медицине и биоанализе. Для придания наночастицам люминесцентных свойств используют различного типа люминофоры, такие как квантовые точки, органические и неорганические соединения. Наибольший интерес представляют комплексы лантаноидов, обладающие узкой полосой эмиссии, которая покрывает спектр от УФ до видимого и ближней инфракрасной области, и длительным временем жизни возбужденного состояния. Все эти свойства делают возможным использование комплексов лантаноидов в самых разных аспектах биоанализа – от иммунохимических тест-методов до визуализации тканей и отслеживания доставки лекарственных веществ в организме. Для расширения диапазона применения комплексов лантаноидов, повышения кинетической и фотостабильности применяется подход допирования люминесцентных комплексов лантаноидов в силикатную матрицу. Однако основной проблемой при допировании комплексов лантаноидов в силикатные наночастицы является значительное снижение

Секция 3

люминесценции, вплоть до ее исчезновения ввиду гидролиза комплексов Ln(III) в реакционной смеси силикатных прекурсоров, а именно высокого значения pH среды. В связи с этим, целью данной работы являлся поиск условий синтеза люминесцентных силикатных наночастиц методом обратной микрэмulsionи, используя золь-гель процесс. Основываясь на нашем опыте исследования самоорганизации комплексов лантаноидов с неионными ПАВ [1,2] впервые предложен синтез силикатных наночастиц, допированных комплексом Eu(ТТА)₃, в котором в качестве компонентов нанореактора выступал монододециловый эфир декаэтиленгликоля, со-ПАВ – циклогексанол, а дисперсионная среда микрэмulsionи типа вода/масло формировалась с использованием гексана и циклогексанола. Синтезированные наночастицы, размером 170 нм, обладают интенсивной и устойчивой эмиссией в красной области спектра (Рис.1).

Время жизни люминесценции силикатных наночастиц SiO₂/Eu(ТТА)₃ составляло 349 мкс.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 14-03-00109 и гранта РНФ № 14-13-00758

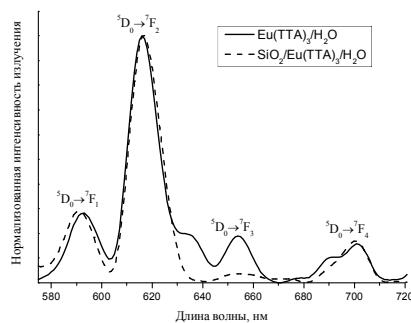


Рис. 1. Спектры люминесценции комплекса и силикатных наночастиц.

1. N. M. Selivanova, A. I. Galeeva, A. T. Gubaydullin, V. S. Lobkov, Y. G. Galyametdinov. *J. Phys. Chem.*, B. 2012. **116**. 735–742.

2. N. M. Selivanova, A. E. Vandyukov, A. T. Gubaidullin, Y. G. Galyametdinov. *Materials Chemistry and Physics*. 2014. **148**. 110-116.

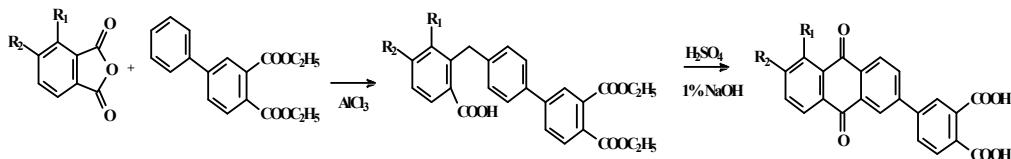
ТЕТРААНТРАХИНОНИЛЗАМЕЩЕННЫЕ МЕТАЛЛОФТАЛОЦИАНИНЫ. СИНТЕЗ И СВОЙСТВА

Гуреева Е.А., Борисов А.В., Шапошников Г.П.

Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия
tlos@isuct.ru

В настоящем сообщении представлены данные о получении и свойствах металлокомплексов тетраантрахинонилзамещенных фталоцианинов.

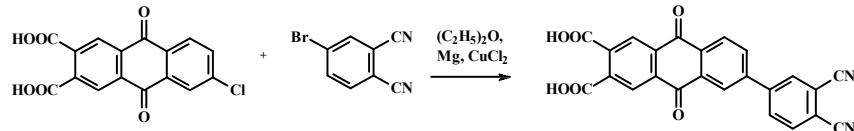
Синтез 4-(9,10-диоксо-9,10-дигидроантрацен-2-ил)-1,2-дикарбоновой кислоты(1) и её замещенных(2, 3) осуществляли ацилированием диэтилового эфира 3,4-дикарбоновой кислоты бифенила фталевым ангидридом или его замещенными в присутствии AlCl₃ в среде гексана, дальнейшей внутримолекулярной циклизацией и гидролизом полученного эфира в водно-щелочном растворе:



R₁=R₂=H(1)
R₁=Cl, R₂=H(2),
R₁=H, R₂=NO₂(3).

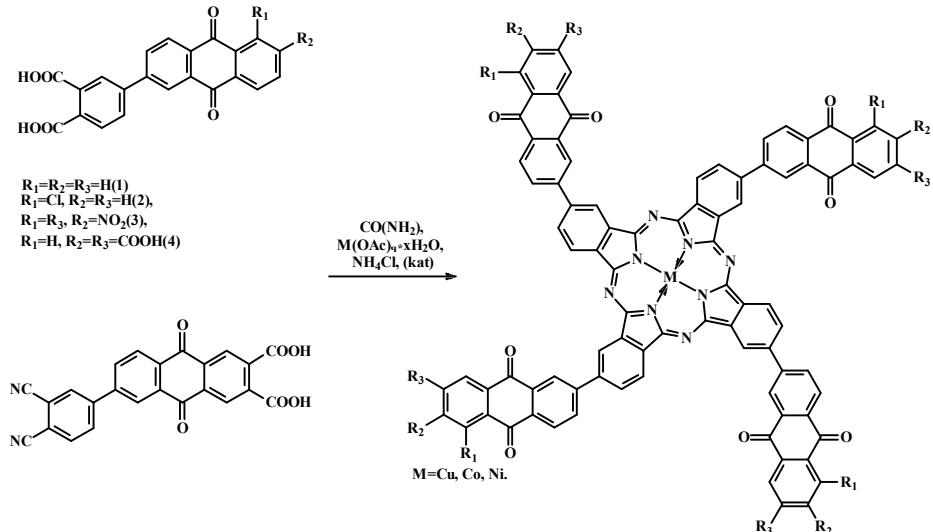
Секция 3

6-(3,4-Дицианофенокси)-9,10-диоксо-9,10-дигидроантрацен-2,3-дикарбоновая кисло-та(4) получена взаимодействием 2-хлорантрахинона с 4-бромфталонитрилом в присутствии металлического магния, хлорной меди и абсолютного эфира:



4

Взаимодействием полученных прекурсоров с ацетатами меди, кобальта и никеля в присутствии мочевины и хлорида аммония синтезированы металлокомплексы тетра-[4-(9,10-дигидро-9,10-диоксо-2-антрацен)]фталоцианина и его замещенных:



Синтезированные фталоцианины – твердые вещества сине-зеленого цвета, обладающие растворимостью в концентрированной серной кислоте, ДМФА и ДМСО. Соединения идентифицированы с привлечением данных элементного анализа, электронной и колебательной спектроскопии, масс-спектрометрии.

МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСЫ ТЕТРААНТРАХИНОНИЛОКСИЗАМЕЩЕННЫХ ФТАЛОЦИАНИНОВ. СИНТЕЗ И СВОЙСТВА

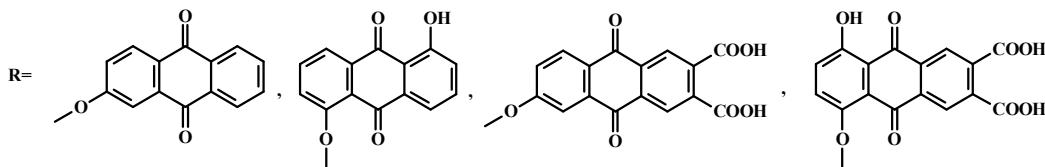
Гуреева Е.А., Борисов А.В., Шапошников Г.П.

Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия
tlos@isuct.ru

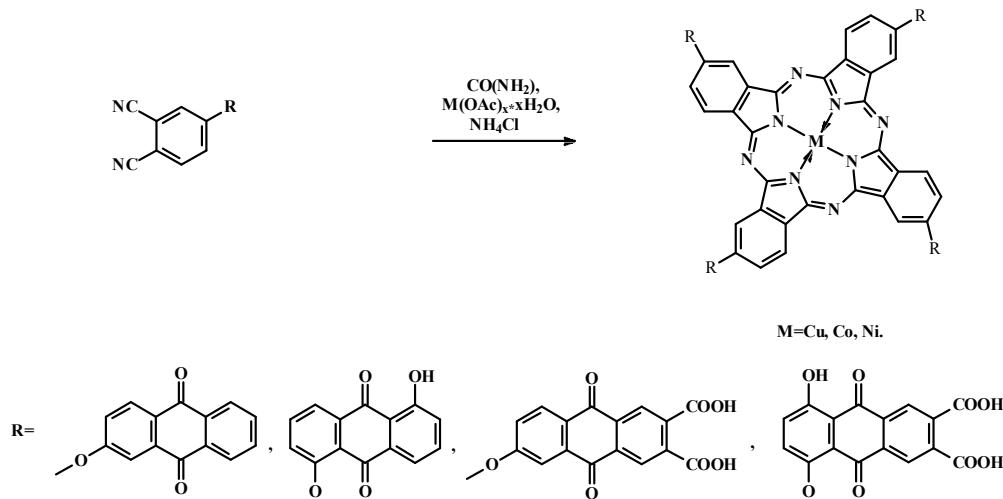
В настоящем сообщении представлены данные о получении и свойствах металлокомплексов тетраантрахинонилоксизамещенных фталоцианинов.

Синтез 4-((9,10-диоксо-9,10-дигидроантрацен-2-ил)окси)-, 4-((5-гидрокси-9,10-диоксо-9,10-дигидроантрацен-1-ил)окси)фталонитрилов и 6-(3,4-дицианофенокси)-9,10-дигидроантрацен-2,3-, 5-(3,4-дицианофенокси)-8-гидрокси-9,10-диоксо-9,10-дигидроантрацен-2,3-карбоновых кислот осуществляли взаимодействием исходных замещенных антрахинонов с 4-бромфталонитрилом в присутствии поташа в среде ДМФА:

Секция 3



Взаимодействием полученных прекурсоров с ацетатами меди, кобальта и никеля в присутствии мочевины и хлорида аммония синтезированы металлокомплексы тетра-{4-[9,10-дигидро-9,10-диоксо-2-антрацен)окси]}фталоцианина и его замещенных:



Синтезированные фталоцианины – твердые вещества сине-зеленого цвета, обладающие растворимостью в концентрированной серной кислоте, ДМФА и ДМСО. Соединения идентифицированы с привлечением данных элементного анализа, электронной и колебательной спектроскопии, масс-спектрометрии.

ПРИМЕНЕНИЕ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА В СОСТАВЕ ПРОСВЕТЛЯЮЩИХ КОМПОЗИТНЫХ ПОКРЫТИЙ

Катнова Р.Р.¹, Степин С.Н.¹, Катнов В.Е.¹, Гадомский О.Н.²

¹ Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия

² Ульяновский государственный университет, Ульяновск, Россия

vkatnov@kstu.ru

В оптическом приборостроении широко используются просветляющие покрытия, принцип действия которых основан на интерференции света в тонких пленках, толщина которых сравнима с длиной волн. При этом должны быть соблюдены жесткие условия на выбор показателей преломления пленки и обрамляющих сред. В однослойных интерференционных просветляющих покрытиях минимальное отражение достигается лишь в узком диапазоне длин волн. Для расширения этого диапазона необходимо

Секция 3

использовать многослойные просветляющие покрытия, что значительно увеличивает стоимость этих покрытий.

Существуют еще ряд недостатков в применяемых в настоящее время интерференционных просветляющих покрытиях, а именно, сильная зависимость их оптических свойств от угла падения света, высокая хроматичность покрытий. Нанесение интерференционных покрытий производится с помощью дорогостоящих технологий таких, как вакуумное или плазменное напыление, требующих применения вакуумных приборов и печей.

В данной работе представлена технология формирования однослойных полимерных просветляющих покрытий, свободная от указанных выше недостатков. В ходе экспериментов оптимизирована лабораторная технология синтеза нового композитного наноструктурного материала на основе акрилового сополимера и наночастиц серебра. Особенностью технологии является молекулярное внедрение прекурсора наносеребра непосредственно в полимерную матрицу и его последующее восстановление в ней. Синтезированный материал обладает квазинулевыми показателями преломления и поглощения [1-3], что принципиально отличает его от известных материалов, применяемых в области просветляющих покрытий. В результате нанесения полученных наносусспензий на оптически прозрачные субстраты были сформированы покрытия толщиной 25 ± 5 мкм, которые проявили высокие просветляющие и антибликовые свойства в широком диапазоне длин волн, по крайней мере, от 450 до 1200 нм.

Полученные материалы были апробированы в качестве просветляющих покрытий на кремниевых фотоэлементах, преобразующих энергию солнца в электрическую, различных производителей. Результаты фотовольтаических измерений показали положительное влияние нанесенных покрытий на энергетические параметры фотоэлементов, а максимальное увеличение энергоэффективности составило 20%. При этом следует отметить, что покрытия наносились на солнечные элементы, уже содержащие стандартное просветляющее покрытие.

1. О.Н. Гадомский, С.Н. Степин, В.Е. Катнов, Е.Г. Зубков. *ЖЛС*, 2013, **80**, №5, 738-742;
2. O.N. Gadomsky, K.K. Altunin, S.N. Stepin, V.E. Katnov, A.A. Rusin, E.A. Pereskokov. *Optics communications*, 2014, **315**, 286-294;
3. V. Mocella, S. Cabrini, A.S.P. Chang, P. Dardano, L. Moretti, I. Rendina, D. Olynick, B. Harteneck, and S. Dhuey. *PRL*, 2009, **102**, 133902, 1-4.

УВЕЛИЧЕНИЕ ИЗНОСОСТОЙКОСТИ ПОЛИАКРИЛАТНОГО ПОКРЫТИЯ ВНЕДРЕНИЕМ НАНОРАЗМЕРНОГО ДИОКСИДА КРЕМНИЯ

Гришин П.В., Катнов В.Е., Степин С.Н.

Казанский национальный исследовательский технологический университет

pvgrishin@live.ru

Одной из тенденций развития технологий лакокрасочных материалов (ЛКМ) является снижение содержания легколетучих органических соединений в их составе, либо полный отказ от них. Это достигается использованием в рецептурах ЛКМ водно-дисперсионных, водоразбавляемых или безрастворительных связующих. Однако применение ЛКМ на водной основе пока не позволяет достичь уровня эксплуатационных свойств, характерных для органоразбавляемых ЛКМ. Это обстоятельство обуславливает интерес исследователей к данной тематике. Одним из доступных способов увеличения таких эксплуатационных свойств, как твердость и износостойчивость покрытий, является использование в рецептуре высокодисперсных наполнителей, однако, когда речь идет о прозрачных покрытиях, например, о паркетном лаке, это недопустимо. В свете развития нанотехнологий это ограничение можно снять, благодаря применению нанодисперсных наполнителей, при введении которых в состав ЛКМ до определенного содержания можно

Секция 3

получать прозрачные покрытия за счет особого светопреломления частиц, связанного с размерным эффектом.

В данной работе были исследованы покрытия на основе акриловой водной дисперсии с инклюидированными наночастицами диоксида кремния, полученного газофазным методом [1]. Средний размер частиц нанонаполнителя при измерении методом динамического рассеяния света на приборе Brookhaven ZetaPALS 90Plus/BI-MAS составил 38 нм. После смешения акриловой дисперсии с наночастицами SiO_2 осуществлялось нанесение готовых композиций на подложку при помощи автоматического аппликатора, что позволило получить образцы с одинаковой толщиной покрытия. После формирования покрытия проводилось исследование оптических характеристик фотометрическими методами, твердости покрытия по ГОСТ 5233-89, а также износстойкости на ротационном абразиметре Taber по ИСО 9352. Анализ оптических характеристик показал, что покрытия сохраняют блеск и прозрачность вплоть до 10%-го содержания SiO_2 . Результаты измерения физико-механических характеристик в данном диапазоне наполнения представлены на рис. 1.

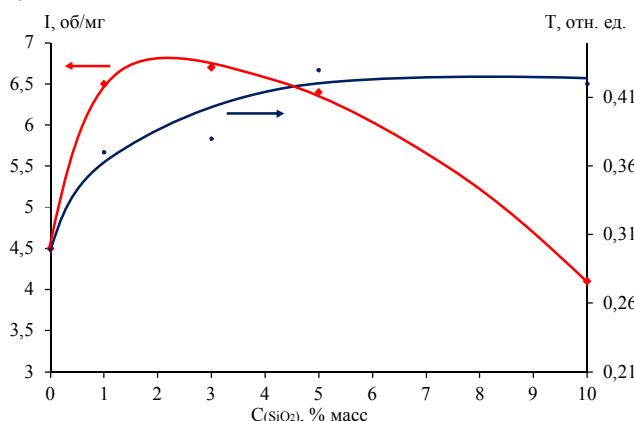


Рис. 1 – Концентрационная зависимость износстойкости и твердости покрытий, содержащих наночастицы SiO_2

Анализ данных показывает улучшение износстойкости и твердости полученных покрытий до 3%-го и 5%-го содержания наночастиц SiO_2 , соответственно. Таким образом даже незначительное содержание наноразмерного диоксида кремния оказывает положительное влияние на эксплуатационные свойства покрытий.

1. П.В. Гришин, В.Е. Катнов, Р.Р. Катнова. Сб. Перспективное развитие науки, техники и технологий, 2013, 342-346.

МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСНЫЕ КАРКАСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ НА ОСНОВЕ ОКТАКАРБОКСИФАЛОЦИАНИНАТОВ МЕДИ И КОБАЛЬТА

Менгель Я.С., Агеева Е.С., Кудрик Е.В.

НИИ Макрорегуциклических соединений Ивановского государственного химико-технологического университета, Иваново, Россия
yanasm93@yandex.ru

Металлоорганические каркасные структуры представляют собой высокопористые материалы, которые состоят из катионов металлов, связанных с помощью органических полидентатных лигандов, например, терефталевой кислоты. В настоящее время внимание исследователей привлекают соединения подобного типа, полученные на основе порфиринатов, содержащих в своем составе подходящие функциональные группы, например, карбоксильные [1]. Фталоцианинаты металлов являются синтетически более доступными по сравнению с порфиринатами, отличаются повышенной стабильностью, что делает их перспективными веществами для создания новых материалов.

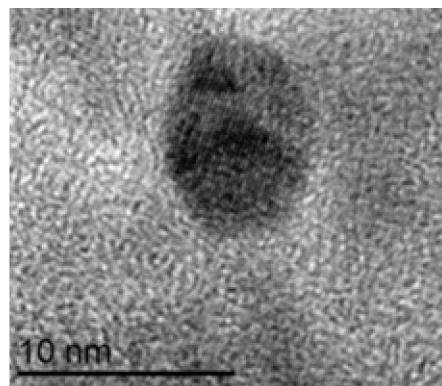


Рис. 1. Микрофотография поперечного сечения наноматериала, полученного на основе октакарбоксифталоцианината меди.

В данной работе нами были получены нано материалы на основе октакарбоксифталоцианинатов меди (рис. 1) и кобальта с солями алюминия и марганца. В работе исследованы физико-химические и спектральные свойства данных веществ. Получены микрофотографии концевой части наночастицы методом электронной проникающей микроскопии, на которых четко видно, что молекулы фталоцианина строго ориентированы. На примере полученных соединений впервые показано, что комплексы с октакарбоксифталоцианиновым лигандом могут быть использованы в качестве строительных блоков для получения новых высокопористых наноматериалов. Следует ожидать, что путем варьирования природы центрального и периферийного катионов металлов удастся получить материалы с различными свойствами, в том числе и перспективные гетерогенные катализаторы реакций окисления.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант №15-03-05236 А)

1. Wen-Yang Gao, Matthew Chrzanowski. Chem. Soc. Rev., 2014, 43, 5841-5866.

ГЛИКОЗИЛИРОВАННЫЙ АНЕСТЕЗИН: СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СТРОЕНИЯ

Волкова Т.Г.¹, Таланова И.О.², Царькова А.И.¹

¹ФГБОУ ВПО «Ивановский государственный университет», г. Иваново, Россия

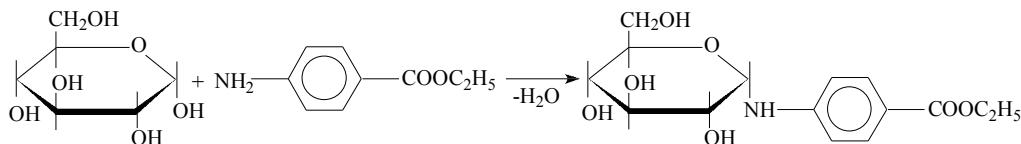
²ГБОУ ВПО «Ивановская государственная медицинская академия» МЗ РФ,
г. Иваново, Россия

tgvolkova@yandex.ru

В настоящее время фармакологи рассматривают N-глюкозиламины как потенциальный источник новых или модифицированных лекарственных средств. Впервые гликозиламины были получены в 1886 г. русским химиком В. Сорокиным при нагревании спиртового раствора сахара и амина [1]. Возможности химической модификации *n*-аминобензойной кислоты далеко не исчерпаны, имеются широкие перспективы для синтеза на ее основе новых биологически активных веществ [2-4].

Целью настоящей работы стал синтез этилового эфира *n*-(N- α -D-глюкопиранозид)-аминобензойной кислоты, который является продуктом конденсации анестезина с глюкозой:

Секция 3



В основе метода лежит прямая конденсация аминов с моносахаридами. Исходные вещества растворяли в этиловом спирте (96 %) и нагревали при частом встряхивании до полного растворения реагентов. После окончания реакции смесь выдерживали при температуре кипения еще 1 час с активированным углем. Горячую смесь отфильтровывали, фильтрат упаривали досуха при пониженном давлении.

Исследование строения полученного продукта проводили методами ЯМР и ИК-спектроскопии. Также был выполнен элементный анализ. Регистрация ЯМР-спектра была проведена на спектрометре Bruker AVANCE-500, ИК-спектр регистрировался на спектрометре Avatar 360 FT-IR ESP в диапазоне 4000–400 cm^{-1} .

Синтезированный этиловый эфир *n*-(N- α -D-глюкопиранозид)аминобензойной кислоты в дальнейшем будет использован для определения его растворимости методом изотермического насыщения и проведения сравнительного анализа с аналогичными данными для аnestезина и результатами моделирования растворения исследуемого вещества в воде.

1. B. Sorokin //Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 1886, V. 19, I. 1, PP 513–516.
2. Жнякина Л.Е., Ткаченко М.Л., Космынин А.С., Трунин А.С., Мощенский Ю.В. // Фармация. 2001. № 4. С. 28-29.
3. Голубицкий Г.Б., Будко Е.В., Басова Е.М., Костарной А.В., Иванов В.М. // Журн. аналит. химии. 2007. Т. 62, № 2. С. 170-174.
4. Жакина А.Х., Газалиев А.М., Нуркенов О.А., Курапова М.Ю. // ЖОХ. 2008. Т. 78, № 6. С. 1026-1028.

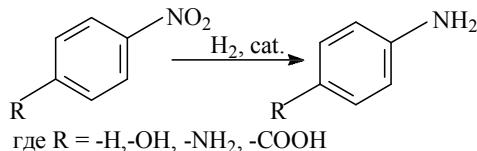
ЖИДКОФАЗНОЕ ГИДРИРОВАНИЕ НИТРОСОЕДИНЕНИЙ НА ПАЛЛАДИЙСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРАХ

Тютин В.А., Лебедев С.О., Калмыков П.А., Магдалинова Н.А., Клюев М.В.
 ФГБОУ ВПО «Ивановский государственный университет», Иваново, Россия
 vladt203@mail.ru

Создание и изучение новых катализаторов гидрогенизационных процессов остается актуальной задачей. В частности, в процессе восстановления нитросоединений часто применяют гетерогенные катализаторы на основе благородных металлов (Pd, Pt) нанесенных на различные носители (углеродные, неорганические и др.). Поскольку, в процессе реакции важна максимальная доступность металлоцентров для реагентов, то предпочтительными являются носители с высокоразвитой поверхностью.

Целью данной работы являлись синтез и изучение палладийсодержащих катализаторов на основе углеродных носителей (активированные угли различных марок), а также сопоставление их характеристик с палладийсодержащими катализаторами на основе наноалмазов (НА) и «Сибунита» в модельных реакциях гидрирования нитробензола и его *n*-замещенных производных: *n*-нитрофенол, *n*-нитроанилин, *n*-нитробензойная кислота (схема). Выбор субстратов обусловлен изучением влияния природы заместителя на процесс восстановления нитрогруппы.

Схема



Секция 3

Реакцию гидрирования ароматических нитросоединений проводили следующим образом. В стеклянный реактор, снабженный рубашкой для термостатирования и магнитной мешалкой для перемешивания под слой растворителя (10 мл этанола) помещали 30 мг катализатора и 10 мг NaBH_4 , проводили активацию в течение 10 мин, затем в токе водорода вносили 1 ммоль и вели гидрирование в идентичных мягких условиях: растворитель – этанол, $T=318$ К, $P_{\text{H}_2}=1$ атм. Наблюдаемую скорость реакции измеряли волюметрическим методом по поглощению водорода. Анализ продуктов реакции гидрирования проводили методом газожидкостной хроматографии (ГЖХ) на серийном хроматографе модели 3700 с пламенно-ионизационным детектором.

Все исследуемые катализаторы показали высокую активность в реакциях восстановления нитросоединений. Выход продуктов по данным ГЖХ составил 98–100% в зависимости от катализатора и природы восстанавливаемого субстрата. Так, в реакциях гидрирования всех субстратов, кроме *n*-нитробензойной кислоты, самой высокой активностью (TON, мин⁻¹) обладал катализатор на основе НА. Pd/НА оказался более чувствителен к природе заместителя в бензольном кольце субстратов. Реакции восстановления *n*-нитроанилина, *n*-нитрофенола и *n*-нитробензойной кислоты протекают в 1.5, 2.4 и 4.9 раз соответственно медленней, чем нитробензола.

Этот факт можно объяснить строго упорядоченной наноразмерной структурой НА по сравнению с активированным углем или Сибунитом. Построены зависимости скоростей гидрирования субстратов от длины связи и заряда на нитрогруппе, полученные с применением квантово-химических расчетов (B3LYP/cc-pVTZ) с учетом неспецифической сольватации (этанол) в программном комплексе GAUSSIAN.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ в рамках госзадания.

ПРОВОДИМОСТЬ ПОЛИТИТАНАТА КАЛИЯ, МОДИФИЦИРОВАННОГО СОЛЯМИ КОБАЛЬТА

Ковнев А.В., Гоффман В.Г., Горюховский А.В., Горшков Н.В.

Саратовский государственный технический университет им. Гагарина Ю. А.

vgoff@rambler.ru

Для создания высокоёмких конденсаторов нужны материалы с высокой ионной проводимостью. Одним из таких материалов является полититанат калия (ПТК) [1,2], представляющий собой слоистые нанокристаллы чешуйчатой формы, имеющие толщину 20–50 нм и эффективный диаметр 200–800 нм [2]. Частицы ПТК имеют квазиаморфную структуру, которая сохраняется примерно до 600 °C, и их химический состав может быть представлен формулой $\text{K}_2\text{O}\text{-}n\text{TiO}_2\text{-}m\text{H}_2\text{O}$, где $n = 2\div 11$, $m = 0,1\div 1,0$. Модификация ПТК элементами переходной группы позволяет изменять электрохимические и электрофизические свойства ПТК, придавая ему свойства твёрдого электролита.

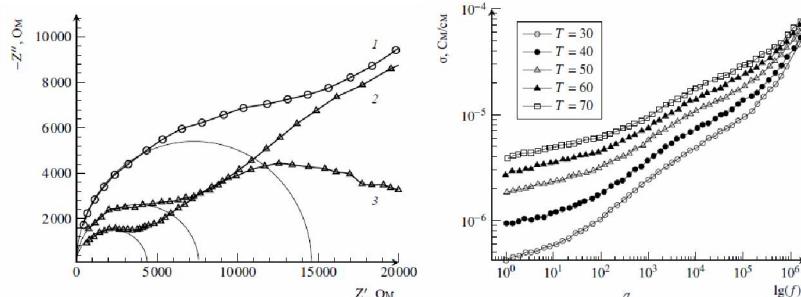


Рис. 1. Годографы импеданса (а) и температурная зависимость *dc*-проводимости (б) для ПТК модифицированного сульфатом кобальта

Секция 3

Энергия активации проводимости E_a , найденная по экспериментальным данным, составила 0,112 эВ, а значение проводимости при температуре 30°C равно $2,8 \cdot 10^{-3}$ См/см. Для чистого ПТК E_a проводимости меняется от 0,17 до 0,10 эВ в зависимости от содержания адсорбционной воды [1]. Полученное значение E_a модифицированного ПТК заметно ниже 0,17 эВ, что может свидетельствовать о существенном влиянии добавок сульфата кобальта на структурную систему адсорбционной и кристаллизационной воды, приводящее к снижению барьеров между позициями, в которых может находиться протон. Также возможно снижение E_a за счёт упорядочения адсорбционной воды в межслойном пространстве ПТК за счёт влияния CoSO_4 .

Для оценки величины dc -проводимости были построены зависимости $\sigma' = f(\lg f)$ (рис. 1б). Анализ полученных результатов показал, что σ_{dc} допированного ПТК при комнатной температуре составляет $\sigma_{dc} \sim 3 \cdot 10^{-7}$ См/см.

Полититанат калия, модифицированный сернокислым кобальтом, обладает сравнительно высокой ионной проводимостью, равной $2,8 \cdot 10^{-3}$ См/см (30°C), энергией активации 0,112 эВ, имеет низкое значение dc -проводимости $\sigma_{dc} \sim 3 \cdot 10^{-7}$ См/см и на основании полученных результатов может быть отнесён к твёрдым электролитам с протонной проводимостью.

1. О.С. Телегина, В.Г. Гоффман, А.В. Гороховский, М.Е. Компан, В.В. Слепцов, Н.В. Горшков, Н.Н. Ковынева, А.В. Ковнев. *Ж. Электрохим. энергетика*, 2015, **15**, 23-28.
2. V.G. Goffman, A.V. Gorokhovsky, M.E. Kompan, E.V. Tretyachenko, O.S. Telegina, A.V. Kovnev, F.S. Fedorov. *J. Alloys and Compounds*, 2014, **12**, 526-529.

ДВУМЕРНАЯ МОДЕЛЬ ИЗИНГА ВО ВНЕШНЕМ ПОЛЕ

Алиев Г.А., Ахмедов С.А., Алиев А.Р., Алиев З.А.

Дагестанский государственный университет, Махачкала, Россия

gasanaliev93@rambler.ru

Модель Изинга [1] играет важную роль в физике и химии. Аналитическое решение получено для одномерной [1] и двумерной модели Изинга (ДМИ) [2] и некоторых их модификаций. Однако, только для одномерного случая получено аналитическое решение МИ во внешнем поле [1]. Для систем, содержащих небольшое число частиц, возможно точное численное исследование статистической суммы. Поэтому представляется актуальным проведение прямого точного расчёта термодинамических параметров ДМИ с учётом внешнего поля H и получить точные результаты по влиянию внешнего поля на фазовый переход в ДМИ при $L=4$ ($N=L \times L=16$).

Наши расчёты показывают, что при низких температурах значение энтропии S близко к нулю, а внутренняя энергия U и намагниченность M имеют значения, характерные для однодиректных спинов: $U = -2$ и $M = \pm 1$. При высоких температурах энтропия, внутренняя энергия и намагниченность стремятся к характерным для системы без взаимодействия (для разупорядоченной системы) значениям: $S = \ln 2$, $U = 0$ и $M = 0$. Полевая зависимость намагниченности $M(H)$ при низких температурах проявляет черты, характерные для упорядоченного состояния: средний квадрат намагниченности $\langle m^2 \rangle$ равен 16 (идеально упорядоченная конфигурация). При высоких температурах $\langle m^2 \rangle$ стремится к 1 (совершенно разупорядоченная конфигурация). Это означает, что при низких температурах имеет место упорядоченное состояние, а при высоких температурах имеет место неупорядоченное состояние. Температурная зависимость теплоёмкости $C_H(T)$ имеет вид, характерный для размытых фазовых переходов. Температурой фазового перехода из упорядоченного в неупорядоченное состояние можно считать температуру, соответствующую положению максимума теплоёмкости. С увеличением поля H максимум теплоёмкости смещается в сторону более высоких температур, становится менее резким и более широким. Внешнее поле способствует упорядочению системы, и её разупорядочение

Секция 3

происходит при более высоких температурах. В бесконечной ДМИ имеет место критическое состояние [2] и критическая точка $T = T_c$. При $T = T_c$ теплоёмкость бесконечной ДМИ обращается в бесконечность. В конечной ДМИ нет критической точки, но имеет место размытый фазовый переход между упорядоченным и неупорядоченным состоянием системы. $C_H(T)$ имеет конечный максимум в области размытого фазового перехода. С уменьшением размера ДМИ максимум $C_H(T)$ смещается в сторону более высоких температур, становится менее резким и более широким. Как известно, относительные флуктуации обратно пропорциональны квадратному корню из числа частиц в системе. Поэтому в большой системе флуктуации намагниченности играют существенную роль только в узкой критической области вблизи T_c . В малой системе флуктуации намагниченности проявляют себя в более широком температурном интервале. Таким образом установлено, что в конечной ДМИ имеет место размытый фазовый переход. Показано, что фазовый переход становится более размытым при уменьшении размеров системы. Установлено, что увеличение внешнего поля приводит к размыванию фазового перехода.

1. E. Ising. *Zeitschrift fur Physik*, 1925, **31**, 253 – 258.
2. L. Onsager. *Phys. Rev.*, 1944, **65**, 117 – 149.

МОДИФИКАЦИИ ЭЛЕКТРОННЫМ ПУЧКОМ ПОВЕРХНОСТИ НАНОКЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ КАРБИДА КРЕМНИЯ

Каранский В.В., Саврук Е.В., Смирнов С.В., Климов А.С.

Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники,

Томск, Россия

karanskii_vitali@mail.ru

Керамика на основе карбида кремния обладает значительной механической прочностью при высоких температурах, износостойкостью, низким коэффициентом термического расширения, сопротивлением окислению при температурах до 1500 °С, химической инертностью, биосовместимостью, коррозионной стойкостью, устойчивостью к радиационным воздействиям, хорошими показателями твердости и теплопроводности [1, 2]. Получение нанокерамики, которая будет обладать новыми оптическими, механическими, диэлектрическими, магнитными свойствами, можно при обеспечении наноразмерного масштаба ее структуры, а это возможно лишь при использовании новых способов спекания. Одним из таких способов является спекание при облучении электронным пучком.

Целью данной работы является исследование особенностей электронно-лучевого спекания нанокерамики на основе карбида кремния и оптимизация температурно-временных режимов спекания.

В качестве исследуемых образцов использовались чистый карбид кремния и карбид кремния с примесями. В качестве примеси при изготовлении керамики на основе карбида кремния было введено 5,5% по массе Al_2O_3 , 3,5% по массе Y_2O_3 и 6% органического связующего. Средний размер зерен составил 0,6 – 2 мкм.

Спекание проводилось в вакуумной камере при облучении образцов электронным пучком. Образец на основе карбида кремния помещался в графитовый держатель, спекание производилось с вращением образца для лучшего контроля параметров. Спекание производилось при одинаковых параметрах пучка. Образец SiC без добавок спекался в атмосфере остаточного газа (воздух) при давлении 6 Па, а образец SiC с добавками спекался в атмосфере гелия при давлении 11 Па.

1. Исследования микроструктуры поверхности образцов и их состава, показали различия в составах спеченного и исходного материала. В частности, для карбида кремния с добавками процентное соотношение по массе углерода различны. После спекания углерода

Секция 3

становится меньше, то есть масса исходного вещества уменьшается за счет потери углерода, а, следовательно, уменьшается и плотность образца.

2. Результаты исследования показали, что наиболее близкое значение плотности для спеченной керамики и плотности исходного образца, наблюдалось у образца карбida кремния с добавками 5,5% по массе Al_2O_3 , 3,5% Y_2O_3 и 6% органического связующего, спеченного в атмосфере гелия. Разброс значений плотности исходного материала и спеченного составил 15 %.

3. Установлено, что спекание электронным пучком карбida кремния с введением модифицированных добавок Al_2O_3 и Y_2O_3 позволяет получить плотную и прочную керамику при температуре обжига ниже 1700 °C.

1. Т. Abraham *Powder Market Update: Nanoceramic Applications Emerge*, 2004, 23.
2. Ф. Мэттьюз *Композиционные материалы. Механика и технология*, 2004, 408.

ВОСПРОИЗВОДИМОСТЬ ОПТИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ТОНКИХ ПЛЕНОК НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ ТИТАНА, КРЕМНИЯ И НИКЕЛЯ

Шамсутдинова А.Н., Рогачева А. О., Бричков А.С., Козик В.В.

Национальный исследовательский Томский государственный университет, Томск, Россия
selenet_1408@mail.ru

На сегодняшний день метод золь-гель синтеза тонких пленок модифицированного диоксида титана (TiO_2) зарекомендовал себя как прогрессирующая технология в области развития катализаторов, сенсоров, мембран, солнечных элементов, волокнистых материалов [1]. В этой связи очевидна актуальность совершенствования технологических критерииев золь-гель синтеза. Однако для широкого внедрения материалов на основе тонких пленок TiO_2 требуется достижение высокой воспроизводимости их физико-химических характеристик при оптимальных условиях изготовления.

В качестве экспрессного метода контроля воспроизведения физико-химических свойств получаемых пленок, предложен эллипсометрический метод. Методом золь-гель синтеза приготовлено 4 серии, стабильных в течение недели, пленкообразующих растворов (ПОР) на основе бутанола, дистиллированной воды, соляной кислоты, шестиводного хлорида никеля, тетрабутоксититана и тетраэтоксисилана в 4 повторностях. Процесс приготовления ПОР сопровождался соблюдением оптимальных концентрационных соотношений компонентов, порядка и времени их смешения. Тонкие пленки в широком диапазоне составов нанесены на поверхность пластин монокристаллического кремния и отожжены при 600 °C. Толщину (d) и показатель преломления (n) пленок изучали на эллипсометре фирмы «Sentech» SE 400 при длине волны лазера 632,8 нм.

Результаты проанализированы путем математико-статистической обработки данных при доверительной вероятности $P=0,95$ и представлены в таблице 1.

Таблица 1. Величины доверительного интервала, воспроизводимости оптических характеристик тонких пленок диоксида титана модифицированным оксидами кремния и никеля

Состав пленок, % мол.	Толщина d, нм	Воспроизводимость, %	Показатель преломления n	Воспроизводимость %
100- TiO_2	$15,83 \pm 0,9$	95,9	$2,0041 \pm 0,035$	98,3
80- TiO_2 -20- SiO_2	$14,54 \pm 0,75$	95,0	$2,1443 \pm 0,0924$	95,7
95- TiO_2 -5- NiO	$15,83 \pm 0,9$	97,6	$2,0553 \pm 0,0880$	95,7
75- TiO_2 -20- SiO_2 -5- NiO	$13,35 \pm 0,67$	95	$2,1752 \pm 0,0170$	99,2

Секция 3

В ходе математического анализа установлено, что полученные значения n и d тонких пленок входят в доверительные интервалы, при этом уровень воспроизводимости соответствует доверительной вероятности 95 %

Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки России (задание номер 11.801.2014/К)

1. M. Kanezashi. *Journal of Membrane Science*, 2013, **439**, 78-86

ВЛИЯНИЕ МИКРОВОЛНОВОГО НАГРЕВА НА ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИХ НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ТИТАНА

Герасимова Т.В., Агафонов А.В.

*Институт химии растворов РАН, 153045, г. Иваново, ул. Академическая д.1, Россия
t_v_gerasimova@mail.ru*

В последние годы материалы на основе диоксида титана привлекают особое внимание благодаря набору уникальных физико-химических характеристик. Известны работы по их применению при разработке газовых сенсоров, магнитных записывающих устройств, (фото)-катализаторов и др. Кроме того, материалы на основе TiO_2 , обладающие высокоразвитой поверхностью и узким распределением пор по размеру находят широкое применение в различных высоконтеллектуальных областях жизнедеятельности человека, таких как преобразование солнечной энергии, в качестве мультифункциональных и фотоэлектрохромных покрытий, материалов спинtronики, фотокатализе, и терапии злокачественных опухолей. Среди современных методов получения данных систем, золь-гель синтез обладает несомненными преимуществами благодаря возможности точного контроля стехиометрии, низкой температуры синтеза, высокой чистоты материалов, возможности проведения процессов формирования нанокомпозитов с полимерной матрицей как с использованием в качестве реакционной среды растворов полимеров, так и проводя полимеризацию мономерных частиц в присутствии сформированной системы золей.

Ранее нами был разработан низкотемпературный (не требующий отжига) метод получения нанокомпозитов на основе диоксида титана. Предложенный подход позволяет получать хорошо окристаллизованные композиты, обладающие магнитными и фотоактивными, в видимой области спектра, свойствами непосредственно в процессе кристаллизации из коллоидных систем. Однако, полученные результаты свидетельствуют, что хотя данный метод и позволяет получать материалы, содержащие целевые продукты, обладающие требуемыми свойствами, но их выход при используемых условиях синтеза невысок. В связи с этим, был произведен синтез фотокаталитически активных железосодержащих нанокомпозитов на основе диоксида титана с применением микроволнового нагрева (на частоте 2,45 Гц). В процессе микроволнового синтеза создаются условия благоприятные условия для быстрого синтеза кристаллических продуктов (в течение нескольких минут). Данные выводы подтверждаются полученными к данному моменту результатами.

Состав получаемых образцов был исследован при помощи рентгенофазового анализа. Методами динамического светорассеяния и низкотемпературной адсорбции-десорбции азота исследована структура формируемых материалов, обладающих микро и мезопористой структурой образованных наночастиц. Были проведены измерения фотокаталитического разложения органического красителя – метилового оранжевого. Фотокатализ проводился при использовании суспензий порошков полученных материалов, которые в свою очередь подвергались воздействию ультрафиолетового света. Установлено влияние условий микроволнового синтеза на морфологию, структуру, магнитные свойства и фотокаталитическую активность композитов.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, грант № 14-03-00502-А – «Мягкий синтезnanoструктур титанатов переходных металлов для применения в экологическом фотокатализе».

Секция 3

ДИСПЕРГИРОВАНИЕ ПОЛИМОЛОЧНОЙ КИСЛОТЫ МЕТОДОМ PGSS

Охотников И.С., Корочкина О.А., Гильмутдинов И.И., Кузнецова И.В., Гильмутдинов И.М., Сабирзянов А.Н.

ФГБОУ ВПО "КНИТУ", Казань, Россия

oxota12@yandex.ru

Разработка эффективного и универсального метода получения композитных материалов с субмикронными частицами активного вещества представляет несомненный научный и практический интерес. Это связано с тем, что, с одной стороны, существует большая потребность в таких материалах, а с другой- существующие методы их получения, такие как химические методы, физические методы дробления, сушки распылением, не всегда пригодны для получения композитов требуемого качества. Метод, позволяющий получать композиционные частицы с применением сверхкритических технологий, является метод PGSS (частицы из газонасыщенных растворов).

В качестве исследуемого материала была использована полимолочная кислота(ПМК). Полимолочная кислота является в настоящее время одним из наиболее перспективных биоразлагаемых полимеров. В настоящей работе представлены результаты диспергирования ПМК при температуре 150⁰С и давлениях от 20-40 МПа (рис 1-4)



Рис.1.ПМК Исходный материал.



Рис.2. Обработанный образец при параметрах ПМК 150⁰С, 40 Мпа.



Рис.3. Изображение ПМК при параметрах 35 МПа, 150⁰С, масштаб 1:500.

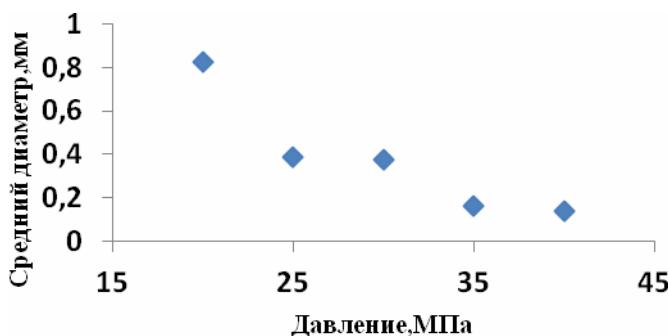


Рис.4.График зависимости среднего диаметра частиц от давления.

Из результатов видно, что средний размер частиц при увеличении давления существенно уменьшается. Полученные частицы будут использованы для инкапсуляции наноразмерных лекарственных частиц, что улучшит биодоступность, растворимость и скорости всасывания лекарственного препарата.

Секция 3

НЕРАВНОВЕСНЫЙ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ НИКЕЛЬ-АЛЮМИНИЕВОЙ ОКСИДНОЙ СИСТЕМЫ ИЗ МЕТАЛЛОВ

Усольцева Н.В., Попова Е.В.

Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Томск, Россия
usoltseva.nv@mail.ru

Промышленное использование природных оксидов металлов ограничивается их фазовой неоднородностью, наличием примесей и других соединений, а также различиями в составе руд разных месторождений. Формированию высокодисперсных оксидов, обладающих улучшенными эксплуатационными характеристиками, способствует проведение процесса их синтеза в неравновесных условиях [1, 2]. Высокоразвитая пористая структура оксида алюминия и его широкое применение в качестве основы материалов для различных каталитических и сорбционных процессов обуславливает перспективность исследования синтеза оксидных систем на основе оксида алюминия. Никельсодержащие катализаторы являются эффективными при каталитическом парциальном окислении метана в синтез-газ [3]. $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ может быть использован как носитель кислорода в процессе циклического химического горения топлива [4].

Электрохимическое окисление металлов под действием переменного тока с растворимыми электродами проводилось в растворах хлорида натрия. Использование переменного тока позволило провести как индивидуальное, так и совместное электрохимического окисление никеля и алюминия. Установлено, что скорость окисления алюминия значительно превышает скорость окисления никеля. Увеличение скорости при совместном окислении металлов по сравнению со скоростью при индивидуальном окислении происходит в случае, когда создаются условия, при которых напряжение на ячейке меньше напряжения на ячейке при индивидуальном окислении металлов.

Согласно результатам рентгенофазового анализа, продукты индивидуального окисления никеля и алюминия состоят из безводного $\text{Ni}(\text{OH})_2$ и гидратированного $\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ гидроксидов никеля, оксигидроксидов никеля NiOOH , $\text{Ni}_2\text{O}_3\text{H}$ и оксигидроксида алюминия (бемит AlOOH), соответственно. Продукты совместного электрохимического окисления металлов содержит те же никель- и алюминий-содержащие фазы, что и продукты индивидуального окисления металлов. Кроме того, формируется гидрат никель-алюминиевого оксида $\text{Ni}_5\text{Al}_4\text{O}_{11} \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, содержание которого наряду с содержанием оксигидроксидов никеля увеличивается по мере увеличения концентрации раствора электролита, использованного для проведения электрохимического окисления металлов. При термообработке происходит дегидратация гидроксидов и оксигидроксидов никеля и алюминия до оксидов NiO и Al_2O_3 , соответственно. Варьирование концентрации раствора электролита от 3 до 25 % мас. и плотности тока от 0,5 до 1,5 $\text{A}/\text{см}^2$ позволяет получать никель-алюминиевую оксидную систему с содержанием оксида никеля до 10 % мас.

1. V.V. Zyryanov. *Inorganic Materials*, 2005, **41**, 378–392.
2. A.G. Merzhanov. *40 Years of SHS: A lucky star of a scientific discovery. A presentation with elements of a scientific lecture* (Bentham Science Publishers), 2012, 104 p.
- 3.B.Ch. Enger, R. Lødeng, A. Holmen. *Appl. Catal. A: Gen.*, 2008, **346**, 1–27.
4. P.Gayan, C.Dueso, A.Abad, Ju.Adanez, L.F.Diego, F.Garcha-Labiano. *Fuel*, 2009, **88**, 1016–1023.

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ НАНОЧАСТИЦ ДИОКСИДА ТИТАНА НА ЭЛЕКТРОРЕОЛОГИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ В ИХ СУСПЕНЗИЯХ В СИЛИКОНОВОМ МАСЛЕ

Редозубов А.А., Краев А.С., Агафонов А.В.

Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук, Иваново,
ул. Академическая, д.1, Россия e-mail: ask@isc-rac.ru

Среди перспективных объектов химии наноматериалов диоксид титана привлекает внимание исследователей благодаря значительному потенциалу его применения в

Секция 3

различных областях человеческой жизнедеятельности. В рамках данного исследования нас привлекли два аспекта практического применения наночастиц диоксида титана, для которых структурный фактор и свойства поверхности являются важными – использование нанопорошков TiO_2 в качестве наполнителей электрореологических жидкостей и в качестве фотокатализаторов. Электрореологический эффект - изменение вязко-пластичных свойств суспензий наночастиц поляризуемых полупроводников в диэлектрических жидкостях при наложении внешнего электрического поля. Электрореологический эффект является свойством, в значительной степени зависящим от структуры поверхности наночастиц наполнителя и в частности, от присутствия адсорбированных молекул полярных веществ. Для проявления фотокаталитических свойств диоксидом титана помимо полупроводниковых свойств, необходимых для эффективной генерации электронно-дырочных пар, важно состояние поверхности – наличие функциональных групп и адсорбированных полярных молекул на поверхности, его частиц. Молекулы воды являются естественными модификаторами поверхности диоксида титана, получаемого гидролитическим золь-гель методом. При этом золь-гель метод дает прекрасные возможности формирования наночастиц диоксида титана, заряд поверхности и гидратная структура которых зависят от условий, в которых реализуется золь-гель процесс.

В данном исследовании золь-гель методом при различных pH раствора, в котором проводился синтез получены наноразмерные порошки диоксида титана. С применением современных методов физико-химического анализа охарактеризована их структура, состав, морфология. Изучены фотокаталитические свойства нанопорошков диоксида титана, с использованием реакции фотодеструкции органических красителей: родамина Б, метиленового голубого и кислотного антрахинонового ярко-синего в водном растворе. Установлено, что скорость разложения красителей под воздействием ультрафиолетового излучения зависит от свойств поверхности диоксида титана, включая площадь поверхности, дзета-потенциал и особенности гидратации. Получены характеристики электрореологического эффекта: напряжения при растяжении-сжатии в условиях постоянного электрического поля для диоксида титана при напряженности поля до 5кВ/мм. Показано, что по влиянию на предел текучести электрореологической жидкости в поле исследуемые системы можно расположить в ряд: TiO_2 (pH 11) > TiO_2 (pH 7) > TiO_2 (pH 2). Проведен анализ спектров диэлектрической релаксации материалов. Показано, что наибольшими значениями электрореологического отклика обладают системы с медленной диэлектрической релаксацией

ВЛИЯНИЯ МЕТОДА СИНТЕЗА НАНОРАЗМЕРНОГО ДИОКСИДА ТИТАНА НА ВЕЛИЧИНУ ЭЛЕКТРОРЕОЛОГИЧЕСКОГО ЭФФЕКТА

Краев А.С., Редозубов А.А., Агафонов А.В.

*Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук,
Иваново, Россия.*

e-mail: ask@isc-rac.ru

Электрореологический эффект представляет собой быстрое обратимое изменение вязкости дисперсий порошков электрореологически активных материалов в диэлектрических жидкостях при наложении внешних электрических полей. Благодаря многообещающим перспективам практического применения в разнообразных электроуправляемых устройствах – демпферах, клапанах, жидкостных муфтах сцепления и многих других, осуществляющих регулируемое сопротивление приложенной силе, электрореологический эффект интенсивно исследуется. В последние несколько лет, для получения высоко активных электрореологических жидкостей, синтезируются и изучаются различные системы, включая полупроводниковые полимеры, частицы, построенные по типу ядро - оболочка, нанокомпозиты и т.д.

Секция 3

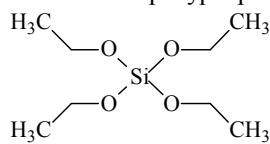
Наноразмерные порошки диоксида титана, являются перспективными наполнителями электрореологических жидкостей. Вместе с тем, величина электрореологического эффекта в значительной мере зависит от метода получения диоксида титана. Целью данного исследования являлось выявление условий синтеза на физико-химические характеристики наноразмерного диоксида титана и зависимость от этих характеристик величины электрореологического эффекта. Для получения диоксида титана использовали золь-гель синтез в водном растворе со значительным избытком воды по отношению к изопропилату титана $\text{H}_2\text{O}/\text{Ti}(\text{C}_3\text{H}_7\text{O})=673$ и определенными значениями pH , равными 2, 7 и 11. Для измерения электрореологической активности супензий на основе полученных материалов использовали установку для измерения нагрузки при растяжении-сжатии в условиях наложения на межэлектродный зазор постоянного электрического поля. В качестве характеристики электрофизических свойств электрореологической жидкости использовали диэлектрические спектры супензий полученных материалов в интервале частот от 25 Гц до 10^5 Гц, которые измеряли с помощью RCL - метра E7-20 при комнатной температуре. Нанопорошки синтезированного диоксида титана охарактеризованы с помощью методов рентгенофазового анализа, динамического светорассеяния, ИК-спектроскопии, термического анализа, определения предела текучести и диэлектрических измерений. Проведен сопоставительный анализ влияния физико-химических характеристик диоксида титана на величину электрореологического эффекта.

ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИЯ ГИБРИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ SiO_2 И ЕГО ОРГАНОМОДИФИЦИРОВАННЫХ АНАЛОГОВ ВКЛЮЧЕНИЕМ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСОВ ФТАЛОЦИАНИНОВ

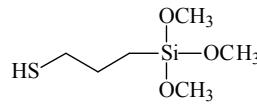
Тарасюк И.А., Марфин Ю.С., Румянцев Е.В.

Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия
OldSolidSnake@inbox.ru

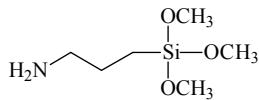
Металлокомплексы фталоцианинов представляют большой интерес в различных областях, среди которых – нелинейная оптика, биохимические сенсоры, катализ и т.д. Однако значительная агрегация таких молекул препятствует их использованию в ряде практически значимых сфер науки и техники, поэтому создание гибридных материалов на основе фталоцианиновых комплексов является перспективной задачей современного материаловедения. В работе для создания гибридных материалов использовали метод золь-гель синтеза, как простой и очень эффективный метод создания полимерных матриц малых размеров. В качестве прекурсоров использовали:



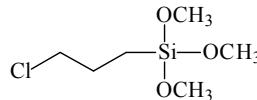
Тетраэтоксисилан (ТЭОС)



Меркаптопропилtrimетоксисилан
(МПТМС)



Аминопропилtrimетоксисилан (АПТМС)



Хлоропропилtrimетоксисилан (ХПТМС)

Иммобилизацию фталоцианина проводили путем добавления его к предварительно сформированному полимеру или добавляя непосредственно в процессе получения матрицы.

Степень закрепления фталоцианина на поверхности гибридного материала составила для разных образцов от 23 до 99%. Образцы были проанализированы методом инфракрасной

Секция 3

спектроскопии, смещение полос валентных и деформационных связей силоксановых связей свидетельствует о ковалентном закреплении фталоцианина на поверхности полимера. Размеры полученных частиц лежат в диапазоне от 10 нм до 1 мкм по данным АСМ и метода лазерной дифракции. Размеры частиц, полученных методом адсорбции, оказались больше в сравнении с образцами, полученными методом совместной конденсации. Для образцов, полученных из органомодифицированных прекурсоров были получены изображения частиц методом сканирующей электронной микроскопии, показано, что все получившиеся образцы имеют сферическую форму и довольно узкое распределение частиц по размерам. Определена каталитическая активность полученных гибридных материалов и в сравнении с индивидуальными комплексами в растворах, установлено, что гибридные материалы обладают более выраженными каталитическими свойствами в сравнении с индивидуальными соединениями.

Работа выполнена при финансовой поддержке стипендии Президента РФ (проект № СП-1742.2013.1).

ЭФФЕКТ РАЗЛИЧНОГО ИЗОТОПНОГО СОДЕРЖАНИЯ ПРИ ОКИСЛЕНИИ ЖЕЛЕЗА

Боков А.В.¹, Балдохин Ю.В.², Перфильев Ю.Д.³, Зоров Н.Б.³

¹Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ», Москва, Россия

²Институт химической физики им. Н.Н. Семёнова РАН, Москва, Россия

³Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Москва, Россия

perf@radio.chem.msu.ru

С открытием в 1958 г. Рудольфом Мёссбауэром эффекта резонансного поглощения и испускания гамма-квантов развились ядерная гамма-резонансная (мёссбауэровская) спектроскопия (ЯГРС), которая использовалась в данной работе для изучения окисления железа.

Были изучены образцы порошков и фольг различной толщины, содержащих природное железо состава (%): 5.84 ^{54}Fe ; 91.68 ^{56}Fe ; 2.17 ^{57}Fe ; 0.31 ^{58}Fe и обогащенных по ^{57}Fe до 95.1%; 3.0% ($^{54}\text{Fe} + ^{56}\text{Fe}$); 1.9% ^{58}Fe . Примеси других элементов были практически одинаковы для всех образцов.

Исследовались топохимические реакции на поверхности железа при термоокислении на воздухе. Образцами были фольги ^{57}Fe толщиной 8 мкм, 20 мкм и 0.5 мм. Применялась мессбауэровская спектроскопия конверсионных электронов (МСКЭ) и трансмиссионная мессбауэровская спектроскопия для изучения поверхности и объема.

Использовались мёссбауэровские спектрометры: ЯГРС-6 «Персей» с лазерной стабилизацией скорости, MS-1101(Mostec Co., Ростов-на-Дону), сканирующий микроскоп JEOL SSN 6390, просвечивающий микроскоп высокого разрешения JEM-2100 (Япония, ускоряющее напряжение 200 кВ), сканирующий микроскоп «Tesla» с программой определения частиц по размерам, рентгеновский флуоресцентный спектрометр с программой определения процентного содержания элементов.

Установлено, что образцы фольги толщиной 6,35 мкм из природного железа с течением времени окисляются на воздухе, а образцы фольги ^{57}Fe остаются неокисленными в течение более 40 лет.

Существовавшее до настоящего времени представление об одинаковом поведении при окислении природного чистого железа и ^{57}Fe содержащего изотопа опровергается нашими исследованиями. Предполагаемый изотопный эффект требует теоретического обоснования. Его возможная причина может быть обусловлена различными спинами магнитных моментов ядер изотопов ^{57}Fe и ^{56}Fe , 1/2 и 0 соответственно.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 15-08-04881).

НЕСИММЕТРИЧНО ЗАМЕЩЕННЫЙ ДИМЕРНЫЙ ФТАЛОЦИАНИН

Макаров С.Г.¹, Суворова О.Н.², Казарин А.С.³, Забродина Г.С.¹, Вёрле Д.⁴

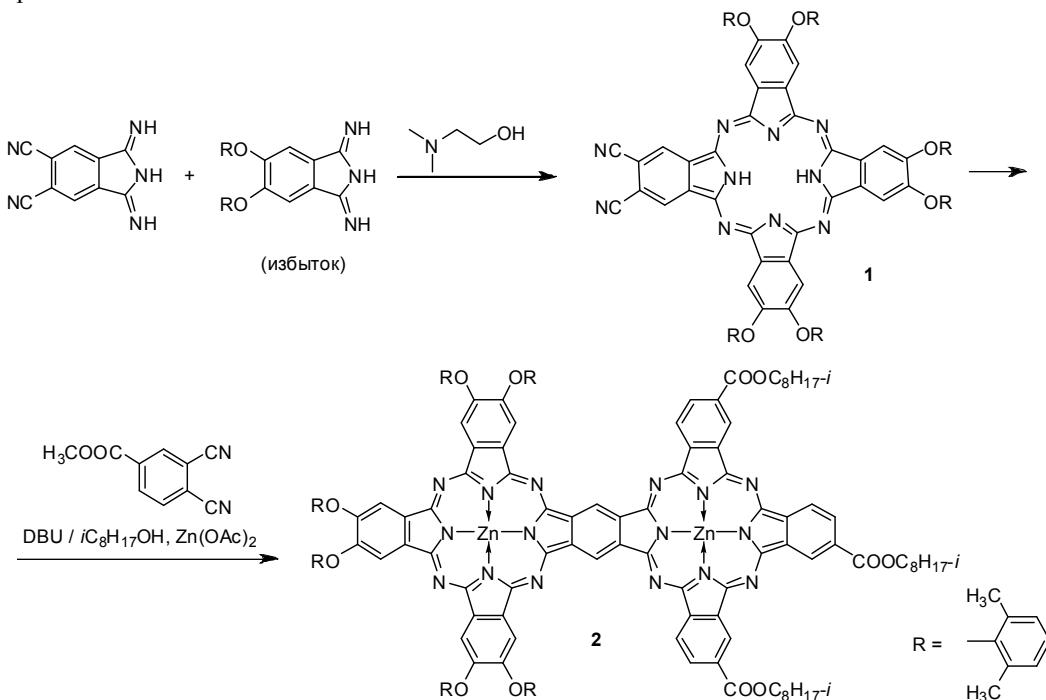
¹Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН,
Нижний Новгород, Россия

²ЗАО Интелфарм, Нижний Новгород, Россия

³Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского

⁴University of Bremen, Germany
makarsg@mail.ru

Несимметрично замещенные фталоцианины перспективны в качестве фотосенсибилизаторов для фотоэлектрохимических солнечных батарей [1], фотокатализа [2] и фотодинамической терапии [3]. Ранее нами были получены сопряженные димерные фталоцианины, для которых наблюдается интенсивная полоса поглощения в ближней ИК-области (840–860 нм). В данной работе был получен новый несимметрично замещенный сопряженный димерный фталоцианин цинка **2** путем последовательного формирования фталоцианиновых макроциклов (Схема 1). В электронном спектре поглощения **2** наблюдается характерная для сопряженных димерных фталоцианинов полоса поглощения при 838 нм.



Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты 14-03-31121 мол_а, 14-03-31101 мол_а) и DAAD.

1. S. Mori, M. Nagata, Y. Nakahata, K. Yasuta, R. Goto, M. Kimura, M. Taya, J. Am. Chem. Soc. 2010, **132**, 4054-4055.
2. D. Wöhrle, O. Suvorova, R. Gerdes, O. Bartels, L. Lapok, N. Baziakina, S. Makarov, A. Slodek, J. Porphyrins Phthalocyanines 2004, **8**, 1020-1041.
3. U. Michelsen, H. Kliesch, G. Schnurpfeil, A.K. Sobbi, D. Wöhrle, Photochem. Photobiol. 1996, **64**, 694-701.

Секция 3

ПРИМЕНЕНИЕ СОВРЕМЕННЫХ НАНОТЕХНОЛОГИЙ С ЦЕЛЬЮ СОВЕРШЕНСТВОВАНИЯ ИННОВАЦИОННОГО ЭНЕРГОСБЕРЕГАЮЩЕГО ОБОРУДОВАНИЯ ДЛЯ ОПТИМИЗАЦИИ МИКРОКЛИМАТА ОБЪЕКТОВ КУЛЬТУРНО-БЫТОВОГО НАЗНАЧЕНИЯ

Казанцева Н.С.

*Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия
kns1993@mail.ru*

Сейчас достаточно остро стоят вопросы об энергосбережении и экологической безопасности. Большое практическое значение приобретает полезное использование энергетического потенциала отработанных потоков воздуха, загрязненных поллютантами. Максимальный эффект достижим при внедрении энергосберегающих систем приточно-вытяжной вентиляции с рекуперацией тепла.

Наиболее существенное влияние на организм человека оказывает качество воздушной среды, физико-химические свойства которой определяются химическим составом атмосферного воздуха. В воздушной среде помещения постоянно протекают химические реакции, образуются новые соединения, обладающие более высокой токсичностью, чем исходные.

Для улучшения экологической безопасности воздушной среды рассматриваемых помещений предложен проект совершенствования инновационной СПВВР путем внедрения в существующую систему мониторинга микроклимата помещения эффективных нанофильтров.

В ходе исследований был рассмотрен образец СПВВР, проведен расчет эффективности данной системы. Согласно результатам, аппарат обладает высокими энергосберегающими свойствами и может быть применен в системах воздухообмена объектов культурно-бытового назначения, однако несовершенство конструкции в плане контроля экологической безопасности воздушной среды не позволяет достичь максимальной эффективности работы интеллектуальной системы мониторинга микроклимата помещений. Для проведения дальнейшего анализа, направленного на улучшение процесса мониторинга экологических характеристик воздушной среды объекта, была разработана математическая модель, которая позволяет рассчитать основные показатели технико-экономических решений по увеличению эффективности СПВВР.

Были установлены фильтры с использованием волокнистых материалов с внедренными наночастицами металлов, находящихся в слабом электростатическом поле, для очистки воздуха от различных загрязнителей (CO_x , SO_x , NO_x , и т.п.). Такая спецтехнология создает условия для роста этих наночастиц внутри структуры волокон. Таким образом, в процессе регенерации фильтров или вследствие потоков воздуха наночастицы не могут быть удалены. В ходе лабораторных испытаний в условиях максимально приближенных к условиям воздушных сред рассматриваемых помещений были доказаны высокая производительность таких фильтров, высокая эффективность очистки (зависит от типа удаляемых веществ и толщины фильтрующего слоя), непрерывность и низкое энергопотребление.

Такая интеллектуальная система экологического контроля воздушной среды рассматриваемых объектов, а также обеспечение их экологического мониторинга позволит многократно снизить риск здоровью и реальную химическую нагрузку на организм человека, обеспечить поиск неизвестных поллютантов, определить уровень безопасности и эффективность оздоровления окружающей среды.

HYBRID BIONANOMATERIALS BASED ON TITANIA AND NANOCELLULOSE WITH THE FUNCTIONAL PROPERTIES

Galkina O.L.

*¹ G.A. Krestov Institute of Solution Chemistry of the Russian Academy of Sciences, Ivanovo, Russia
olgalgalkina@outlook.com*

In recent years, potential applications of nanotechnology-based systems in biomedical field attracted strong interest of many research groups worldwide. In particular, combining the

Секция 3

advantageous characteristics of nanocrystalline cellulose with specific properties of nanosized titania can open endless possibilities for creation of new efficient drug delivery systems with a whole range of functional properties. The aim of the present work was to develop a new type of nanocomposites with potential application for dermal drug delivery, using titania chemically grafted onto nanocellulose as an active ingredient for enhanced uptake and controlled release of model drug loads. In particular, cellulose nanofibers were modified by titania nanosol using 1,2,3,4 – butanetetracarboxylic acid as cross-linking agent. Four medicines from different classes, such as Diclofenac sodium, Penicillamine-D, Phosphomycin and Tetracycline were chosen as model drugs for modification of titania grafted cellulose nanofibers and further investigation in drug release systems. Morphology, chemical structure and properties of the obtained materials were characterized by SEM, TEM and AFM microscopy, Nanoparticle Tracking analysis, X-ray diffraction, and TGA analysis. According to the obtained IR and UV-Vis spectroscopic data, the titania binds to cellulose nanofibers via formation of ester bonds and with drug molecules due to formation of chelating complexes. The drug release studies showed long-term release profiles with different kinetics of release depending on the medicine used [1]. The viability and bioactivity on the action of the released drug was examined for most common and widely tested pathogenic micro-organisms: *Staphylococcus aureus* and *Escherichia coli*. The influence of UV irradiation on the stability of the obtained nanocomposites and their antibacterial and photocatalytic properties was also investigated [2].

The author expresses the gratitude to her supervisor Professor A.V. Agafonov, and co-supervisors Professor V. G. Kessler and Associate Professor G.A. Seisenbaeva

1. O. L. Galkina, V. Ivanov, A.V. Agafonov, G.A. Seisenbaeva, V. G. Kessler J. Mater. Chem. B, 2015, 3, 1688-1698
2. O. L. Galkina, K. Önneby, P. Huang, V. K. Ivanov, A.V. Agafonov, G.A. Seisenbaeva, V. G. Kessler (2015) J. Mater. Chem. B, 2015, 3, 7125-7134

СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ СВОЙСТВ ПОВЕРХНОСТИ ХИРУРГИЧЕСКИХ ПОЛИПРОПИЛЕНОВЫХ МОНОНИТЕЙ

Мигачева О.С., Гришанова И.А.

Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия
314199@mail.ru

Монофиламентная неабсорбируемая полипропиленовая (ПП) нить в настоящее время широко используется в качестве современного шовного хирургического нерассасывающегося материала благодаря высокой биосовместимости (реакции ткани на ПП, практически, отсутствуют), хорошим манипуляционным свойствам и удовлетворительным физико-механическим характеристикам (способностью удерживать ткани в фиксированном положении в течение определенного времени) [1]. В зависимости от технологии различных производителей (США, Германии, Англии) ПП мононить может значительно отличаться поверхностной морфологией (шероховатостью), которая оказывает значительное влияние на атравматические и антибактериальные свойства хирургических нитей [2]. В связи с этим к хирургическому шовному материалу предъявляются повышенные требования, в частности, в отношении их поверхностной морфологии.

Волокна с проектируемым уровнем физико-механических и специальных свойств можно получить за счет существующих на сегодняшний день разнообразных способов модификации. С целью придания им требуемых свойств наиболее перспективным методом модификации является поверхностная модификация волокнообразующего полимера, заключающаяся, в частности, в нанесении на волокна и нити различных типов покрытий наноразмерного уровня [3, 4]. Формированиеnanoструктур на поверхности хирургических

Секция 3

нитях позволяет получать прочные химические связи покрытия с субстратом и придавать им необходимые свойства.

Авторами с помощью плазмы высокочастотного емкостного разряда пониженного давления изучено формирование наноразмерного порошкового (поливинилиденфторидного - ПВДФ) покрытия из твердой фазы.

В результате оптимизации параметров и среды низкотемпературного газоразрядного процесса шероховатость поверхности мононити уменьшается на величину от 20% до 30%. Проведенные испытания адгезионных свойств из ПВДФ покрытия, определенные согласно американскому стандарту ASTM D3359-02 по отрыву липкой ленты - Scotch 810, показали достаточный уровень адгезии сформированного ПВДФ покрытия к полипропиленовой мононити. Отрыв во всех случаях проходит по границе раздела адгезионная лента – покрытие. После серии испытаний не зафиксировано отслоений или осыпания покрытия. Физико-механические характеристики и токсикологические свойства ПП мононити остаются на уровне, соответствующем требованиям нормативным документам (ГОСТ Р 53005-2008).

1. С. И Третьяк, Е. В. Маркевич, А. В. Буравский. Хирургический шовный материал: Методические рекомендации / Мн.: БГМУ. – 2011. — 56 с.
2. И. А.Гришанова, О. С. Мигачева, И. Ш. Абдуллин. Вестник Казанского технологического университета, 2013, **16**, 17, 118-120.
3. Б.Л. Горберг, А.А. Иванов, О.В. Мамантов, В.А. Стегнин, ВА Титов. Рос.хим.ж. (Ж. Рос.хим. об-ва им. Д.И. Менделеева), 2011, **ЛV**, 3, 7-23.
4. В.А. Жуковский автореф. Дис. док. тех. наук: 05.17.06: защищена 24.10.2013;Санкт-Петербург, 2013.– 32 с.

АЛФАВИТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

А			
Абдуллин И.Ш.	178	Беспалова Г.Н.	133
Абрамович А.И.	104	Бин С.В.	148
Авдин В.В.	160	Бичан Н.Г.	60
Авраменко Г.В.	154	Боков А.В.	206
Агафонов А.В.	149,161,185,188, 201,203,204	Боос Г.А.	42
Агеева Е.С.	194	Борисов А.В.	190,191
Агеева Т.А.	93,133	Бричков А.С.	200
Адекенов С.М.	48	Брусникина М.А.	61
Азанова А.А.	178	Брюханова Т.И.	109
Айсувакова О.П.	25,91	Бугерко Л.Н.	148
Акименко Е.Н.	64	Буданова К.А.	35
Акопова О.Б.	165,173	Бузанов Г.А.	127
Алексеева Е.С.	58	Булкина Т.А.	162,172
Алексеева О.В.	188	Бумагина Н.А.	97,98,99
Алексеева О.М.	3	Бумбина Н.В.	173
Алиев А.Р.	107,198	Бурмистров В.А.	144,146,147,171, 174,175,176
Алиев Г.А.	107,198	Бутман М.Ф.	181
Алиев З.А.	107,198	Быков М.В.	181
Антина Е.В.	97,98,99	Бычкова Т.И.	33,34
Антипова М.Л.	100	В	
Арбузов А.А.	140	Вагапова Г.И.	96
Артамонова И.В.	122	Варфоломеев М.А.	94,105,108
Архипова Н.Ю.	50,51	Васильев А.В.	52
Атажанова Г.А.	48	Васильев Н.А.	87
Атанова Е.К.	113	Васильева О.О.	95
Афанасьев Д.А.	118,185	Вахнина С.С.	145
Ахмадеев Б.С.	108	Вашурин А.С.	59,63,130
Ахмедов С.А.	198	Веденеева Л.Н.	23,24
Ахмедова А.С.	166	Венер М.В.	17,66
Б		Вёрле Д.	207
Багина Ю.И.	42	Виноградов А.В.	20,171
Баделин В.Г.	55	Виноградов В.В.	159,163,164
Базанова М.А.	58	Вирзум Л.В.	56,62
Балдохин Ю.В.	206	Вирютина Е.Л.	150
Баруздин Е.С.	175	Власова Е.А.	152
Басова Т.В.	167	Волков А.В.	73
Бахвалова Е.В.	125	Волкова М.А.	43
Безрядин С.Г.	25,91	Волкова Т.В.	65
Беликов М.Ю.	47	Волкова Т.Г.	195
Беликова Д.В.	38	Волова Ю.В.	79
Белов К.В.	25	Воробьев Е.А.	111
Белова Е.В.	63	Воробьева К.А.	76
Белозеров А.Г.	181	Воронин А.П.	119
Белоусова О.В.	151	Воронина А.А.	63
Белых Л.Б.	157	Вы Тхи ТхАО	162
Беляев Б.А.	134	Г	
Березин Д.Б.	162	Габдрахманов Д.Р.	96,97
		Габдрахманова Н.Р.	34

Гаврилова А.А.	136	Дроздов А.С.	164
Гадомский О.Н.	192	Е	
Гайнанова Г.А.	96	Евтюгин В.Г.	169,170
Галкин В.И.	51	Егоркина В.С.	55
Галкина И.В.	96	Егоров Г.И.	69
Галяметдинов Ю.Г.	189	Езерницкая М.Г.	79
Гамов Г.А.	83,84,85	Елохов А.М.	71
Ганин А.С.	142	Ефремов Е.В.	141
Гаркушин И.К.	39	Ж	
Герасимова Т.В.	185,201	Жижин К.Ю.	127
Гильмутдинов И.И.	110,202	З	
Гильмутдинов И.М.	110,202	Забродина Г.С.	207
Гилязетдинов Э.М.	33,34	Завалишин М.Н.	84
Гиниятуллин Р.Х.	97	Заиченко А.Н.	50,51
Гиричев Г.В.	22	Зайков Ю.П.	127
Глазкова М.Е.	93	Зайчиков А.М.	26,27
Годунов Е.Б.	122	Зарембо Д.В.	125
Голов О.В.	153	Захарова Л.Я.	96,97
Голованова О.А.	158	Звездина С.В.	31
Голощапов А.Н.	3	Зиядова Т.М.	146,147
Голубев А.Е.	176	Знойко С.А.	59,92,173
Голубев В.А.	69,111	Зорина А.А.	85
Голубев С.Н.	116	Зоров Н.Б.	206
Гончаренко А.А.	159	Зуев Ю.Ф.	96
Горбачук В.В.	169,170	И	
Горберг Б.Л.	152	Иванов К.В.	149
Горичев И.Г.	122	Иванова В.Ю.	25,91
Гороховский А.В.	88,197	Иванова И.К.	54
Горшков Н.В.	197	Иванова Ю.Б.	32
Гоффман В.Г.	197	Иевлев М.Ю.	47
Градова М.А.	80	Исаева В.А.	57
Граждан К.В.	83,84	Исаков А.В.	127
Гречин О.В.	90	Истраткин В.А.	177
Гришанова И.А.	209	Истрашкина М.В.	89
Гришин П.В.	193	К	
Гришина Е.П.	118,119	Кадирова З.Ч.	102
Гришина К.А.	78	Казанцева Н.С.	208
Груздев М.С.	72,76,77	Казарин А.С.	207
Губарев Ю.А.	116	Кайгородова Е.Ю.	39
Гуреева Е.А.	190,191	Калмыков П.А.	196
Гурина Д.Л.	111	Калягин А.А.	97
Гущина А.С.	83,85	Каранский В.В.	199
Д		Карасев Н.С.	181
Давыдова О.И.	161	Каргин И.Д.	104
Дворянова Е.М.	126	Касаткина М.А.	49
Демидов В.Н.	23,24	Касенов Б.К.	48,155
Демидова А.С.	169	Касенова Ш.Б.	48,155
Дерюгина А.В.	113	Каталева Ю.С.	31
Дмитренко М.Е.	156	Катнов В.Е.	192,193
Дмитриева О.А.	29	Катнова Р.Р.	192
Добровольский Ю.А.	21	Келбышева Е.С.	79
Дремук А.П.	154	Киенская К.И.	154
Дрозд К.В.	132,143	Кильдеева Н.Р.	49

Ким К.Б.	138	Кузьмин И.А.	130
Ким Ю.А.	3	Кузьмина И.А.	43
Кириллова В.Н.	75	Кузьмина К.И.	44
Киселев М.Г.	112	Кузякин Д.В.	25,91
Кишкентаева А.С.	48	Кузякина О.А.	91
Климов А.С.	199	Куликова О.М.	117
Климушин Д.М.	141	Кульпина Ю.Н.	123,131
Клюев М.В.	196	Кумеев Р.С.	65,111
Клямер Д.С.	167	Курамшин А.И.	51,52
Кнурова М.В.	150	Куранов Д.Ю.	65
Ковалева Д.С.	88	Курзин В.О	101
Ковалева Л.К.	113,114	Курсин М.Е.	86
Ковалёва М.И.	165	Курьянова А.С.	94
Коваль И.С.	73	Кустова Т.П.	103
Ковнев А.В.	197	Кутузова Ю.А.	158
Ковягин Я.В.	124	Л	
Козадерова О.А.	138	Лазовский Д.А.	28
Козик В.В.	200	Ланшина Л.В.	104
Койфман О.И.	93,117,144, 146, 147,162,172	Лапыкина Е.А.	35
Колкер А.М.	72,77	Ларин А.Н.	133
Колпакова Е.В.	52	Латыпова А.Р.	128,139,145
Колядо А.В.	39	Лебедев С.О.	196
Комиссарова Н.Н.	37	Левина Е.О.	66
Коновалов А.И.	96	Левшанов А.А.	161
Короновская В.А.	29	Ледович О.И.	74
Корочкина О.А.	202	Липин К.В.	47
Корышев Н.Е.	46	Лобанов А.В.	80
Корякина В.В.	54	Логинова М.В.	103
Косарев А.В.	88,89	Лойм Н.М.	79
Кочергин Б.А.	86	Локшин Б.В.	66
Кравченко О.В.	181	Лучинина М.А.	188
Краев А.С.	203,204	М	
Краснов А.В.	22	Магдалинова Н.А.	196
Краснов А.И.	145	Мазаев Е.А.	72
Кременцова А.В.	3	Май Б.З.	66
Кремлева Н.В.	87	Майзлиш В.Е.	92,144,173
Крестьянинов М.А.	26,27,44, 82,87	Майорова Л.А.	162,172
Кривцов И.В.	160	Макаров Д.М.	69
Критский И.Л.	90	Макаров С.Г.	207
Криушенко С.С.	129	Мальцева О.В.	28,29
Крылов Е.Н.	12,56,62,103	Малаясова А.С.	115
Куанышбеков Е.Е.	155	Мамардашвили Г.М.	28,39
Кувшинов Г.В.	171	Мамардашвили Н.Ж.	29,32,117
Кувшинова С.А.	146,147,174, 175,176	Мамонтов А.О.	172
Кудаярова Т.В.	73	Манин А.Н.	132,143
Кудрик Е.В.	104,194	Манылова К.О.	120
Кудрякова Н.О.	60,118,119	Мартусевич А.А.	113,114
Кузнецов М.В.	151	Мартусевич А.К.	113,114
Кузнецов Н.Т.	127	Марфин Ю.С.	68,78,101,142, 186,205
Кузнецова И.В.	110,202	Матвейчук Ю.В.	36
		Махов О.В.	110
		Менгель Я.С.	194

Меркушев Д.А.	186	Петухова Н.В.	123,131
Мигачева О.С.	209	Пименова А.М.	118
Мирзаянов И.И.	52	Платов А.О.	112
Миттова В.О.	150	Плеханова А.Д.	114
Миттова И.Я.	150	Плиско Т.В.	156
Михайлова М.Е.	156	Плотникова А.В.	51,52
Можжухин С.А.	140	Поленов Ю.В.	135
Моисеева К.Е.	133	Полушин С.Г.	187
Морарь А.И.	56	Полушкина Г.Е.	187
Морозов Р.С.	160	Поляков М.С.	167
Морозов Ю.Г.	151	Попова Е.В.	203
Морозова Т.В.	124	Потехина О.В.	115
Морохина А.К.	133	Пророкова Н.П.	10,177
Муравьева Ю.А.	174	Прошин А.Н.	61
Н		Пушкирев А.П.	186
Нагриманов Р.Н.	105	Пырэу Д.Ф.	58
Назарова А.Ю.	38	Р	
Нгуен А.Т.	150	Разгоняев О.В.	32
Неклюдов В.В.	42	Разрывина А.А.	33
Нешитова А.Н.	176	Ракипов И.Т.	94
Никитина А.О.	127	Ратовский Г.В.	181
Никитина Л.В	166	Редозубов А.А.	203,204
Никитина Н.А.	37	Резник В.С.	97
Никонова А.Ю.	99	Репкин Г.И.	70
Никулина М.А.	37	Ретинская Е.Р.	37,38
Нипан Г.Д.	127	Ризванов И.Х.	169
Нифталиев С.И.	138	Рогачева А.О.	200
Новакова В.	74	Родионова В.И.	128
Новиков А.Н.	37,38	Родичева Ю.А.	144
Новиков И.В.	171,174, 175	Роднина Д.И.	139
Новикова Т.В.	178	Румянцев Е.В.	68,78,86,101,130, 159,186,205
Носов Р.В.	168	С	
Нуральев Б.	181	Сабирзянов А.Н.	110,202
Нуранеева Е.Н.	41	Саврук Е.В.	199
О		Сагинтаева Ж.И.	48,155
Овченкова Е.Н.	60	Сальников Ю.И.	42
Овчинников В.В.	87	Самаркина Д.А.	97
Овчинников Н.Л.	181	Самсонова В.В.	150
Одинцова Е.Г.	100,111	Сафонова Л.П.	82,87
Осин Ю.Н.	169,170	Сейсенова А.А.	48,155
Охотников И.С.	202	Селиванова Н.М.	189
П		Семейкин А.С.	32
Павлов П.Т.	120	Семенов В.Э.	97
Падня П.Л.	184	Семенов И.М.	70
Панков А.С.	64	Семенов К.Н.	156
Панфилова Т.М.	116	Семенов М.Е.	54
Пахомова Т.Б.	23,24	Сергеева Ю.А.	65
Пенькова А.В.	156	Середина М.Б.	51
Перов Н.С.	150	Середина П.Б.	50
Перфильев Ю.Д.	206	Силюков О.И.	61
Пестов С.М.	134,136	Симагина А.А.	135,137
Петренко В.Е.	100	Симагина Т.А.	58
Петров А.А.	94		

Скрипов Н.И.	157	Фаткулина Л.Д.	3
Смердягина А.А.	87	Фаттахов С.Г.	42
Смирнов П.Р.	90	Федорова А.А.	106
Смирнов Р.А.	134	Федорова И.В.	82
Смирнов С.В.	199	Федосеев В.Б.	187
Созонов Д.И.	98	Федосеев С.В.	47
Соломонов А.В.	86	Федотова М.В.	17,29
Соломонов Б.Н.	94,105,108	Филиппов Д.В.	139,141
Солоненко А.П.	182	Филиппова А.А.	59
Стариков А.С.	104	Х	
Стась И.Е.	53	Хамдущ М.	73
Степин С.Н.	192,193	Харитонова Н.В.	73
Стеренчук Т.П.	157	Хатунцева Е.А.	82
Стойков И.И.	168,169,170, 180,184	Хачатрян А.А.	108
Стрелкова Т.В.	79	Хаширова С.Ю.	159
Стрижевская А.	102	Хелевина О.Г.	115
Стужин П.А.	73,74	Хлюстова А. В.	142
Суворова О.Н.	207	Ходов И.А.	25,29
Суров А.О.	119,135,137	Ходова В.С.	25
Суров О.В.	172	Хотиенкова М.Н.	78
Суровая В.Э.	148	Хренова Т.М.	45
Суровой Э.П.	148	Ц	
Суслов Д.С.	181	Царькова А.И.	195
Т		Цветкова Д.В.	62
Таланова И.О.	195	Цыганова А.А.	183
Тарасюк И.А.	205	Ч	
Телегина Л.Н.	79	Чан Тхи Зьеу Тхуан	46,67
Терентьева Е.В.	126	Чапурина Ю.Е.	159
Терехова И.В.	19,61,65	Чевела В.В.	25,91
Тимин А.С.	159	Чеканова Л.Г.	120
Титаев Д.Н.	187	Червонова У.В.	72,76,77
Титаева Е.К.	187	Черкасов Р.А.	51,52
Титов Ю.Ю.	179	Черноусова Н.В.	179
Титова А.Г.	26,27	Чернышова Е.Н.	122
Тихомирова Е.И.	89	Чибунова Е.С.	61,65
Ткач В.С.	181	Чижова Н.В.	31
Токин Н. С.	142	Чиканова Е.С.	183
Третьяченко Е.В.	88	Чиркова В.Ю.	53
Трошанин Н.В.	33,34	Числов М.В.	61
Тукумова Н.В.	46,67	Чухланов В.Ю.	129
Тюнина В.В.	22	Ш	
Тюнина Е.Ю.	55	Шабалин К.В.	180
Тюрин Д.В.	104	Шамитов А.А.	39
Тютин В.А.	196	Шамсутдинова А.Н.	200
У		Шаповалова О.Е.	163
Укубейндже А.О.	146,147	Шапошников Г.П.	92,173,190,191
Уманец В.А.	181	Шарнин В.А.	43,44,45,46, 57,67,70,83, 84,85
Усачева Т.Р.	43,44,45	Шаров А.В.	124
Усольцев С.Д.	78	Шевлягин А.А.	187
Усольцева Н.В.	173,203	Шейнин В.Б.	117
Ф			
Фадеева Ю.А.	87		

Шестаков Г.А.	135	Gorlenko L.E.	30
Шибряева Л.С.	3	Kuznetsov M.V.	121
Шипалова М.В.	68	Lysenko V.A.	30
Шмидт Ф.К.	157	Mitrofanova A.N.	30
Шмуклер Л.Э.	76	Morozov I.G.	121
Штырлин В.Г.	33,34	Parfenova A.M.	30
Шулаева М.М.	42	Parkin I.P.	121
Я		Penkova A.V.	156
Ягубpur С.	134	Roizard D.	156
Яковлев А.В.	171	Sevastyanova L.G.	30
Янгулов Э.Р.	110	Tveritinova E.A.	30
Dmitrenko M.E.	156	Vassiliev V.P.	30
Galkina O.L.	208	Zorov N.B.	30
Garcia J.R.	160		

СОДЕРЖАНИЕ

ЛЕКЦИИ	3-21
СЕКЦИОННЫЕ ДОКЛАДЫ	
Секция 1.	22-117
Физикохимия жидкокомфазных систем (теоретические и экспериментальные исследования растворов)	
Секция 2.	118-147
Гетерогенные системы и нелинейные процессы в химии и химической технологии	
Секция 3.	148-210
Нанохимия и наноматериалы	
АЛФАВИТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ	211-216

Х ВСЕРОССИЙСКАЯ ШКОЛА - КОНФЕРЕНЦИЯ МОЛОДЫХ УЧЕНЫХ "ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ХИМИЯ ЖИДКОФАЗНЫХ СИСТЕМ"

(КРЕСТОВСКИЕ ЧТЕНИЯ)

(Тезисы докладов)

Подготовлено к изданию в редакционно-издательском секторе ИХР РАН

Организационный комитет конференции благодарит за финансовую поддержку
Российский фонд фундаментальных исследований
(грант РФФИ № 15-33-10410)

ISBN 978-5-904580-28-5

Подписано в печать 17.09.2015. Формат 70x108 1/16. Печ. л. 27,25. Усл. печ. л. 25,34.
Печать плоская. Тираж 185 экз. Заказ № 9171.

Отпечатано в ГУП Ивановской области «Ивановский издательский дом».
153000, г. Иваново, ул. Степанова, 5.
Тел. 30-32-37; 32-49-66. E-mail: 301411@rambler.ru

ISBN: 978-5-904580-28-5



9 785904 580285