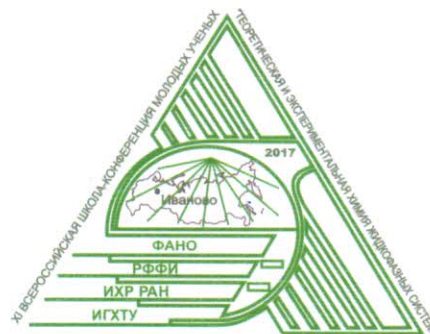


**XI ВСЕРОССИЙСКАЯ
ШКОЛА-КОНФЕРЕНЦИЯ
МОЛОДЫХ УЧЕНЫХ**



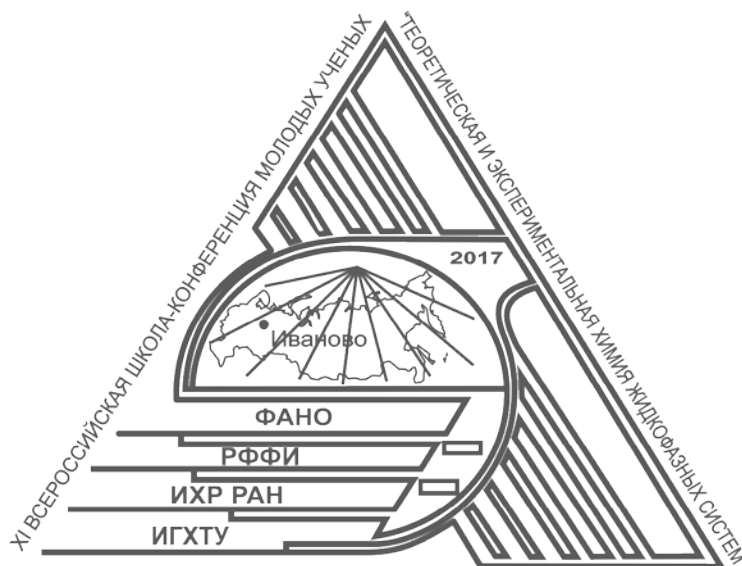
**“ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ И
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ХИМИЯ
ЖИДКОФАЗНЫХ СИСТЕМ”
(КРЕСТОВСКИЕ ЧТЕНИЯ)**

30 октября - 4 ноября 2017 г.

ТЕЗИСЫ ДОКЛАДОВ

ИВАНОВО

**Федеральное агентство научных организаций России
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук
Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего образования
"Ивановский государственный химико-технологический университет"**



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

**30 октября - 4 ноября 2017 г.
Иваново**

XI всероссийская школа - конференция молодых ученых "ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ХИМИЯ ЖИДКОФАЗНЫХ СИСТЕМ" (Крестовские чтения) проводится при участии и поддержке:



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



**Ивановский государственный химико-
технологический университет**



Компания «СЕРВИСЛАБ»



ОАО ИВХИМПРОМ



ООО "Стандартпласт"

Информационные партнеры конференции



ОРГАНИЗАЦИОННЫЙ КОМИТЕТ

Председатель организационного комитета

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

Ученый секретарь:

Манин А.Н. – к.х.н., ИХР РАН, Иваново

Члены организационного комитета:

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

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

Бичан Н.Г. – к.х.н., ИХР РАН, Иваново

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

Бурилов А.Р. – д.х.н., проф., ИОФХ КазНЦ РАН, Казань

Бутман М.Ф. – д. ф.-м.н., проф., ИГХТУ, Иваново

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

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

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

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

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

Кручинин С.Е. – к.х.н., ИХР РАН, Иваново

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

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

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

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

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

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

Мадуар С.Р. – к. ф.-м.н., ИФХЭ РАН, Москва

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

Мартьянов О.Н. – д.х.н., проф., ИК СО РАН, Новосибирск

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

Румянцев Е.В. – д.х.н., доцент, ИГХТУ, Иваново

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

Суров А.О. – к.х.н., ИХР РАН, Иваново

Терехова И.В. – д.х.н., ИХР РАН, Иваново

Толстой П.М. – к.ф.-м.н., СПбГУ, С.-Петербург

Усачев К. С. – к.ф.-м.н., КФУ, Казань

Ходов И.А. – к.ф.-м.н., ИХР РАН, Иваново

Чибиряев А.М. – к.х.н., НИОХ СО РАН, Новосибирск

Чуев Г.Н. – д.ф.-м.н., ИТЭБ РАН, Москва

Члены локального оргкомитета;

Брусникина М.А. – ИХР РАН, Иваново

Ксенофонтов А.А. – ИХР РАН, Иваново

Одинцова Е.Г. – ИХР РАН, Иваново

Каликин Н.Н. – ИвГУ, Иваново

Белов К.В. - ИвГУ, Иваново

КОФЕИН И ДРУГИЕ МЕТИЛКСАНТИНЫ

Алексеева О.М.

*Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук,
119334 г. Москва, Косыгина, 4, Россия,
olgavek@yandex.ru*

Биологически активное вещество (БАВ) - кофеин (1,3,7-триметил-ксантин) – растительного происхождения. По строению и фармакологическим свойствам кофеин близок к теофиллину и теобромину (от латинского названия какао — *Theobroma cacao*) –алкалоидам пуринового ряда. Многие аналоги и антагонисты кофеина, употребляемые с растительной пищей или в терапевтических целях – метилксантины: теобромин (3,7 –диметилксантин), теофиллин (1,3 диметилксантин); терпеноид – камфора (1,7,7-триметилбицикло-[2.2.1]-гептан-2-он) также распространены в природе. Они накапливаются в листьях, плодах и зернах кофе, какао, мате, гуаране, коле, в корнях, древесине и побегах камфорного лавра. Аналог камфоры - борнеол (эндо-1,7,7-триметилбицикло-[1,2,2]-гептанол-2) терпеновый спирт) получают из дерева *Dryobalanops camphora*. Также правовращающий борнеол содержится в маслах из лаванды, розмарина, кориандра. Левовращающий борнеол - в эфирном масле пихты сибирской. Используется борнеол для получения камфоры, для парфюмерии и т.п. Пуриновые алкалоиды, синтезируются в растениях: ксантозин – 7метилксантозин - 7метилксантин - теобромин - кофеин. Все аналоги кофеина – метилксантины и терпеноид - камфора, используются в терапевтических целях. Кофеин действует на ЦНС, а теофиллин и теобромин используют в качестве стимуляторов сердечной деятельности и мочегонных средств. Теобромин применяется для лечения бронхо-легочных заболеваний. Камфора стимулирует дыхательный и сосудодвигательный центры. В терапевтических целях также употребляются синтетические вещества, аналоги кофеина или его антагонисты, подавляющие действие кофеина: 8-метилкофеин, прокаин, тетрокаин, мидокалм, кордиамин. Известно, что кофеин интеркалирует в ДНК, связывается с адено-рецепторами, инактивирует ферменты и действует на регуляторные центры риадиноновых рецепторов (РиР) в клетках разных видов тканей - от нейрональных до мышечных. В настоящей работе было показано его действие на модели кальциевого депо мышечных клеток - саркоплазматического ретикулама (СР), содержащего кальциевый насос Ca^{2+} -АТРаза и Ca^{2+} -освобождающий канал РиР. Использовались концентрации 5-10мМ кофеина. Кофеин в концентрации 2мМ образует стопкообразные мицеллы из 8–12 молекул [1]. БАВ сорбируются на стопку молекул кофеина, что облегчает проникновение в клетку. Так, эквимольный комплекс (мкМ) с кофеином облегчает проникновение актиномицина Д в делящиеся трансформированные клетки. Комплекс распадается, и антибиотик и кофеин интеркалируют в ДНК, нарушая клеточный цикл [1]. В наших работах [2] основное внимание было уделено мишеням для кофеина и кофеино-подобных веществ на модели СР. Были протестированы аналоги и антагонисты кофеина: В молекулах аналогов кофеина были выявлены действующие группы в сочетании: метильная в 3 положении и карбонильная в 2-м положении. Кофеин 5-10 мМ и ионы Mg^{2+} меняют вклад пассивной Ca^{2+} -проницаемости мембран в работу СР. И могут регулировать концентрацию Ca^{2+} внутри клетки, активируя циклы сокращения – расслабления мышцы.

1. Н.Л. Векшин. *Нано Индустрия «Нанотехнологии для медицины»* 2012,7, №37, 44-48.
2. О.М. Alekseeva, Yu.A. Kim, and Rykov V.A.. *Biotechnology, Biodegradation, Water and Foodstuffs*. Nova Science Publishers, New York, Ed. by G.E.Zaikov. 2009. Chapter 19, 153-161.

**СУПРАМОЛЕКУЛЯРНАЯ ХИМИЯ ЖИДКИХ РАСТВОРОВ. РАЗРАБОТКА
ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ ОСНОВ: СОСТОЯНИЕ, ПРОБЛЕМЫ, ПЕРСПЕКТИВЫ,
ПРИЛОЖЕНИЯ**

Дуров В.А.

*Московский государственный университет, химический факультет, Москва, Россия
durov@phys.chem.msu.ru*

Рассмотрены развиваемые автором [1-3]. И его научной группой в МГУ новые подходы к описанию надмолекулярной структуры, динамики теплового движения молекул, и комплекса физико-химических свойств жидких растворов на основе концепции надмолекулярных ансамблей и обобщенных квазихимических моделей процессов и явлений в веществе [1-5].

Обсуждаются методы изучения надмолекулярной организации жидкостей, обусловленной нековалентными межмолекулярными взаимодействиями типа водородных связей, описания структуры и свойств агрегатов, полиморфных по составу и топологии, термодинамики их образования, нахождения интегральных и дифференциальных параметров агрегации.

Пленарные доклады

Построены модели термодинамических, диэлектрических, оптических и релаксационных свойств жидких неидеальных систем, определяемых молекулярными параметрами различной природы. Впервые выявлены дальние корреляции молекул в жидкостях, изучены структура, свойства и термодинамика образования супрамолекулярных агрегатов, состоящих из десятков молекул, показаны возможности априорного расчета имеющих нано размеры при “обычных” параметрах состояния, и характеризующихся дальними молекулярными корреляциями за пределами ближайших координационных сфер. Показаны возможности априорного расчета диэлектрических свойств спиртов на основе развитых моделей в интервале температур от нормальных до критических и сверх критических параметров состояния [4,5]. Развитые методы изучения надмолекулярной организации жидкостей сопоставлены с дифракционными, спектроскопическими, компьютерное моделирование, и др., методами изучения структуры неупорядоченных конденсированных систем.

Работа поддержана проектами РФФИ N 07-03-01105, и 10-03-01164) и проектом МОН N 2.1.1/3305.)

1. В.А. Дуров. В книге - //Концентрированные и насыщенные растворы. Монография. /Серия “Проблемы химии растворов”. М.: “Наука”, 2002. С. 170-254.
2. V.A. Durov. J. Mol. Liq., 2003, 118(1-3), 101-110, 41-82, 2005, 118(1-3), 101-110, 2004, **113**, N 1-3, p 81-99.,
3. V.A. Durov. // Pure&Applied Chemistry, 2004, 76, N 1, p.1-10.
4. V.A. Durov, I.Yu. Shilov. // J. Mol. Liq., 2007, **136**, 300-309.
5. V.A. Durov, I.Yu. Shilov, and O.G. Tereshin. // J. Phys. Chem. B, 2008

ПРЕИМУЩЕСТВА СКФ-РЕАКЦИОННЫХ СРЕД В ОРГАНИЧЕСКОМ СИНТЕЗЕ: МИФЫ И РЕАЛЬНОСТЬ

Чибиряев А.М.^{1,2}

¹ Институт катализа им. Г.К. Борескова, СО РАН, Новосибирск, Россия

² Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия

chibirv@catalysis.ru

С начала или даже середины 90-х годов прошлого столетия в научном мире возник очередной бум – исследование и применение в научной практике сверхкритических флюидов (СКФ). Исследователи в своих работах, как правило, обращали своё внимание на какое-нибудь одно из свойств СКФ, немного преувеличивая его важность и не «замечая» при этом других неотъемлемых качеств, не всегда положительных. Таким образом, было положено начало формированию некоего искаженного представления о возможностях СКФ и излишней переоценки их «чудодейственности» применительно к разным химическим и физико-химическим процессам. В частности, СКФ до сих пор рассматриваются в качестве перспективных реакционных сред для реализации разнообразных органических реакций. «Это правда, но не вся правда!»

В докладе будет сделана попытка донести до слушателей информацию о наиболее востребованных качествах СКФ, а также о негативных моментах, сопутствующих применению СКФ. Основной упор будет сделан на рассмотрении примеров органических реакций или процессинге органических материалов.

Для улучшения восприятия этой информации, будут затронуты и обсуждены следующие вопросы:

- 1) Что такое «сверхкритический флюид» и в чём его основные отличия от традиционных жидкостей и газов?
- 2) Какие свойства СКФ и как химики используют или могут использовать на практике?
- 3) В каких современных технологических процессах наиболее востребованы СКФ?
- 4) Какие органические реакции или процессы уже реализованы в СКФ и в чём их особенность?

СТРУКТУРНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ФАКТОРА ИНАКТИВАЦИИ (HIBERNATION PROMOTING FACTOR) РИБОСОМЫ STAPHYLOCOCCUS AUREUS

Усачев К.С.¹, Аюпов Р.Х.¹, Хусаинов И.Ш.^{1,2}, Валидов Ш.З.¹, Юсупов М.М.^{1,2}

¹Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань, Россия

²Страсбургский университет, IGBMC, Страсбург, Франция

k.usachev@kpfu.ru

Синтез белка в клетке является одним из наиболее затратных по энергии процессов, поэтому в условиях стресса, в качестве одного из первых ответов клетки, происходит снижение трансляции. В бактериальных системах процесс снижения синтеза белка часто сопровождается образованием димеров

рибосом (или дисом). Этот процесс является одним из ключевых факторов обеспечивающих выживаемость клеток патогенных бактерий в неблагоприятных условиях, например, при действии антибиотика. Гибернация рибосом происходит за счет связывания небольших белков, выделяющихся в условиях стресса, с 70S рибосомами, которые в дальнейшем образуют 100S димер. Данный процесс может различаться у различных бактерий. В *E.coli* образование дисомы происходит при связывании с 70S рибосомой белков hibernation promoting factor (HPF, 95 а.о.) и ribosome modulation factor (RMF, 55 а.о.) [1]. Третий белок стресса YfiA (113 а.о.), имеющий гомологию по аминокислотной последовательности с белком HPF, при связывании с рибосомой, ингибирует связывание белка RMF, тем самым предотвращая димеризацию рибосом. Структурные исследования методом кристаллографии показали, что белки YfiA и HPF связываются с малой субчастицей рибосомы в сайтах связывания мРНК и тРНК, а белок RMF связывается рядом с последовательностью Шайна-Дальгарно малой субчастицы. В отличие от *E.coli*, процесс димеризации рибосом у *S. aureus* происходит в присутствии одного белка SaHPF (190 а.о.) [2]. N-концевой домен SaHPF, имеющий высокую гомологию по последовательности с белками HPF и YfiA из *E.coli*, также связывается в активных центрах рибосомы, в то время как C-концевой домен не имеет гомологии с белком RMF и располагается снаружи рибосомы образуя дополнительный белковый контакт путем димеризации C-концевых доменов с белком из второй рибосомы в димере. Структура 100S димера рибосом *S. aureus* была решена нами методом криоэлектронной микроскопии с разрешением 3,8 Å [3]. Однако разрешение в области контакта между C-концевыми доменами белка SaHPF составляло порядка 10 Å. Поэтому структура данного фрагмента была решена методом спектроскопии ЯМР высокого разрешения. Показано, что C-концевой домен присутствует в растворе в виде гомодимера с топологией $\beta 1-\alpha-\beta 2-\beta 3-\beta 4$. Интерфейс димера стабилизируется за счет нескольких взаимодействий: Thr171-Thr187, Ile173-Val162, Phe160-Tyr175, Phe160-Phe 160 (стэкинг взаимодействие между Phe160 из цепи А и Phe160 из цепи В). Полученная структура интерфейса димера белка SaHPF может являться потенциальной мишенью для препаратов против *S. aureus*.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 16-14-10014

1. Y.S. Polikanov, G.M. Blaha, T.A. Steitz. *Science*, 2012, **336**, 915-918.
2. M. Ueta, C. Wada, A. Wada. *Genes Cells*, 2010, **15**, 43-58.
3. I. Khusainov, Q. Vicens, R. Ayupov, K. Usachev, A. Myasnikov, A. Simonetti, S. Validov, B. Kieffer, G. Yusupova, M. Yusupov, Y. Hashem. *The EMBO Journal*, 2017, **36**, 2073-2087

ИОННЫЕ РАВНОВЕСИЯ И ТЕЧЕНИЕ ЖИДКОСТИ В ЗАРЯЖЕННЫХ КОЛЛОИДНЫХ СИСТЕМАХ

Мадур С.Р.^{1,2}, Виноградова О.И.^{1,2}

¹*Институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия*

²*Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Москва, Россия*

salmaid@ya.ru

Вблизи практически любой поверхности в растворе электролита образуется флуктуирующее облако ионов, компенсирующее её заряд, - диффузный электростатический слой (ДЭС). С его особыми свойствами связано множество явлений в коллоидных, электрохимических и биологических системах. С одной стороны, ДЭС существенно влияет на равновесные свойства системы, так как между частицами и поверхностями в растворе электролита возникают электростатические силы. Благодаря сравнительно большой протяженности ДЭС (до 100-500 нм) эти силы носят дальнедействующий характер и, тем самым играют определяющую роль в самоорганизации систем на данных масштабах. С другой стороны, наличие ДЭС определяет и динамические свойства электролитных систем. Так, ионы в ДЭС находятся в тепловом движении (по сравнению с фиксированными зарядами на поверхности) и могут реагировать на внешние поля, приводя к различным электрокинетическим явлениям, таким как электроосмос, электрофорез, диффузиосмос и другие.

Ионные равновесия и структура ДЭС очень чувствительны к свойствам поверхности, но в подавляющем числе теоретических моделей предполагается, что поверхности однородны, непроницаемы, а поверхностный заряд латерально неподвижен. Безусловно, в связи с развитием методов синтеза, анализа и новых технологий требуется исследование новых, более сложных объектов, для которых указанные предположения неприменимы.

В данной работе рассматривается связь физико-химических свойств поверхности с ионными равновесиями, её электрокинетическими характеристиками и взаимодействием с другими объектами в растворе электролита. В частности, рассматриваются неоднородные поверхности, полупроницаемые

Пленарные доклады

поверхности и поверхности с латерально подвижным зарядом. Для описания исследуемых явлений используются как континуальные модели, основанные на теории среднего поля, так и современные методы компьютерного моделирования, такие как диссипативная динамика частиц и ланжевеновская динамика.

В ходе анализа мы показываем, что поверхности со сложной структурой могут обладать необычными статическими и динамическими свойствами. Так, даже между нейтральными полупроницаемыми поверхностями в растворе электролита могут возникать электростатические силы, а электроосмотическое течение жидкости может замедлиться при увеличении степени гидрофобности поверхности. Полученные в работе аналитические выражения для электростатических поверхностных сил позволяют описывать экспериментальные данные о взаимодействии сложных поверхностей. Нами показано, что нейтральные и заряженные полупроницаемые поверхности (мембраны) могут быть описаны как непроницаемые поверхности с эффективным зарядом. Исследование динамических свойств поверхностей позволило предложить новое граничное условие, которое позволяет корректно описывать электрокинетические характеристики как гидрофобных, так и гидрофильных поверхностей с произвольной латеральной подвижностью заряда. Граничное условие позволяет разрешить ряд фундаментальных проблем, связанных с электрофоретической подвижностью капель и пузырей.

ГЕНЕТИЧЕСКИЕ АЛГОРИТМЫ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ В РАСТВОРАХ

Чуев Г.Н.

*Институт теоретической и экспериментальной биофизики РАН, Пущино
genchuev@rambler.ru*

На лекции будут изложены основные представления и подходы использования генетических алгоритмов (ГА) для исследования комплексообразования в растворах. Вводятся и содержательно описываются понятия, используемые в теории и приложениях ГА. Будут рассмотрены основная стратегия и концепция ГА на примере задачи восстановления оптимальной конформации (conformational sampling annealing - CSA) [1]. Будет приведен конкретный пример решения задачи о коллапсе полимерной цепочки в плохом растворителе и показана связь полученных данных с проблемой холодной денатурации белков и проблемой поиска переходного состояния для глобулярных белков. Будут обсуждены концептуальные вопросы, касающиеся преимуществ и недостатков ГА в методе CSA. Также будет кратко представлена связь теории ГА с другими подходами в теории оптимизации: нейронными сетями, машинного обучения и т. д.

1. J. Lee, H. A. Scheraga, S. Rakovsky, J Comput Chem 18: 1222-1232, 1997

О ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИНТЕЗЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ

Виноградов В.В.

*Лаборатория SCAMT, Университет ИТМО, Санкт-Петербург, Россия
vinogradov@scamt.ru*

Второе десятилетие XXI века сопровождается полноценным вхождением нанотехнологий в повседневную жизнь. Научные знания успешно транслируются в практику, появляются новые рынки и области применения объектов субмикронного размера. При этом золь-гель технология, как способ создания функциональных наноматериалов, занимает особое место ввиду своей простоты, легкости масштабирования и универсальности. Успехи сравнительно молодых компаний работающих в этой области (Advenira, PPG, Ionics, Surnano Aerogel и т.д.) дополнительно подчеркивают актуальность данного научного направления, как одного из наиболее практикоориентированных течений современного материаловедения.

В данном докладе будет представлен краткий обзор результатов, полученных в лаборатории SCAMT за последние 2 года. В частности, будут раскрыты детали использования золь-гель перехода наночастиц кремнезема, как уникального способа регулирования физико-химических характеристик противопожарных пен, устойчивых при высоких температурах. Слушателям также будут представлены последние разработки в области создания терапевтических и диагностических золь-гель материалов, показаны результаты доклинического исследования тромболитического магнитного препарата. В качестве нового направления по получению функциональных золь-гель материалов особое внимание будет уделено струйной печати оптических наноструктур, биосенсоров и элементов солнечных батарей.

PROTON TAUTOMERISM IN NMR SPECTRA

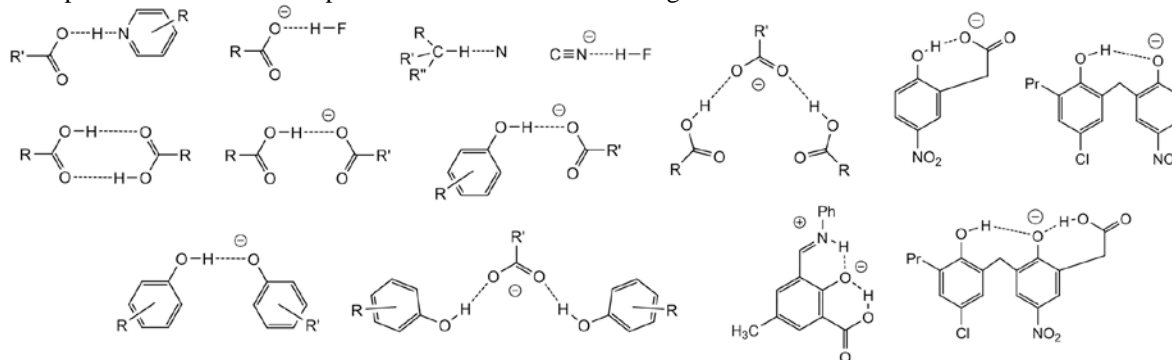
Tolstoy P.M.

St.Petersburg State University, St.Petersburg, Russia
peter.tolstoy@spbu.ru

This work is dedicated to the question of bridging proton dynamics and proton transfer in complexes with strong hydrogen bonds dissolved in aprotic solvents. Proton tautomerism could have some interesting features, such as
- requiring a catalyst (i.e. molecule carrying proton from donating to accepting site);
- leading to charge separation (going from molecular form $AH \cdots X$ to zwitterionic one, $A^- \cdots HX^+$, as in the case of carboxylic acid complexes with pyridines);
- being accompanied by the restructuring of the surrounding medium (solvation shell and/or counterion motion for charged systems) or the complex itself (as in the case of complex homo-conjugated anions of carboxylic acids).

Besides, thermal fluctuations of the hydrogen bridge and its surrounding are leading to the formation of an ensemble of short-living conformers, which sometimes can be described in terms of two tautomers, but sometimes requires the consideration of the whole proton probability distribution function.

In this work we present the results obtained over the last 10 years ([1], [2], [3], [4]) using primarily low-temperature NMR, optical spectroscopy UV and IR, as well as quantum-chemical calculations. The main types of complexes mentioned in the presentation are shown in the Figure.



The existence of correlational dependencies between spectroscopic NMR parameters – chemical shifts and coupling constants – and interatomic distances in hydrogen-bonded complexes allows one to interpret NMR spectra in terms of geometry. At the same time, optical spectroscopy, as well as quantum-chemical calculations provide information about the dynamics processes and their characteristic rates.

1. H.-H. Limbach, G.S. Denisov, I.G. Shenderovich, P.M. Tolstoy. “Tautomerism: Concepts and Applications in Science and Technology”, Ch. 14, Wiley-VCH, 2016.
2. S. Pylaeva, C. Allolio, B. Koepppe, G.S. Denisov, H.-H. Limbach, D. Sebastiani, P.M. Tolstoy. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2015, **17**, 4634-4644.
3. E.Yu. Tupikina, G.S. Denisov, P.M. Tolstoy. *J. Phys. Chem. A.*, 2015, **119**, 659-668.
4. B. Koepppe, J. Guo, P.M. Tolstoy, G.S. Denisov, H.-H. Limbach. *J. Am. Chem. Soc.*, 2013, **135**, 7553-7566.

СВЕТООУПРАВЛЕНИЕ ПРОТОННЫМИ КАНАЛАМИ НА ПОВЕРХНОСТИ ПОЛУПРОВОДНИКОВ

Скорб Е.В.

Кафедра химии и молекулярной биологии, SCAMT, Университет ИТМО,
Санкт-Петербург, Россия
skorb@scamt.ru

Нелинейные процессы, протекающие на границе раздела фаз полупроводник-диэлектрик или между слоями полиэлектролита, повторяют особенности множества процессов, протекающих в природе. В нашей работе установлены условия генерации протонов на поверхности полупроводников при их локальном микроболучении, а также изучены электро-химические и морфологические изменения рН-чувствительных гетероструктур, сформированных на поверхности фотоактивного полупроводника. Для этого решались следующие задачи: (1) определение оптимальной наноархитектуры планарных слоев полиэлектролитов для протонного захвата и хранения, измерение градиента рН при локальном облучении системы, (2) изучение возможности осцилляций под действием света путем захвата и

Пленарные доклады

освобождения протонов в полиэлектrolитных слоях для создания функциональных биоматериалов, (3) установление механизмов управления структурой полиэлектrolитов параметрами внешнего воздействия для создания условий самоорганизации. Продемонстрирована уникальная перспектива предложенного подхода: обнаружены полупроводниковые системы с гиганскими выходами по току [1], впервые разработана концепция управления светом за счет изменения морфологии и физико-химических свойств рН чувствительных полиэлектrolитных покрытий [2]. В частности продемонстрировано обратимое увеличение толщины полиэлектrolитных слоев от 100 нм до 800 нм, сопровождающееся изменением модуля Юнга покрытий более, чем на 2 порядка за счет фотохимических процессов на поверхности диоксида титана [2,3], например для программированного управления клетками культивированными на поверхности [3]. Подход также был использован для программирования биофильмов [4] и контроля адсорбции молекул протеинов [5].

Разработанные методы дают новый стимул к развитию физической химии поверхностных явлений и нелинейных процессов, происходящих на границе раздела фаз при активировании и релаксации системы внешними электромагнитными полями, в том числе и для систем запуска искусственной клетки, с фотоконтролем ионных и поляризационных процессов, способную к коммуникации с биологическими системами например при помощи ионных токов, контролируя их метаболизм.

1. E.A. Bondarenko, E.A. Streltsov, M.V. Malashchonak, A.V. Mazanik, A.I. Kulak, E.V. Skorb. *Adv. Mater.*, 2017, DOI: 10.1002/adma.201702387.
2. S.A. Ulasevich, G. Brezesinski, H. Möhwald, P. Fratzl, F.H. Schacher, S.K. Poznyak, D.V. Andreeva, E.V. Skorb. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2016, **55**, 13001-13004.
3. S.A. Ulasevich, N. Brezhneva, Y. Zhukova, H. Möhwald, P. Fratzl, F.H. Schacher, D.V. Sviridov, D.V. Andreeva, E.V. Skorb, *Macromol. Biosci.*, 2016, **16**, 1422-1431.
4. J. Gensel, T. Borke, N. Pazos- Perez, A. Fery, D.V. Andreeva, E. Betthausen, A.H.E. Mueller, H. Möhwald, E.V. Skorb. *Adv. Mater.*, 2012, **24**, 985-989.
5. D.V. Andreeva, I. Melnyk, O. Baidukova, E.V. Skorb. *ChemElectroChem*, 2016, **3**, 1306-1310.

ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ВЯЗКОСТИ В ПЕРЕОХЛАЖДЕННЫХ ЖИДКОСТЯХ

Мокшин А.В., Галимзянов Б.Н.

*Институт физики, Казанский (Приволжский) федеральный университет, г. Казань
Институт теоретической физики им. Л.Д. Ландау, г. Черноголовка
anatolii.mokshin@mail.ru*

Как известно, температурная зависимость вязкости жидкостей может различаться существенным образом: от аррениусовской зависимости, реализуемой в рамках модели Френкеля, до поведения, воспроизводимого моделью Фогеля-Фолчера-Таммана и микроскопической теорией взаимодействующих мод. Несмотря на то, что к настоящему времени имеется достаточно число работ, посвященных теоретическому обоснованию ключевых выводов этих моделей, остается неясным то, чем именно обусловлено такое разнообразие и возможно ли описание зависимости вязкости от температуры с единых позиций - в рамках общей модели.

В настоящей работе будет продемонстрировано, что такое описание вполне возможно реализовать через введение специфической температурной шкалы, где ключевой особенностью является требование о том, что такие "критические" значения как температура плавления, температура стеклования и температура $T=0$ К принимают определенные значения для всех систем. Это позволяет предложить модель вязкости, которая воспроизводит известные экспериментальные данные для разнообразных систем [1].

Будет продемонстрированы важные следствия, возникающие при описании вязкости в рамках этой модели. В частности, будет показано приложение к развитию единого описанию температурных зависимостей характеристик кристаллической нуклеации в переохлажденных жидкостях и стеклах. Далее, будет показано, что предложенная модель вязкости позволяет предложить подход для классификации вязких систем, который является альтернативным к известной схеме Энжелла (Angell-plot) [2].

Работа поддержана грантом Президента РФ для молодых ученых - докторов наук (проект № МД-5792.2016.2).

1. A. V. Mokshin, B. N. Galimzyanov, J. Chem. Phys., **142**, 104502, **2015**.
2. C. A. Angell, Science, **267**, 1924, **1995**.

ОСОБЕННОСТИ ГИДРАТАЦИИ БИОПРОТЕКТОРА ПРОЛИНА ПО ДАННЫМ МЕТОДА ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ И СТАТИСТИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ РАСЧЕТОВ

Дмитриева О.А.¹, Бухнер Р.², Федотова М.В.¹

¹*Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук, Иваново, Россия*

²*Университет г. Регенсбург, Институт физической и теоретической химии, Регенсбург, Германия
dmitrievao.a@yandex.ru*

Пролин (Pro) - природная аминокислота, обладающая высокой защитной активностью против анфолдинга и денатурации белка, вызванных перепадами температуры, высоким содержанием солей в биосистеме и др. абиотическими стрессорами. Поскольку его молекулы не взаимодействуют напрямую с белком [1,2], предполагается, что протекторное действие Pro связано с его гидратацией. Несмотря на значительное количество исследований водных растворов пролина, выполненных в последнее десятилетие, особенности его гидратации остаются недостаточно изученными, а его биопротекторный механизм, не до конца понятным.

Цель настоящей работы - исследование особенностей гидратации Pro в водных растворах методами диэлектрической спектроскопии (DRS) и интегральных уравнений в 1D- и 3D-RISM (Reference Interaction Site Model) приближениях. Исследования были проведены в концентрационном диапазоне Pro от бесконечного разбавления до ~6 М при стандартных условиях. Измерения DRS проводились в диапазоне частот $0.05 < \nu / \text{GHz} < 89$.

Согласно результатам 1D- и 3D-RISM расчетов, рост концентрации раствора до 6 М вызывает значительную дегидратацию пролина: его полное гидратное число, парциальные гидратные числа полярных групп уменьшаются почти вдвое. При этом наблюдается ослабление водородного связывания, как между молекулами растворителя, так и между молекулами пролина и водой. Во всем концентрационном диапазоне существуют только слабые взаимодействия гидрофобного пирролидинового кольца с молекулами воды.

Полученные данные согласуются с результатами DRS-экспериментов. Анализ DRS данных указывает на значительное увеличение времен релаксации компонентов раствора (объемной и медленной воды) с ростом концентрации пролина, что свидетельствует о замедлении динамики молекул растворителя, и,

Секция 1

соответственно, об ослаблении Н-связывания между ними. По результатам обработки DRS-спектров установлено концентрационное уменьшение эффективного гидратного числа $\rho_{\text{H}_2\text{O}}$, указывающее на перекрывание гидратных оболочек молекул $\rho_{\text{H}_2\text{O}}$, что предполагает возникновение конкуренции молекул растворенного вещества за молекулы растворителя в гидратной оболочке. Более того, при концентрации раствора 3 М и выше, в гидратной оболочке $\rho_{\text{H}_2\text{O}}$ сильно связанные молекулы воды становятся слабосвязанными.

Данная работа выполнена при частичной поддержке РФФИ (грант № 15-43-03004-р_центр_а) и Германской службы академических обменов (исследовательская стипендия для Дмитриевой О.А.).

1. M. R. Bozorgmehr and H. J. Monhemi, *J. Solution Chem.*, 2015, **44**, 45–53.
2. P. Bruzdziak, B. Adamczak, E. Kaczkowska, J. Czub and J. Stangret, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2015, **17**, 23155–23164.

РАСТВОРИМОСТЬ И СТРОЕНИЕ РАВНОВЕСНЫХ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ФАЗ В СИСТЕМАХ CdX_2 -S-DX (X – Cl, Br, I; S - ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИД, N,N-ДИМЕТИЛАЦЕТАМИД; DX–1,4-ДИОКСАН) ПРИ 25° С

Голмачев М.В., Пушихина О.С., Богачев Н.А., Скрипкин М.Ю.

Институт химии Санкт-Петербургского государственного университета, Санкт-Петербург, Россия
makstolm@gmail.com

Отсутствие общей теоретической концепции, позволяющей со 100 %-ой точностью предсказывать процессы, происходящие в трехкомпонентных насыщенных растворах электролитов, делает изучение таких систем особенно актуальным. Данные подобных исследований могут быть использованы и на практике: различные индивидуальные и смешанные сольваты солей d-элементов могут использоваться в качестве эффективных катализаторов, а также как прекурсоры для синтеза металлоорганических каркасных структур.

В сообщении будут представлены результаты изучения равновесия "раствор-твердая фаза" в тройных органо-солевых системах, содержащих галогениды кадмия, диметилсульфоксид (DMSO), N,N-диметилацетамид (DMA), и 1,4-диоксан (DX). Проанализировано влияние галогенид-иона на форму изотермы растворимости и строение равновесных с насыщенным раствором кристаллических фаз. Было показано, что в системах, содержащих 1,4-диоксан, происходит повышение сольватирующей способности второго органического растворителя. Дано объяснение наблюдаемому явлению на основании данных о структуре бинарного растворителя. Также были определены составы и области кристаллизации индивидуальных и смешанных органических кристаллосольватов. Причины формирования кристаллосольватов определенного состава и строения, а также протяженность областей кристаллизации проанализированы с позиций теории жестких и мягких кислот и оснований [1], представлений о донорно-акцепторных взаимодействиях в рассматриваемых системах [2, 3].

Работа выполнена при содействии ресурсных центров Научного парка СПбГУ "Рентгенодифракционные методы исследования", "Оптические и лазерные методы исследования вещества" и "Термогравиметрические и калориметрические методы исследования"

1. Y. Marcus, *The Journal of Physical Chemistry*, 1987, **91** (16), 4422-4428.
2. V. Gutmann, *Coord. Chem. Rev.*, 1976, **18**, 225.
3. U. Mayer, V. Gutmann, W. Gerger, *Montashefte für Chemie*, 1975, **106**, 12354.

SOLUTION - SOLID PHASE EQUILIBRIUM IN SYSTEM DMF - DMA - CdX_2 (X=Cl, Br, I): CADMIUM SALTS SOLUBILITY, SYNTHESIS AND STRUCTURE OF NEW CADMIUM ADDUCTS

Makarova A.A., Bogachev N.A., Skripkin M.Yu.

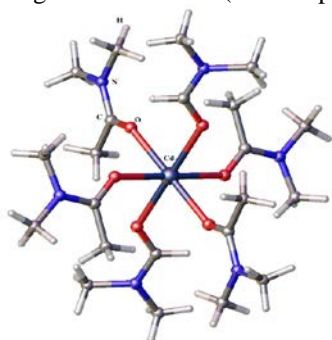
Saint Petersburg State University, Institute of Chemistry, Saint-Petersburg, Russia
makaroba@ya.ru

Experimental study of multicomponent solutions of transition element salts is of a great importance for the chemistry of solutions, but little studied. This was caused by the lack of a general theory that is suitable to describe the processes occurring in such systems, as well as to predict the observed results. For example, the effect of the composition of the solvent mixture with very similar properties on the composition and structure of the solid phase that could be obtained from ternary electrolyte systems can be discovered only by direct

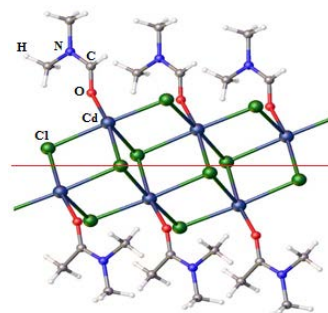
Секция 1

experimental search that helps to design the methods of streamlined synthesis of compounds with desired properties.

In this work the solubility of cadmium salts in a binary solvent DMA – DMF was studied at 298.15 K (DMF - N, N-dimethylformamide, DMA - N, N-dimethylacetamide). Number of new cadmium halide adducts with heteroligands were found (as example, two of found structures are given on pictures 1 and 2).



Picture 1. $3\text{CdI}_2 \cdot 4\text{DMA} \cdot 2\text{DMF}$



Picture 2. $2\text{CdCl}_2 \cdot \text{DMF} \cdot \text{DMA}$

The results showed that the solubility isotherm of cadmium halides in binary solvent is situated above a hypothetical additive solubility isotherm – salt in effect of cadmium halides is observed on all area of isotherm. Varying of the mixed solvent composition let to receive only two adducts with mixed ligand composition in the cadmium iodide system out nine theoretically probable ones. Structure of obtained solvate was determined by X-rays and structures, were shown to be formed by ligand replacing in only cationic part. In systems with chloride and cadmium bromide adducts of polymer structure including mixed composition are formed, in which the molecules of one solvent are located on one side relative to the axis. Compositions of all structures were confirmed by IR and X-ray powder diffraction analysis also.

This work was carried out with the assistance of resource centers "Chemistry Educational Centre" and "Centre for X-ray Diffraction Studies" of the Scientific Park of SPSU.

This work was supported by RFBR projects 15-03-05139.

РОЛЬ АГРЕГАЦИИ МЕТИЛЬНЫХ ГРУПП В СТРУКТУРЕ РАСТВОРОВ *o*-ХЛОРТОЛУОЛА С ТОЛУОЛОМ: МОЛЕКУЛЯРНО- ДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

Алексеев Е.С., Богдан Т.В.

Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Москва, Россия

esalexeev@gmail.com

Результаты работ по изучению структуры ароматических жидкостей показывают существование молекулярных агломератов посредством специфических межмолекулярных взаимодействий бензольных колец и контактов заместителей при бензольном кольце (например, галоген-агрегация). Ранее нами была исследована структура жидкого *o*-хлортолуола (оХТ), в которой, наряду с контактами бензольных колец, были обнаружены специфические контакты между атомами хлора и метильной группой Cl...Me, приводящие к образованию протяженных агломератов. В кристаллической структуре толуола, помимо π - π -взаимодействия бензольных колец, существует агломерация метильных групп. Следует заметить, что значению агломерации метильных групп, в отличие от галоген-агрегации, в литературе уделялось очень мало внимания, поэтому в настоящей работе была поставлена задача изучить агрегацию Me...Me в жидком толуоле и выявить ее роль при образовании растворов с оХТ.

Методом классической молекулярной динамики было проведено моделирование растворов оХТ с толуолом при следующих концентрациях: 0.01, 0.07, 0.27, 0.38, 0.49, 0.57, 0.73, 0.89, 0.95, 0.97 м.д. оХТ. Моделирование было проведено в NPT-ансамбле при температуре 298 К и давлении 1 атм с использованием силового поля OPLS-AA. В расчетную ячейку входило от 1000 до 2700 молекул, длина молекулярно-динамических траекторий составляла 0.5 нс. Были изучены локальные структуры компонентов и растворов с помощью функций радиально-углового распределения (ФРУР), проведен анализ агломерации посредством специфических метил-метил и хлор-метил взаимодействий.

При изучении ФРУР, характеризующих взаимную ориентацию молекул, было обнаружено, что для оХТ и толуола более характерны стопочные контакты бензольных колец, но доля ортогональных контактов бензольных колец при переходе от оХТ к толуолу увеличивается. Было обнаружено, что в чистом толуоле агрегаты, образованные контактами метильных групп содержат в среднем 5 молекул, а при образовании растворов с оХТ среднее число молекул в данных агрегатах уменьшается от 5 до 1 – с одновременным

ростом гетеромолекулярных агрегатов, образованных посредством Cl...Me взаимодействий. При этом структура всех наблюдаемых агрегатов – Me...Me, Cl...Me (как гомо-, так и гетеромолекулярных) – как правило, представляет собой неразветвленные цепочечные структуры, содержащие более 60% молекул в расчетной ячейке.

Следует отметить, что полученные результаты подобны полученным нами ранее для растворов хлорбензол–oХТ [1], где наблюдалась конкуренция Cl...Cl и Cl...Me взаимодействий при встраивании молекул хлорбензола в систему контактов Cl...Me в oХТ.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант N 16-03-00931).

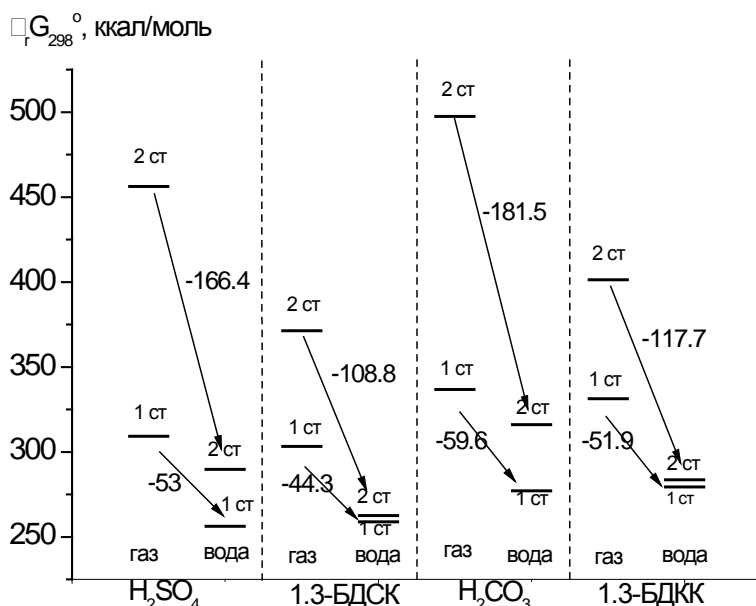
1. А.И.Абрамович, Е.С.Алексеев, Т.В.Богдан, Л.В.Ланшина. Журн. Структур. Химии, 2014, **55**, 686-694.

ВЛИЯНИЕ СРЕДЫ НА ПРОТОНОДОНОРНЫЕ СВОЙСТВА 1,3-ДИСУЛЬФО- И 1,3-ДИКАРБОНОВОЙ КИСЛОТ БЕНЗОЛА

Лапыкина Е.А., Иванов С.Н., Игнатова А.В., Федоров М.С., Гиричева Н.И.
Ивановский государственный университет, Иваново, Россия
ealapikina@yandex.ru

Ароматические дикислоты представляют практический интерес в качестве протонодоноров, перспективных для технологии протонобменных полимерных мембран и твердотельных электролитов в химических источниках тока.

Нами выполнено квантово-химическое исследование конформационных и протонодонорных свойств в газовой фазе (DFT/B3LYP/сс-pVTZ) и водной среде (PCM/DFT/B3LYP/сс-pVTZ, $\epsilon = 80.4$, пакет Gaussian 03) дикислот двух классов: молекулы 1,3-бензолдисульфоновой кислоты (1,3-БДСК) и 1,3-бензолдикарбонической кислоты (1,3-БДКК), а также молекул неорганических аналогов: серной и угольной кислот. Количество конформеров у молекул: 1,3-БДСК (6), 1,3-БДКК (9), H_2SO_4 (2), H_2CO_3 (2). Для устойчивых конформеров рассчитаны термодинамические параметры депротонирования (ккал/моль): $\Delta_r H_{298}^0 = H_{A,298}^0 - H_{AH,298}^0 + 1.48$ и $\Delta_r G_{298}^0 = G_{A,298}^0 - G_{AH,298}^0 - 6.27$.



Минимальными затратами энергии на отщепление протона как в газе, так и в воде отличается 1,3-БДСК. Сила кислот в газе убывает в порядке: 1,3-БДСК > 1,3-БДКК > H_2SO_4 > H_2CO_3 , а в жидкой фазе – в порядке: 1,3-БДСК > H_2SO_4 > 1,3-БДКК > H_2CO_3 .

Понижение величин $\Delta_r G_{298}^0$ (вследствие гидратации ионов) более значительно во второй стадии (-108.8 ÷ -181.5 ккал/моль), чем в первой (-44.3 ÷ -59.6 ккал/моль). Наиболее сильное понижение наблюдается у угольной кислоты, как по первой ($(\Delta_r G_{298}^0)_I = -59.6$ ккал/моль), так и по второй ($(\Delta_r G_{298}^0)_{II} = -181.5$ ккал/моль) ступени, а наиболее слабое – у 1,3-БДСК ($(\Delta_r G_{298}^0)_I = -44.3$ ккал/моль; $(\Delta_r G_{298}^0)_{II} = -$

108.8 ккал/моль).

Гидратация молекул ароматических кислот и их ионов, несмотря на лучшую делокализацию в бензольном кольце отрицательного заряда, приводит к меньшему понижению энергии, чем гидратация анионов неорганических кислот. Чем больше энергии требуется для депротонирования частицы (молекулы, иона) в газовой фазе, тем на большую величину снижается энергия депротонирования (диссоциации) частицы в водной среде. **Дикислоты ароматического ряда обладают более сильными протонодонорными свойствами, чем неорганические кислоты.** Причина этого лежит как в природе центрального атома кислотной группы (серы или углерода), так и в возможности ароматического остова «принимать на себя» и делокализовать избыточный отрицательный заряд образующегося аниона.

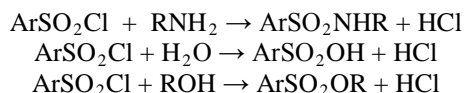
Секция 1

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ НУКЛЕОФИЛЬНОСТИ РЕАГЕНТОВ ПРИ АМИНОЛИЗЕ, ГИДРОЛИЗЕ И АЛКОГОЛИЗЕ АРИЛСУЛЬФОНИЛХЛОРИДОВ

Кильдюшова С.С., Крылов Е.Н.

ФГБОУ ВО «Ивановский государственный университет», Иваново, Россия
enk2000S@yandex.ru

Реакция аминирования арилсульфонилхлоридов ArSO_2Cl , протекающая в среде водных алифатических спиртов ROH ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$), сопровождается побочной реакцией гидролиза, однако реакция алкоголиза протекает достаточно замедленно. Квантово-химическое обоснование этого явления до сих пор не обнаружено.



Реакционная способность органических соединений может быть исследована методами квантовой химии при расчете DFT-индексов реакционной способности (ИРС). Для характеристики активности отдельных реакционных центров и описания позиционной селективности реакций введены локальные интерпретации ИРС, в частности относительная нуклеофильность ω^- . Расчёт структур молекул замещённых XPhSO_2Cl (E) и нуклеофилов (Nu) проведён комплексами ADF 2014.04 (DFT M06/6-311+G*, SMD, Хиришфельд). Относительная нуклеофильность (см. таблицу) спиртов и анилина по атомам азота и кислорода рассчитана по выражению

$$\omega^- = 0.5 * \eta(\text{Nu}) * [\mu(\text{Nu}) - \mu(\text{E})]^2 / [\eta(\text{Nu}) + \eta(\text{E})]^2$$

Здесь $\mu = 0.5 * [E(\text{HOMO}) + E(\text{LUMO})]$, $\eta = 0.5[E(\text{LUMO}) - E(\text{HOMO})]$.

Таблица

Относительная нуклеофильность анилина, спиртов и воды (ω^-) при взаимодействии с XPhSO_2Cl и электронные эффекты заместителей X

ROH	Относительно	$\omega^- \text{PhNH}_2$	$\omega^- \text{ROH}$	$\omega^- \text{H}_2\text{O}$	$\sigma(\text{para-X})$
MeOH	PhSO ₂ Cl	0.1704	0.0393	0.0633	0
	4-MeOPhSO ₂ Cl	0.1233	0.0150	0.0332	-0.27
	4-NO ₂ PhSO ₂ Cl	0.3235	0.1170	0.1497	0.78
EtOH	PhSO ₂ Cl	0.1483	0.0480	0.0792	0
	4-MeOPhSO ₂ Cl	0.1028	0.0208	0.0486	-0.27
	4-NO ₂ PhSO ₂ Cl	0.3172	0.1522	0.2071	0.78

Обнаружено, что нуклеофильность спиртов (ω^-) примерно на порядок ниже нуклеофильности анилина, что объясняет небольшую степень алкоголиза при аминировании арилсульфонилхлоридов. **Нуклеофильность воды невелика, однако превосходит таковую для спиртов, поэтому гидролиз при аминировании имеет место, а алкоголиз – в гораздо меньшей степени.** Относительная нуклеофильность метанола (аналогично - этанола) зависит от электрофильности сульфонила и электронного эффекта заместителя в сульфонила хлориде XPhSO_2Cl имеет вид: $\omega^- = (1.38 \pm 0.14) + (3.03 \pm 0.29) * \sigma(\text{X})$, $R = 0.995$, $SD = 0.23$, $N = 3$, $P = 0.062$. Вызвано это учетом взаимодействия между электрофилом и нуклеофилом при выводе соотношения для расчета ω^- .

РАВНОВЕСИЕ РАСТВОР–ТВЕРДАЯ ФАЗА В СИСТЕМАХ ХЛОРИД КОБАЛЬТА–ХЛОРИД ЭТИЛАММОНИЯ–ВОДА

Гордейчук А.С.

Институт химии СПбГУ, Санкт-Петербург, Россия
gavron_anna@mail.ru

Комплексные соли d-элементов, содержащие в качестве внешнесферных противоионов катионы алкиламмония, являются перспективными объектами для современного материаловедения: в данных солях при температурах близких к комнатным наблюдаются фазовые переходы второго рода. При этом указанные переходы могут приводить к появлению пьезо- и сегнетоэлектрических фаз. Если свойства комплексных солей, содержащих симметричные катионы тетраалкиламмония, изучены к настоящему времени достаточно широко, соли с асимметричными катионами исследованы на данный момент недостаточно. Наличие в одном ионе гидрофильного (NH) фрагмента служит предпосылкой для образования водородных связей катион – комплексный анион. В свою очередь, гидрофобный фрагмент (алкильные радикалы) может переходить в различные конформации. Оба эффекта приводят к

Секция 1

увеличению числа возможных перестроек структуры и появлению большего числа фазовых переходов. Вместе с тем, сочетание фрагментов с противоположным характером взаимодействия с водой вызовут конкуренцию между гидрофильными и гидрофобными взаимодействиями, что может привести к необычному виду фазовых диаграмм: большее число фазовых переходов в таких солях, возможно, приведет к кристаллизации различных модификаций одного и того же соединения при варьировании соотношения компонентов в растворе, что представляет интерес для дальнейшего изучения.

В задачи данной работы входило:

1. Построить диаграммы равновесия раствор – твердая фаза в системах, содержащих асимметричные катионы при температуре 25 °С;
2. Установить состав равновесных с раствором твердых фаз и границы их кристаллизации;
3. Определить количество и температуры фазовых переходов в солях, кристаллизующихся в системах $\text{CoCl}_2 - \text{NEt}_x\text{H}_{4-x}\text{Cl} - \text{H}_2\text{O}$;
4. Выявить влияние соотношения гидрофобного и гидрофильного фрагментов в катионе этиламмония на растворимость, границы кристаллизации и свойства образующихся комплексных солей.

В результате проведенной работы доказано образование конгруэнтно растворимых солей состава $(\text{NEt}_x\text{H}_{4-x})_2\text{CoCl}_4$ в системах $\text{CoCl}_2 - \text{NEt}_x\text{H}_{4-x}\text{Cl} - \text{H}_2\text{O}$. Экспериментально изучена растворимость соединений в системах $\text{NEtH}_3\text{Cl} (\text{NEt}_2\text{H}_2\text{Cl}) - \text{CoCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$, определены составы равновесных с раствором твердых фаз. Показано, что соединения $(\text{NH}_2\text{Et}_2)_2\text{CoCl}_4$ и $(\text{NHEt}_3)_2\text{CoCl}_4$ претерпевают ряд фазовых переходов при температурах в диапазоне $-20^\circ - +100^\circ \text{C}$. Определены температуры фазовых переходов для этих соединений. Установлено, что большая протяженность ветвей кристаллизации CoCl_2 , $\text{NEt}_x\text{H}_{4-x}\text{Cl}$, $(\text{NEt}_x\text{H}_{4-x})_2\text{CoCl}_4$ в выбранных системах связана с асимметричным строением катиона.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 15-03-05139). Авторы благодарят Ресурсные центры «Рентгенодифракционные методы исследования» и «Термогравиметрические и калориметрические методы исследования» Научного Парка СПбГУ за помощь в проведении исследований.

РАСЧЁТ РАВНОВЕСНОГО ФАЗОВОГО СОСТАВА СИСТЕМЫ ЖИДКОСТЬ – ТВЁРДОЕ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ EXTENDED UNIQUAC

Жилин М.А., Гришин И.С.

Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

mihailz37@yandex.ru

Для многих процессов химической промышленности взаимодействие фаз многокомпонентных систем имеет большое значение. Примером этого может служить производство минеральных удобрений, где для таких процессов как кристаллизация, экстракция, выпаривание и т.д. необходимо знать состав каждой фазы. Разработка моделей для описания подобного рода систем является актуальной задачей, так как она позволяет оптимизировать процессы производства. Используемые в настоящее время диаграммы фазового состава, полученные экспериментальным путём, начинают терять свою актуальность. Они не способны отразить процессы, проходящие при малых концентрациях, а также они достаточно громоздки и сложны при описании систем с большим количеством компонентов. Термодинамические модели дают возможность рассчитать состав и взаимодействия в водно-электролитных системах, что позволяет разработать программное обеспечение для проектирования, моделирования и оптимизации процессов. Одной из таких моделей является Ext.UNIQUAC (от англ. ext. – extended – расширенная, UNIQUAC – UNIVersal QUAsiChemical – универсальная псевдохимическая).

Ext.UNIQUAC является комбинацией классических моделей UNIQUAC и расширенного закона Дебая-Хюккеля [1]. С момента своего создания модель претерпела множество изменений, зарекомендовав себя для расчётов равновесий пар-жидкость-твёрдое и теплофизических свойств водных растворов электролитов и неэлектролитов. Используемая в работе модель была представлена Кай Томсенем (Kaj Thomsen) в 1997 году [2]. Ext.UNIQUAC состоит из трёх частей: комбинаторной ($G^{\text{ex.comb}}$) или энтропийной части, резидуальной ($G^{\text{ex.res}}$) или энтальпийной части и электростатической или части Дебая-Хюккеля ($G^{\text{ex.ext.DH}}$).

$$G^{\text{ex}} = G^{\text{ex.comb}} + G^{\text{ex.res}} + G^{\text{ex.ext.DH}}$$

ПОСЛЕ расчёта коэффициента активности считается индекса насыщения (SI)

$$SI = \frac{\sum \ln a_i^{v_i}}{\ln K}$$

где a – активность иона, K – термодинамическая константа равновесия.

Значение SI при равенстве единицы соответствует насыщению раствора.

Секция 1

Главным недостатком модели является её математическая сложность и уточнение за счёт экспериментальных данных. Но благодаря современной вычислительной технике и большому объёму данных по равновесиям различных систем, этот недостаток становится незначительным.

1. B. Sander; P. Rasmussen, Aa. Fredenslund. *Chemical Engineering Science*, 1986, **41**, 1197-1202
2. Thomsen, K., Aqueous electrolytes: model parameters and process simulation, Ph.D. Thesis, Department of Chemical Engineering, Technical University of Denmark, 1997.

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ ЭНЕРГЕТИКИ И СТРУКТУРЫ ЭФИРА 18-КРАУН-6 В НЕВОДНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

Волкова М.А., Кузьмина И.А., Погонин А.Е., Кузьмина К.И., Белова Н.В., Шарнин В.А.
Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия
oxi703@isuct.ru

В рамках теории функционала электронной плотности (DFT) в варианте B3LYP с применением базисного набора cc-pVTZ в пакете программ GAUSSIAN 03 выполнено квантово-химическое исследование строения различных конфигураций молекулы эфира 18-краун-6 (18К6) в свободном состоянии, а также в среде метанола (MeOH), этанола (EtOH), диметилсульфоксида (DMSO), диметилформамида (DMF) и ацетонитрила (AN). Изучение строения молекул в сольватированном состоянии выполнено в рамках модели самосогласованного реактивного поля РСМ. Расчеты показали, что во всех случаях наиболее устойчивой является конфигурация макроцикла симметрии C_1 .

Для наиболее устойчивой конфигурации 18К6 (C_1) проведен расчет межъядерных расстояний, размеров полости, величин валентных углов между связями, а также величин зарядов на атомах в молекуле макроцикла в свободном и сольватированном состоянии. Установлено, что перенос 18К6 из свободного состояния в среду растворителей приводит к уменьшению длин связей типа С-С и увеличению длин связей типа С-О, а также, преимущественно, к увеличению расстояния между атомами кислорода макроцикла. Замена спиртов на DMSO, DMF или AN приводит к увеличению расстояния между донорными атомами краун-кольца, что в свою очередь может оказать влияние на устойчивость координационных соединений 18К6 с ионами металлов в случае смены состава растворителя MeOH, EtOH \leftrightarrow DMSO, DMF, AN [1].

Ранее калориметрическим методом были определены энтальпии сольватации 18К6 $\Delta_{\text{solv}}H^0(18К6)$ в MeOH, EtOH, DMSO, DMF, AN, учитывающие как универсальные, так и специфические типы взаимодействий растворитель-растворенное вещество [2-4]. Для детализации межмолекулярных взаимодействий между молекулами растворителя и растворенного вещества методом квантово-химического моделирования с использованием модели самосогласованного реактивного поля, которая учитывает только универсальную составляющую сольватации, были рассчитаны $\Delta_{\text{solv}}H^0(18К6)$ в изучаемых растворителях.

Установлено, что в амфотерных растворителях энергетика сольватации 18К6 определяется, в основном, специфическими взаимодействиями между реакционными центрами краун-эфира и молекул растворителя. В апротонных растворителях вклады от универсальных и специфических взаимодействий в энтальпии сольватации макроцикла практически равнозначны.

1. М. Хираока. Краун-соединения. М.: Мир, 1986, 363 с.
2. И.А. Кузьмина, Т.Р. Усачева, В.А. Шарнин, М.А. Волкова. *Ж. физ. химии*, 2013, **87**, 1090-1092.
3. А.Н. Голиков, И.А. Кузьмина, В.А. Шарнин. *Ж. физ. химии*. 2005, **79**, 2055-2056.
4. А.Н. Голиков, И.А. Кузьмина, В.А. Шарнин. *Изв. Вузов «Химия и химическая технология»*. 2007, **50**, 38-40.

ВОДОРОДНО-СВЯЗАННЫЕ КОМПЛЕКСЫ ИЗОМЕРОВ ГИДРОКСИБЕНЗОЙНОЙ И ДИГИДРОКСИБЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТ С МЕТАНОЛОМ В СРЕДЕ СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО ФЛЮИДА

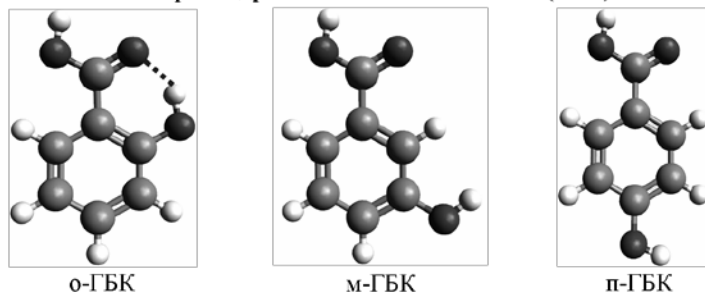
Одинцова Е.Г., Гурина Д.Л., Антипова М.Л., Петренко В.Е.
Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук, Иваново, Россия
oeg@isc-ras.ru

С использованием метода классической молекулярной динамики в программном пакете Gromacs-5.0.7 [1] проведено исследование водородносвязанных комплексов, образуемых изомерами гидроксibenзойной кислоты (орто-, мета- и пара-: о-ГБК, м-ГБК и п-ГБК) и дигидроксibenзойной кислоты (пирокатеховой,

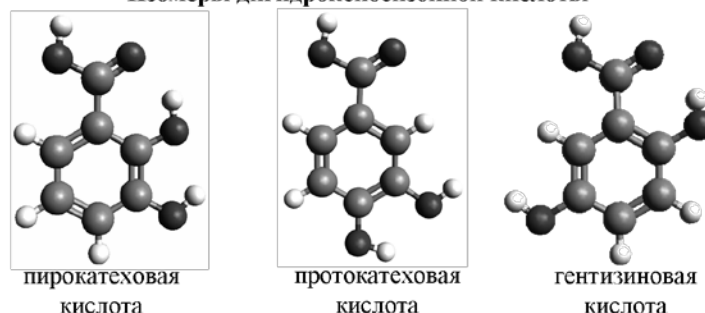
Секция 1

протокатеховой и гентизиновой: 2,3-ди-ГБК, 3,4-ди-ГБК и 2,5-ди-ГБК) с полярным соразтворителем (метанол, концентрация 0.035 мол. доли) в среде сверхкритического диоксида углерода при постоянной плотности 0.7 г/см³ и температуре 318 К.

Изомеры гидроксibenзойной кислоты (ГБК)



Изомеры дигидроксibenзойной кислоты



Получены количественные характеристики водородсвязанных комплексов растворенное вещество (РВ) - соразтворитель: вероятности образования водородных связей (ВС) через отдельные атомы РВ и времена жизни ВС, особенности структуры комплексов, связанные с молекулярным строением РВ.

Показано, что молекулы м-ГБК, п-ГБК, протокатеховой, гентизиновой, пирокатеховой кислот образуют с соразтворителем устойчивые водородсвязанные комплексы через карбоксильную и гидроксильные функциональные группы, тогда как в случае о-ГБК во взаимодействиях с соразтворителем участвует только карбоксильная группа.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (№ проекта 16-33-00126).

1. В. Hess, С. Kutzner, D. van der Spoel, E. Lindahl. J. Chem.Theory Comput, 2008, **4**, 435–447 (<http://www.gromacs.org>)

МИКРОСКОПИЧЕСКАЯ ДИНАМИКА АМОРФНОГО МЕТАЛЛИЧЕСКОГО СПЛАВА $Zr_{47}Cu_{46}Al_7$

Хуснутдинов Р.М.^{1,2}, Мокшин А.В.^{1,2}

¹Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань, Россия

²Институт теоретической физики им. Л.Д. Ландау РАН, Москва, Россия

khrm@mail.ru

Представлены результаты моделирования атомарной динамики для структурных и динамических свойств аморфного металлического сплава $Zr_{47}Cu_{46}Al_7$. На основе анализа температурных зависимостей параметра Вендта-Абрахама и параметра трансляционного порядка определена критическая температура стеклования системы $Zr_{47}Cu_{46}Al_7$, которая составила $T_c \approx 750$ К. Установлено, что в переохлажденном расплаве $Zr_{47}Cu_{46}Al_7$ наблюдаются области с локальным трансляционным и ориентационным упорядочением. Выполненный кластерный анализ подтверждает гипотезу о существовании в аморфных металлических сплавах $ZrCuAl$ квази-икосаэдральных кластеров.

С целью исследования механизмов формирования атомарных коллективных возбуждений в расплаве $Zr_{47}Cu_{46}Al_7$ были рассчитаны спектральные плотности временных корреляционных функций продольного и поперечного потоков для широкой области значений волновых чисел. Установлено, что коллективные возбуждения как для равновесного расплава при температуре $T=3000$ К, так и для аморфного металлического сплава при $T=250$ К, характеризуются двумя дисперсионными акустико-подобными ветвями продольной и поперечной поляризации. Установлено, что формирование в системе локальной квази-икосаэдральной симметрии не оказывает существенного влияния на динамику флуктуаций плотности числа частиц.

Секция 1

Крупномасштабные молекулярно-динамические расчеты были выполнены на вычислительном кластере Казанского федерального университета и суперкомпьютере Межведомственного Суперкомпьютерного Центра Российской академии наук. Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента РФ МД-5792.2016.2.

ОСОБЕННОСТИ ТРЕХЧАСТИЧНЫХ КОРРЕЛЯЦИЙ В ЖИДКОЙ И ПЕРЕОХЛАЖДЕННОЙ ВОДЕ

Галимзянов Б.Н., Мокшин А.В.

Казанский (Приволжский) федеральный университет, Институт физики, Казань, Россия
Институт теоретической физики им. Л.Д. Ландау РАН, Москва, Россия
bulatgnmail@gmail.com

Оценка трехчастичных корреляций в неупорядоченных конденсированных системах позволяет получить детальную информацию об их структурных особенностях [1, 2]. Так, например, понимание трехчастичных корреляций позволяет объяснить возникновение динамической неоднородности в жидкостях, транспортные свойства при химических реакциях, особенности формирования аморфных и квазикристаллических структур [2, 3]. Тем не менее, экспериментальная оценка трехчастичных корреляций является крайне сложной задачей. Благодаря известным траекториям движения всех атомов/молекул в каждый момент времени метод классической молекулярной динамики является более предпочтительным для оценки трехчастичных корреляций.

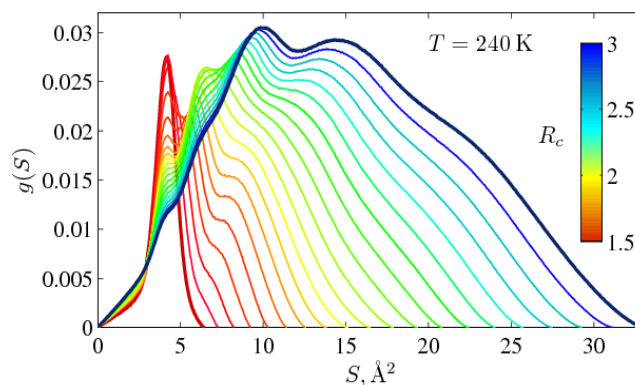


Рис. Распределение триплетов в жидкой воде

На примере моделирования молекулярной динамики жидкой и переохлажденной воды нами выполнена оценка трехчастичных корреляций. Применяется оригинальный метод трехчастичного структурного анализа, суть которого состоит в определении площади S воображаемого треугольника (триплета), где в качестве вершин выступают молекулы воды [3]. Распределение триплетов по площадям определяется при различных температурах. Рассматриваются триплеты, расположенные внутри сферической области с радиусом R_c . В качестве примера на рисунке показано распределение триплетов, полученное для воды при температуре 240 K и при различных значениях R_c . Результаты указывают на наличие выраженных трехчастичных корреляций, охватывающих пространственные масштабы, сопоставимые со второй и третьей координационными сферами. С понижением температуры жидкости наблюдается увеличение количества «стабильных» трехчастичных корреляций.

1. J.P. Hansen, I.R. McDonald. *Theory of Simple Liquids* (Academic Press, London, 2006).
2. K. Zahn, G. Maret, C. Rub, H.H. von Grunberg. *Phys. Rev. Lett*, 2003, **91**, 115502 1-4.
3. B.N. Galimzyanov, A.V. Mokshin. *Physica A*, 2017, **478**, 103-112.

СТРУКТУРА ЖИДКИХ ХЛОРБЕНЗОЛА, О-ДИХЛОРБЕНЗОЛА, О-ХЛОРТОЛУОЛА И ИХ БИНАРНЫХ РАСТВОРОВ ДРУГ С ДРУГОМ

Каргин И.Д., Абрамович А.И.

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия
karginid@gmail.com

Обнаружение нами ранее аномалий физико-химических свойств при низких концентрациях растворенного вещества в неводных растворах органических жидкостей [1], аналогичных аномалиям, наблюдаемым в водных растворах неэлектролитов, позволяет предположить, что, вероятно, мы имеем

Секция 1

дело с более общим для растворов явлением, и что аналоги гидрофобных взаимодействий существуют и в растворах органических жидкостей. Для подтверждения этой гипотезы были изучены индивидуальные органические жидкости с заместителями разной природы и бинарные растворы на их основе.

Измерены степень деполяризации и общий коэффициент молекулярного рассеяния света (МРС) в области температур 293–368 К для жидких хлорбензола (ХБ), *o*-дихлорбензола (*o*-ДХБ), *o*-хлортолуола (ХТ). При 298 К измерены и проанализированы концентрационные зависимости коэффициентов МРС для бинарных систем растворов этих жидкостей, а также измерены их показатель преломления, плотность и скорость ультразвука в них. На основе полученных экспериментальных данных рассчитаны адиабатическая сжимаемость, молярный объем, молярная рефракция и их избыточные составляющие. Проанализированы универсальные и специфические молекулярные взаимодействия в этих растворах.

С помощью классической теории МРС для чистых жидкостей был рассчитан фактор радиального распределения $(1+G_R)$ центров масс и функция угловых корреляций молекул $\Phi_K(R)$ в локальной структуре исследуемых жидкостей. Кроме того, были рассчитаны внутреннее давление (π) и изотермическая сжимаемость (β_T). Анализ температурных зависимостей указанных параметров позволил выяснить роль атомов хлора и метильной группы в структурировании изученных жидкостей.

Обнаружено, что наиболее устойчивые радиальные корреляции существуют в *o*-дихлорбензоле и *o*-хлортолуоле, менее устойчивые – в хлорбензоле. Наблюдаемая температурная зависимость $\Phi_K(R)$ для хлорбензола свидетельствует о том, что его локальная структура определяется ортогональными бензольными контактами, в то время как в локальной структуре *o*-дихлорбензола и *o*-хлортолуола преобладают S-конфигурации. Этот вывод об ориентационных корреляциях молекул исследуемых жидкостей подтверждает и анализ температурных зависимостей π и β_T .

В системах растворов ХБ–*o*-ДХБ и ХБ–*o*-ХТ обнаружены аномалии (максимум и/или минимум) на концентрационных зависимостях коэффициентов МРС и некоторых физико-химических свойств в области малых концентраций ($x < 0,05$ и $x > 0,95$) как одного, так и другого компонентов, что указывает на существенную перестройку структуры растворов при этих концентрациях. Обсуждается природа обнаруженных аномалий и анализируется структура растворов во всей области концентраций.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 16-03-00931).

1. А.И. Абрамович, Л.В. Ланшина. *Ж. физ. химии*, 2010, **84**, 1269-1276; 2008, **82**, 2062-2067; 2007, **81**, 1-7.

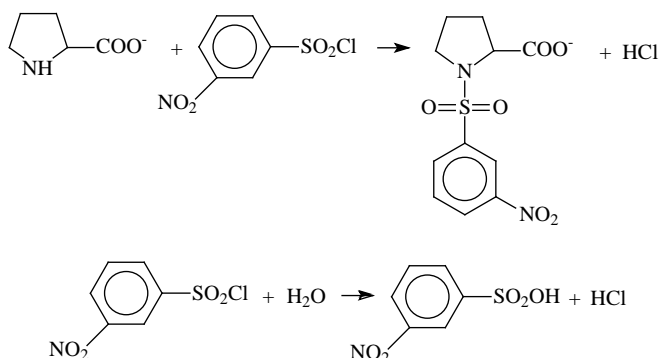
РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ПРОЛИНА В АРЕНСУЛЬФОНИЛИРОВАНИИ В ВОДНОМ 1,4-ДИОКСАНЕ

Козленко В.С., Кустова Т.П.

Ивановский государственный университет, Иваново, Россия

ykozlenko1995@mail.ru

К настоящему времени в имеющемся блоке кинетических характеристик аренсульфонилирования α -аминокислот практически отсутствуют данные по реакционной способности пролина в системе вода – 1,4-диоксан. В связи с этим нами была изучена кинетика реакции 3-нитробензолсульфонилхлорида (3-НБСХ) с *L*-пролином в водном 1,4-диоксане с содержанием воды 40.02 масс.% в политермических условиях.



Скорость взаимодействия пролина с 3-НБСХ описывается кинетическим уравнением:

$$-dc_{cx}/dt = k_{-} \alpha_{-} c c_{cx} + k_{2} c_{cx} = k_{H} c$$

где c и c_{cx} – текущие концентрации пролина и сульфонилхлорида, k_{-} – константа скорости сульфонилирования реакционноспособной анионной формы пролина ($\text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$), α_{-} – доля анионной формы пролина в растворе, k_{2} – константа скорости гидролиза 3-НБСХ (с^{-1}),

k_{H} – наблюдаемая константа скорости реакции первого порядка, определяемая в кинетическом эксперименте.

Секция 1

Для нахождения одной константы скорости реакции выполнялась серия из 10-15 кинетических опытов. Поскольку α -аминокислоты в ацилировании обладают высокой реакционной способностью не представлялось возможным выполнить исследование в широком температурном диапазоне, поэтому он был ограничен интервалом $T = 298 \div 303$ К. По угловому коэффициенту зависимости наблюдаемой константы скорости реакции от концентрации раствора пролина были рассчитаны константы скорости ацилирования пролина. При температурах 298, 300.5 и 303 К величины константы скорости составляют 52.1 , 55.1 и $57 \cdot 10^3$ (л·моль⁻¹·с⁻¹) соответственно. На основе температурной зависимости константы скорости сульфонилирования пролина определены активационные параметры реакции: $E_{акт} = (10 \pm 2)$ кДж·моль⁻¹; $\Delta S_{298}^\ddagger = -(220 \pm 7)$ Дж·моль⁻¹·К⁻¹. В ходе наших исследований было установлено, что пролин демонстрирует самую высокую реакционную способность в аренсульфонилировании по сравнению с ранее изученными α -аминокислотами.

ГЕОМЕТРИЧЕСКОЕ И ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ СМЕШАННО-ЗАМЕЩЕННЫХ ФТАЛОЦИАНИНОВ

Солдатова К.М., Гиричева Н.И., Смирнова А.И., Усольцева Н.В.
Ивановский государственный университет, Иваново, Россия
parrabola@mail.ru

Производные фталоцианина являются весьма перспективными соединениями для применения в фотовольтаике, поскольку для них возможна тонкая настройка физических и физико-химических свойств при вариации природы металла-комплексообразователя и заместителей.

Данная работа посвящена расчету и анализу зависимостей энергии граничных орбиталей и их разницы ΔE (которая характеризует ширину запрещенной зоны полупроводника) фталоцианина **1** от природы заместителей и металла-комплексообразователя. В качестве объектов исследования выбраны симметрично замещенный в непериферических положениях бензольных колец октаметилоксифталоцианин **2**, несимметрично замещенные фталоцианины **3** с 2-мя или 4-мя атомами хлора и смешанно-замещенные фталоцианины **4** АЗВ-типа и их комплексы с медью и цинком.

Квантово-химические расчеты для **1–4** выполнены методом теории функционала плотности (DFT) с использованием гибридного функционала B3LYP/6-311++G**. Для всех молекул проведена полная геометрическая оптимизация. Для выяснения деталей электронного строения применяли анализ в терминах натуральных орбиталей (NBO).

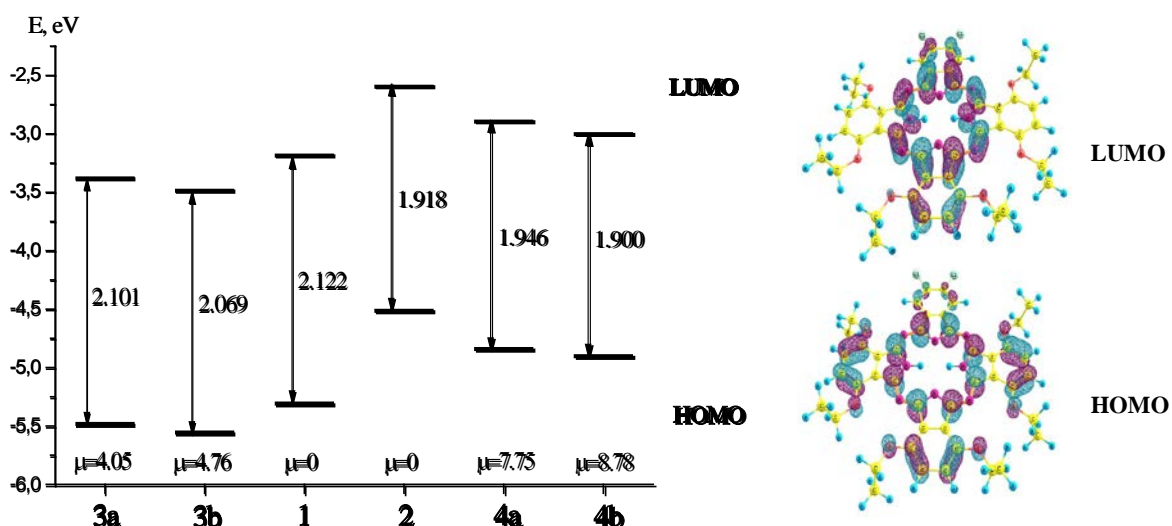


Рис. Энергии граничных орбиталей для безметалльных фталоцианинов с заместителями разной природы

Установлено, что удлинение углеводородной цепи алкоксильных заместителей ($n > 3$) практически не влияет на энергии граничных орбиталей и величину ΔE , что определяется составом (видом) граничных орбиталей. Выявлено, что введение в полость макроцикла металла-комплексообразователя так же не влияет на энергии граничных орбиталей и не искажает плоское строение макроцикла, поскольку размер иона металла, как цинка, так и меди, соответствует размеру полости макроцикла.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ (грант № 16.1037.2017/4.6).

ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В РАСТВОРАХ МАКРОМОЛЕКУЛ, ВЫЗВАННЫЕ МНОГОЧАСТИЧНЫМИ ДИПОЛЬНЫМИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯМИ

Каликин Н.Н.¹, Будков Ю.А.^{2,3}, Колесников А.Л.⁴

¹Ивановский государственный университет, Иваново, Россия

²Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики», Москва, Россия

³Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН

⁴Лейпцигский университет, Лейпциг, Германия

nikolaikalikin@gmail.com

Мы сформулировали аналитическую статистико-термодинамическую модель гибкой полимерной цепи в хорошем растворителе с постоянными свободно ориентированными диполями, закрепленными на ее мономерных звеньях [1]. При построении теории учитывались эффекты дипольных взаимодействий на многочастичном уровне в рамках приближения случайных фаз и эффект диэлектрической неоднородности вблизи остова полимера по отношению к объемной фазе растворителя. Мы показали, что в режиме хорошего растворителя достаточно сильные электростатические дипольные корреляции приводят к коллапсу полимерного клубка. Дипольные взаимодействия мономеров можно считать парными только когда цепь находится в конформации клубка. Для состояния глобулы дипольные взаимодействия нужно учитывать на многочастичном уровне.

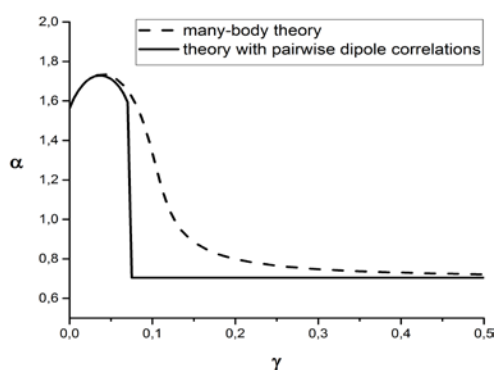


Рис. Зависимости параметра набухания от параметра связи, полученные в рамках данной теории и теории с парными дипольными взаимодействиями мономеров.

В случае, когда диэлектрическая проницаемость растворителя превосходит диэлектрическую проницаемость полимера, эффект диэлектрической неоднородности конкурирует с дипольным притяжением, что ведет к расширению клубка. В обратном случае, когда диэлектрическая проницаемость полимера превосходит диэлектрическую проницаемость растворителя, и диэлектрическая неоднородность, и дипольные притяжения приводят к коллапсу клубка. Мы обнаружили, что учет дипольных корреляций на многочастичном уровне сглаживает фазовый переход полимерной цепи. Интересно, что значение параметра связи, соответствующего коллапсу полимерной цепи, очень чувствительно к величине разности диэлектрических проницаемостей полимерного материала и растворителя.

1. Yu.A. Budkov, N.N. Kalikin and A.L. Kolesnikov, *Eur. Phys. J. E*, 2017, **40**, 47.

HYDRATION OF THE CARBOXYLATE GROUP IN ANTI-INFLAMMATORY DRUGS. ATR-IR AND COMPUTATIONAL STUDIES OF AQUEOUS SOLUTION OF SODIUM DICLOFENAC

Levina E.O.¹, Penkov N.V.², Rodionova N.N.³, Tarasov S.A.³, Barykina D.V.³, Vener M.V.⁴

¹Moscow Institute of Physics and Technology, Dolgoprudny, Russia

²Institute of Cell Biophysics of Russian Academy of Sciences, Pushchino, Russia

³Materia Medica Ltd., Moscow, Russia

⁴Mendeleev University of Chemical Technology, Moscow, Russia

mikhail.vener@gmail.com

Diclofenac (Voltaren®) has a significant, multi-faceted role in medicine, pharmacy, and biochemistry. Its physical properties and impact on biomolecular structures still attract essential scientific interest. However, its interaction with water has not been described yet at the molecular level. In the present study, we shed light on the interaction of the carboxylate group ($-\text{CO}_2^-$) with steric hindrance (the presence of the intramolecular $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$ bond and the existence of the chlorine atom in vicinity of the $-\text{CO}_2^-$ group) with water. Aqueous solution of sodium diclofenac is investigated using ATR-IR and computational approaches, i.e. classical molecular dynamics (MD) simulations and density functional theory (DFT). Our coupled classical MD simulations, DFT calculations, and ATR-IR spectroscopy results indicated that the $-\text{CO}_2^-$ group of the diclofenac anion undergoes strong specific interactions with the water molecules. The combined experimental and theoretical techniques provide significant insights the spectroscopic manifestation these interactions and the structure of the first

hydration shell of the $-\text{CO}_2^-$ group. Moreover, the developed methodology for the theoretical analysis of the ATR-IR spectrum could serve as a template for future IR/Raman studies of the strong interaction of the $-\text{CO}_2^-$ group with steric hindrance of bioactive molecules with the water molecules in dilute aqueous solutions.

HEME VS. SIROHEME MODELS OF THE SULFITE REDUCTASE ACTIVE SITE

Adrian Brânzanic¹, Ulf Ryde², Radu Silaghi-Dumitrescu¹

¹ Department of Chemistry, Babeş-Bolyai University, str. Arany Janos 11., Cluj-Napoca, Romania

² Department of Theoretical Chemistry, Lund University, Lund, Sweden

Theoretical investigations are carried out on bioinorganic models derived from the active site of sulfite reductase in which differences in terms of energetics, bonding, spin coupling and electron transfer are emphasized between the biologically occurring siroheme- $[\text{Fe}_4\text{S}_4]$ system and the fictive heme- $[\text{Fe}_4\text{S}_4]$ system in order to give more insights on nature's preferences for the former system over the latter.

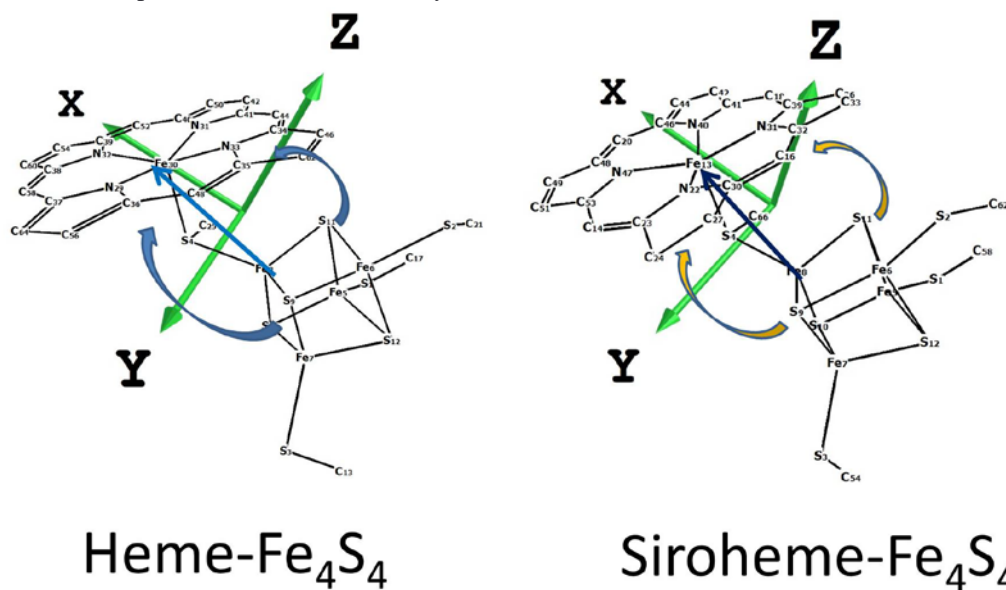


Fig.1. Possible electron route transfers from cubane to heme/siroheme.

The intensity of colours emphasize the increase of electron tunneling transmission through the cysteinic sulfur route and its decrease over the other possible routes when siroheme is connected to the cluster instead of heme.

ВЛИЯНИЕ РАСТВОРИТЕЛЯ НА ВЕЛИЧИНЫ ХИМИЧЕСКИХ СДВИГОВ ПРИ УСТАНОВЛЕНИИ ХИМИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ АЛКОЛОИДОВ НА ПРИМЕРЕ СТРИХНИНА

Белов К.В.¹, Ходов И.А.^{2,3}

¹ Ивановский государственный университет, биолого-химический факультет, г. Иваново, Россия

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

³ Казанский (Приволжский) федеральный университет, г. Казань, Россия

iakh@isc-ras.ru

Так как большинство алкалоидов являются биологически активными веществами, используемыми во многих сферах человеческой жизни (медицина, фармацевтика, и т.д.), установление их пространственной структуры, является актуальной задачей современной химии. Среди всех алкалоидов наиболее сложной и интересной структурой обладает молекула стрихнина, в связи с этим она была выбрана в качестве объекта исследования.

Для достижения данной цели, были использованы современные методы 1D и 2D ЯМР спектроскопии. В частности были применены гомо- (TOCSY) и гетероядерные (HMBC, HSQC) виды спектроскопии. Данная методика позволила однозначно произвести отнесение сигналов в спектрах ¹H и ¹³C с химической структурой стрихнина в разных органических растворителях, как полярных, так и не

Секция 1

полярных. Таким образом, были получены величины химических сдвигов ЯМР ^1H и ^{13}C для стрихнина в ДМСО, хлороформе и бензоле. Анализ данных, позволил установить влияние растворителя на величину химического сдвига и определить причины его обуславливающие.

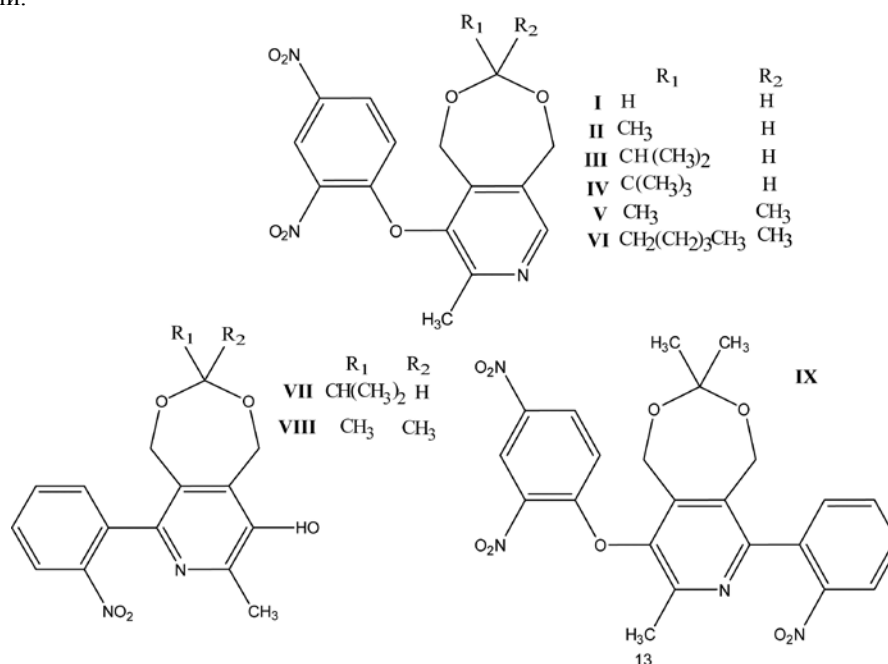
Работа выполнена за счет средств субсидии, выделенной в рамках государственной поддержки Казанского (Приволжского) федерального университета в целях повышения его конкурентоспособности среди ведущих мировых научно-образовательных центров, а также при финансовой поддержке фондов РФФИ (проекты № 16-03-00640 и 16-53-150007) и гранта президента РФ по поддержке молодых ученых (МК-9048.2016.3).

ИССЛЕДОВАНИЕ КОНФОРМАЦИОННОЙ СТРУКТУРЫ НОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ПИРИДОКСИНА МЕТОДАМИ ЯМР СПЕКТРОСКОПИИ

Рахматуллин И.З., Галиуллина Л.Ф., Гарипов М.Р., Стрельник А.Д., Штырлин Ю.Г., Клочков В.В.
Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань
IZRahmatullin@kpfu.ru

На сегодняшний день техника ядерного магнитного резонанса (ЯМР) является одним из самых мощных инструментов в области конформационного анализа, изучающего стереодинамические процессы. В этом смысле, семичленные гетероциклы являются интересными объектами для ЯМР исследований благодаря широкому диапазону различных структурных видов этих молекул. Кислородсодержащие гетероциклические соединения входят в состав большого числа сложных молекул, представляющих практически полезный интерес для различных отраслей науки, техники и медицины в качестве лазерных преобразователей, новых лекарственных препаратов, биологически активных соединений, высокоэффективных материалов.

Ранее проведенные исследования выявили некоторые корреляции между стерической структурой и реакционной способностью подобных соединений [1]. Проведены исследования внутримолекулярных конформационных процессов, происходящих при комнатной температуре в девяти вновь синтезированных производных пиридоксина (**I-IX**) в растворе, методом динамической ЯМР спектроскопии.



Для всех рассматриваемых соединений методом анализа полной формы линии сигналов спектра ЯМР ^1H в растворе при разных температурах (183-323 К) были определены основные конформационные процессы (вращения вокруг С-О и С-С связей, кресло-твист и твист-твист взаимопревращения семичленного цикла) и оценены их энергии активации.

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.

1. A.S. Petukhov, A.D. Strel'nik, V.Yu. Fedorenko, I.A. Litvinov, O.A. Lodochnikova, Yu.G. Shtyrlin, E.N. Klimovitskii, *Russian journal of general chemistry*, 2007, **77**(8), 1416-1421.

**ОКСОНИЕВЫЙ МЕХАНИЗМ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ:
ПРОЯВЛЕНИЯ В ИК-СПЕКТРЕ**

Гринвальд И.И., Калагаев И.Ю., Петухов А.Н., Воротынцев И.В., Спирин И.А.,
Грушевская А.И., Капустин Р.В.
*Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева,
Нижний Новгород, Россия
grinwald@mts-nn.ru*

Структура и механизм образования гидратов органических соединений представляет интерес при рассмотрении проблем во многих областях химии и химической технологии - от теоретических аспектов реакционной способности различных классов органических и неорганических соединений до молекулярного транспорта активных компонентов в биологически активных системах. При этом до конца не выяснена степень участия и роль ионов оксониевого типа в нековалентном связывании взаимодействующих элементов.

В настоящей работе методом ИК-спектроскопии были исследованы водные комплексы некоторых органических молекул, а именно, фурана, тиофена, бензола, бромформа и хлористого метилена. Спектры регистрировались для твердых пленок при температурах $T=100-130\text{K}$ и матриц KBr при комнатной температуре.

Для всех ароматических систем в спектрах смесей были обнаружены новые полосы, реагирующие на изотопозамещение ($\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$) в соответствии с теоретическим прогнозом. Данные полосы становятся интенсивнее при увеличении концентрации воды в смеси. Можно предположить, что подобное связывание в обоих случаях возникает за счет взаимодействия неподеленной электронной пары гетероатома и π -плотности ароматического кольца с электроноакцепторными центрами кластера воды. Появление новых полос для этих систем в среднечастотной области спектра указывает на взаимодействие ароматической системы с более сильным акцептором, чем поляризованный атом водорода молекулы воды. Можно предположить, что таким акцепторным центром является оксониевый ион, образующийся в кластере воды.

В отличие от ароматических систем, в комплексах галогензамещенных метана новые полосы появляются в области $3400-3200\text{ см}^{-1}$. При этом, они смещены в более высокочастотную область по сравнению с колебаниями СН в галогенидах метана. Поскольку в интермедиате эти колебания смешиваются по форме с валентными ОН колебаниями молекулы воды, они должны иметь «голубой» сдвиг. Можно предположить, что наблюдаемые полосы относятся к валентным СН колебаниям галогенида, связанного в комплексе с водой. Это отнесение подтверждает и тот факт, что в смеси с тяжелой водой полосы смещаются, однако, меньше, чем предсказывает изотопическое правило для этих соединений. В данном случае образование комплексов может происходить за счет взаимодействия неподеленной пары кислорода молекулы воды и атома водорода галогенида метана.

Кватовохимические расчеты в рамках теории функционала плотности подтверждают выводы, сделанные на основании ИК-спектральных данных. Показано, что механизм образования комплексов зависит от природы органического соединения. В то время как гетероциклы донируют электронную плотность в интермедиате на атом водорода оксониевого катиона в кластере воды, галогениды метана образуют комплексы за счет водородной связи между водородом органического соединения и атомом кислорода молекул воды.

Работа поддержана грантом РФФИ №14-08-00898-а.

ПРОЦЕССЫ В ЖИДКОФАЗНОЙ СИСТЕМЕ СМЕСИ ЛЕЦИТИНА С ВОДОЙ

Зайцев В.В.¹, Ручьева О.А.²

¹*Московский гуманитарно экономический университет,*

²*Костромской сельскохозяйственный институт*

E-mail: mosconfere@rambler.ru

Плоский капилляр с молекулярной системой лецитина в воде обладает свойствами ячейки с лиотропным жидким кристаллом. Такими же свойствами обладает и плоский капилляр с плазмой крови. В зависимости от степени разрушения молекул лецитина в поле зрения поляризационного микроскопа образуются так называемые текстуры. Было показано, что обработка альфа - и гамма - излучениями позволяет получить в поле зрения поляризационного микроскопа текстуры, свидетельствующие о разрушении фосфолипидов по механизму свободно радикального перекисного окисления липидов. Регистрируются и мишенные эффекты. В работе обосновывается возможность определения значений Керма (Гр в системе СИ) альфа излучения, вводимой в систему смесей с биологическими молекулами,

Секция 1

что в свою очередь позволяет связать значения вводимой в молекулярную систему дозы с эффектами изменения в самоорганизации.

В качестве модели введения энергии альфа-излучателей в биологическую модель смеси лецитина (5 %) с водой было принято обычное уравнение для поглощённой дозы:

$$D = \frac{\text{ЭРОА}_{(Rn+Tn)} \times T \times V \times 10^{-3} \times 6 \times 10^6 \times 1,6 \times 10^{-19}}{m}, \text{ где:}$$

K – поглощенная доза, Гр; $\text{ЭРОА}_{(Rn+Tn)}$ – эквивалентная равновесная объемная активность радона и торона в воздухе, $\text{Бк} \times \text{м}^3$; T – время барботации, сек; V – объем радон содержащей смеси, пропускаемый за время T , л; 6×10^6 – энергия излучения альфа-частиц, эВ; m – масса пробы смеси лецитина, кг; $1,6 \times 10^{-19}$ – коэффициент, учитывающий систему единиц.

В исследованиях использованы установки и методы: фотометрии для регистрации продукта СПОЛ – малонового диальдегида; источник излучения цезий-137 с активностью до 0,014 Кюри и дозой облучения до 2 МГрей в день, установка Gammacell -220 (Англия) с кобальтом - 60 и мощностью дозы один Грей в минуту; оригинальная установка барботации газа с контролируемым и измеряемым ЭРОА радона и торона; а также спектральная, биофизическая аппаратура кардиологи. Работа оригинальной экспериментальной установки позволяла регулировать и точно определять объём V проходящей радон содержащей смеси за время T , и изменяя T , m и V , регулировать вводимую дозу K в соответствии с математической моделью.

Согласно теории точечной теплоты, радиация вызывает нагревание отдельных точек до очень высокой температуры, что и ведет, в конечном счете, к биологическому поражению. Несмотря на то, что теория точечной теплоты была отвергнута, от нее остался «принцип попадания». В настоящих исследованиях изменение дозы альфа - излучения и экранирование гамма - излучения показало, что «принцип попадания», эффект мишеных эффектов развивается за 1-2 часа, а СПОЛ за 24-26 часов.

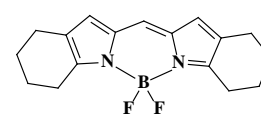
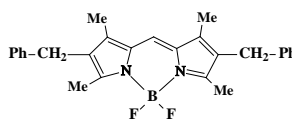
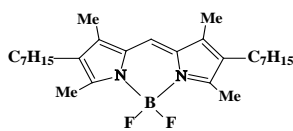
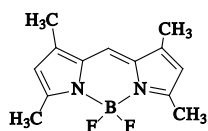
ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ β -ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ И СРЕДЫ НА СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ДИПИРРОМЕТЕНАТОВ БОРА(III)

Критская А.Ю., Березин М.Б., Антина Е.В.

Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук, Иваново, Россия
E-mail: AYNikonova@mail.ru

Среди многообразия известных к настоящему времени люминофоров особый интерес вызывают комплексы дипиррометенов, особенно бор(III)дипиррометенаты. Преимущества этих люминофоров – возможности варьирования в широком диапазоне и подстраивания под конкретные практические задачи спектрально-люминесцентных свойств за счет структурных и сольватационных факторов. За последние 15 лет были достигнуты значительные успехи в области синтеза большого числа разнообразных структурно родственных бор(III)дипиррометенатов. Подробное исследование и сравнительный анализ их спектрально-люминесцентных и других физико-химических свойств является актуальной задачей сегодняшнего дня.

В докладе представлены результаты исследования влияния природы β -пиррольных заместителей на спектрально-люминесцентные, генерационные и фотохимические характеристики дипиррометенатов бора(III) (соединения **1–4**) в органических растворителях различной полярности, электроно- и протондонорной способности. Соединения **2–4** получены впервые по авторским методикам.



Комплексы **1–4** имеют типичный для красителей BODIPY класса вид электронных спектров поглощения с высоко интенсивной $S_0 \rightarrow S_1$ длинноволновой полосой в области 503-548 нм ($\lg \epsilon = 4.82-4.98$) и низкоинтенсивной $S_0 \rightarrow S_2$ полосой в коротковолновом диапазоне 362-368 нм ($\lg \epsilon = 3.71-4.02$). Соединения **1–4** интенсивно флуоресцируют с $\lambda_{\text{макс}}^{\text{фл}} = 512-559$ нм, спектры испускания зеркально отражают спектры поглощения со Стоксовым сдвигом от 5 до 12 нм.

Введение в β -положения алкильных цепочек различной протяженности $-\text{CH}_3$, $-\text{C}_7\text{H}_{15}$, ароматического бензильного $-\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$ заместителей и конденсация циклогексана по α, β -пиррольным позициям дипиррометенового остова вызывают существенный (23-25 нм и 40-42 нм соответственно) батохромный

Секция 1

сдвиг интенсивных полос в спектрах поглощения и испускания по сравнению с незамещенным 4,4'-аналогом **1**. Квантовый выход флуоресценции комплексов **1–4** изменяется в диапазоне 66–100% без корреляции с характеристиками полярности, протон- и электронодонорных свойств растворителей (гексан, циклогексан, бензол, толуол, хлороформ, этанол, пропанол, ДМФА) По результатам совместных исследований с учеными Национального Исследовательского Томского государственного университета показано, что **BODIPY 2–4** являются потенциальными лазерно-активными средами, генерирующими излучение в области 540 - 690 нм при возбуждении второй (532 нм) гармоникой Nd:YAG-лазера.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 16-33-00611 мол_а.

ЭЛЕКТРОННАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОМПОНЕНТОВ ПИГМЕНТНОГО КОМПЛЕКСА РАПСОВОГО МАСЛА

Кириллов В.С., Разговоров П.Б., Нагорнов Р.С., Строганова Ю.И.

Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

vladimir13kirillov@yandex.ru

По соотношению биологически активных ингредиентов, особенно жирных кислот, рапсовое масло является весьма специфическим объектом; оно положительно влияет на работу головного мозга и сосудистой системы, препятствует образованию тромбов. В работе использовали рапсовое масло (входит в группу систем, подобных оливковому), содержащее 10% полиненасыщенной линоленовой (Омега-3), около 20% линолевой (Омега-6) и $\approx 70\%$ других кислот – в основном, олеиновой и гадолеиновой (ООО «Ручейки», Владимирская обл., ТУ 1941-001-75649155-2016). Особенностью его состава является отсутствие соединений эруковой кислоты, а примесными ингредиентами выступают каротиноиды, фитостеролы и воски. Цель исследования заключалась в привлечении методов спектроскопии в УФ- и видимой области для определения каротиноидов в рафинированном масле, получаемом в результате контакта с белой (каолиновой) глиной «Анапской» (ООО «Фитокосметик», Москва, ТУ 9158-003-59830731-05).

Известно [1-3], что каолины – как в природном [1, 2], так и активированном состоянии [3] – представляют большой интерес в сфере очистки сточных вод и маслосодержащих сред. Анализ образцов

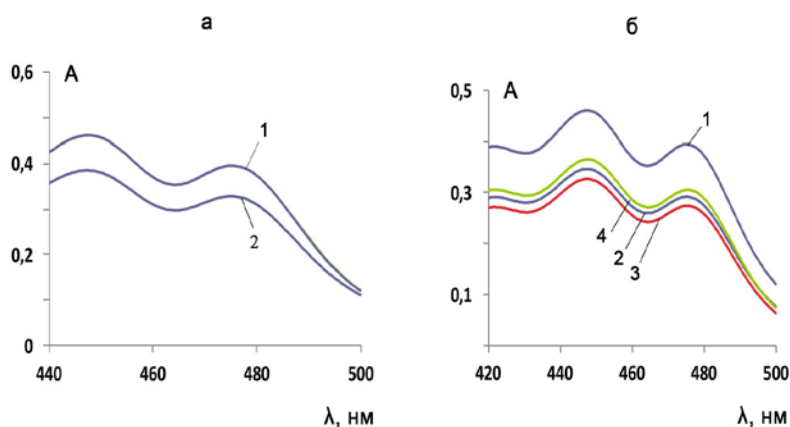


Рис. 1. Спектры поглощения для образцов исходного рапсового масла (1), а также масла после 1 (2), 3 (3) и 5 (4) ч контакта с каолиновой глиной при концентрации 1 (а) и 5 масс.% (б) сорбента

лютеоксантины и флавоксантины (пик при 447–452 нм), а также собственно каротины (аналог провитамина А, пик в области 465–475 нм). Что касается хлорофиллов в рапсовом масле, спектральные методы позволили обнаружить их при вблизи 649 и 665 нм в количестве 0,9 мг/ 100 г масла. В абсолютных величинах весомый результат их извлечения достигнут при использовании 5 масс.% белой глины и продолжительности перемешивания фаз 5 ч.

1. В.Н. Тыртыгин, А.А. Денисовец, Н.А. Собгайда, И.Г. Шайхиев. *Вестник Казанского технол. ун-та*, 2016, **19**, 6, 67-70.
2. П.Б. Разговоров, С.В. Ситанов, В.Ю. Прокофьев, К.В. Смирнов. *Химия растительного сырья*, 2007, **4**, 111-116.
3. В.Ю. Прокофьев, П.Б. Разговоров, К.В. Смирнов, А.П. Ильин, Е.А. Шушкина. *Изв. вузов. Сер.: Химия и хим. технология*, 2007, **50**, 6, 56-59.

ИССЛЕДОВАНИЯ ЗНАЧИМЫХ В МЕДИЦИНЕ ПОЛИПЕПТИДОВ МЕТОДОМ
СПЕКТРОСКОПИИ ЯМР

Ефимов С.В., Згадзай Ю.О., Михеева О.Г., Сливка А.В., Клочков В.В.
Институт физики, Казанский федеральный университет, Казань, ул. Кремлёвская, д. 18, 420008
Sergej.Efimov@kpfu.ru

Изучение структуры биополимеров на молекулярном уровне в физических условиях, соответствующим условиям в живом организме, важно для установления общей связи структуры и функции биомолекул и для разработки практических путей достижения новых требуемых функций. Наличие ионов металлов, взаимодействие с мембранами может модифицировать структурные свойства пептидов, и, как следствие, их физиологические свойства.

Методом ЯМР изучено строение молекулы бычьего инсулина в водной среде (pH = 2,86). Установлено, что элементы вторичной структуры затрагивают участки с аминокислотными остатками 3–7 и 12–18 а цепи А и 8–18 в цепи В; данный вывод сделан на основе анализа спектров NOESY и химических сдвигов ядер Са и На. Оценка времени корреляции показала, что оно падает с уменьшением концентрации от 2,9 нс при концентрации белка 1,1 мМ до 1,2–1,3 нс при 0,28 мМ.

Кроме того, измерение коэффициента самодиффузии методом DOSY даёт значение $9,8 \cdot 10^{-11}$ м²/с; в тех же условиях для молекулы стандарта шкалы ЯМР (DSS) измерено значение $4,47 \cdot 10^{-10}$ м²/с. Оценки размера молекулы по приведённым числам дают значения, сильно завышенные по сравнению с размером, ожидаемым по результатам молекулярного моделирования. Это можно интерпретировать как присутствие в растворе олигомерных форм инсулина в обмене с мономерами [1].

Получены двумерные и трёхмерные спектры человеческого инсулина в аналогичных условиях; химические сдвиги атомов основной цепи несут качественную информацию о пространственной структуре молекулы.

Возможности спектроскопии ЯМР в изучении медленного конформационного обмена демонстрируются на примере циклоспорина А [2]. Также рассмотрено взаимодействие циклоспорина в ДМСО и метаноле с ионами Co²⁺, Zn²⁺, Mg²⁺, Gd³⁺. Ионы кобальта и гадолиния не оказывают существенного влияния на конформационное равновесие, которое было бы заметно по сдвигу или перераспределению интенсивности сигналов NH протонов. Добавка цинка вызывает смещение одного из NH сигналов, увеличивающееся по мере роста концентрации ионов.

1. S.V. Efimov, Yu.O. Zgadzay, N.B. Tarasova, V.V. Klochkov. *J. Mol. Struct.*, 2017, under review.
2. S.V. Efimov, Yu.O. Zgadzay, V.V. Klochkov. *Appl. Magn. Reson.*, 2014, **45**, 1225-1235.

NEAR INFRARED SPECTROSCOPY AND CHEMOMETRIC TOOLS FOR WATER STATE
CLASSIFICATION IN THE MCl-N^{x+}Cl_x-H₂O (M, N = Li⁺, Cs⁺, Mg²⁺)

Barauskaite V.E., Pestova O.N., Kudrev A.G.
Institute of Chemistry, SPbSU, Saint-Petersburg Russia
valeriiebar@gmail.com

Multicomponent aqueous electrolyte solutions are characterized by wide diversity of physical-chemical properties, the study of formation mechanisms and conditions of joint compounds in these systems is a crucial task. Variety of properties of such systems include hygroscopicity, high solubility and heat capacity, low freezing temperatures, and formation of joint compounds. Owing to these properties aqueous solutions are used in refrigerating engineering.

The study of the hydration process of electrolytes in water has been a great interest over decades, yet the organization of the molecules in the solution has not been completely determined. Water-salts systems have been studied by different methods, including thermodynamic measurements, x-ray diffraction, neutron scattering, different types of spectroscopy. A lot of attempts have been made to create a comprehensive model of these systems on the basis of the experimental works. One of the wide spread models is based on the Samoilov's studies and deals with terms structure-making (kosmotrope) and structure-breaking (chaotrope) influence of ions on the water molecules. This model works well in the range diluted solutions, but in the concentrated solutions there is no pure water structure and the microstructure and dynamical characteristics must be explained on the basis of different conception. According to the phenomenological model¹ of the concentrated electrolyte solutions in the post-eutectic concentration region there is a correlation between the solid phase, crystallizing from the solution under the low temperatures, and the dominating structure in the liquid phase. These dominating structures can include water molecules, thus and so the studies of the multicomponent water-salt systems in the

large concentration range with help of the above mentioned model would give the information about the state of the water molecules in the solution.

The systems under study are multicomponent water-salt systems, LiCl-CsCl-H₂O with structure-making Li⁺-ion and structure-breaking Cs⁺ ion, LiCl-MgCl₂-H₂O (structure-making Li⁺ and Mg²⁺-ions), MgCl₂-Cs-Cl-H₂O (structure-making Mg²⁺-ion, structure-breaking Cs⁺ ion), were investigated by different methods. With help of near-infrared (NIR) spectroscopy in the region of 7500-5500 cm⁻¹ the absorption intensity of the OH stretch band overtone has been observed in wide concentration ranges. The obtained spectra were compared with the ones of the binary solutions, and the influence of each ion has been determined. The spectra were treated with chemometric methods: Principal Component Analysis (PCA) and Multivariate Curve Resolution – Alternating Least Squares (MCR-ALS)². The number of the main components is determined for each system, and the concentration profiles are calculated. The main components are interpreted according to the phenomenological model, and the influence of the structure-making and structure-breaking ions on the state of the water molecules of the solution has been supposed.

1. A. Efimov, M. Khripun, L. Myund, O. Pestova. *Int. J. Nanotechnol.*, 2016, **13(1-3)**, 93.
2. T.N. Drebuschak Introduction to chemometrics, Novosibirsk, 2013

МОНИТОРИНГ ОКОЛОСУТОЧНОЙ ДИНАМИКИ СОСТАВА СЛЮНЫ ПО ДАННЫМ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ

Бельская Л.В.^{1,2}, Сарф Е.А.²

¹Омский государственный технический университет, Омск, Россия

²ООО «ХимСервис», Москва, Россия

Ludab2005@mail.ru

Высокую скорость изменения состава слюны можно использовать для мониторинга различных биоритмов (сезонных, околосуточных, циркадианных и т.д.), что особенно важно при изучении физиологических особенностей организма человека. Цель исследования – выявление особенностей околосуточной динамики состава слюны с использованием метода ИК-спектроскопии. *Материалы и методы.* В исследовании принимали участие 40 здоровых добровольцев (20 мужчин, 20 женщин, возраст 23,1±0,9 лет). Пробы слюны собирали в течение суток каждые 3 часа (в 3, 6, 9, 12, 15, 18, 21, 24 часа) в течение 10 минут, после чего центрифугировали при 7000 об/мин. Во всех образцах определяли рН, концентрацию ионов кальция, калия, натрия и неорганического фосфора, рассчитывали коэффициенты Са/Р и На/К, а также регистрировали ИК-спектры поглощения слюны на подложке из ZnSe. *Результаты и обсуждение.* На первом этапе полученные ИК-спектры были сопоставлены по интенсивности спектральных полос, соответствующих основным группам макромолекул, что позволило объединить образцы в 2 группы, собранные в дневное и ночное время. Для каждой группы рассчитаны медианы и интерквартильный размах определяемых параметров (табл.).

Показатель	24:00-06:00	09:00-21:00	p-value	
рН	6,52 [6,49; 6,62]	7,00 [7,00; 7,01]	0,0245	
Общий белок, мг/л	0,86 [0,78; 1,21]	0,35 [0,31; 0,41]	0,0526	
Скорость саливации, мл/мин	0,74 [0,45; 0,77]	1,10 [1,04; 1,25]	0,0213	
Са/Р	0,311 [0,254; 0,416]	0,267 [0,217; 0,351]	0,6547	
На/К	1,059 [0,840; 1,309]	0,622 [0,531; 0,634]	0,0271	
Интенсивность, %	1075 см ⁻¹	25,5 [13,8; 42,3]	63,1 [61,5; 68,1]	0,0154
	1243 см ⁻¹	3,9 [2,6; 5,3]	3,0 [1,6; 3,5]	0,1797
	1403 см ⁻¹	17,5 [14,7; 40,2]	24,2 [14,5; 33,2]	0,6547
	1547 см ⁻¹	27,2 [23,9; 29,0]	47,6 [32,0; 50,9]	0,0253
	1648 см ⁻¹	60,6 [15,0; 65,1]	51,3 [32,6; 59,9]	0,4561
	2060 см ⁻¹	6,9 [6,1; 7,9]	6,2 [4,4; 6,3]	0,2967
	2963 см ⁻¹	2,6 [2,2; 2,6]	1,2 [0,6; 1,6]	0,0339
	3287 см ⁻¹	19,2 [16,9; 36,9]	14,7 [12,6; 15,3]	0,0353

Секция 1

Показано, что в дневное время статистически достоверно выше уровень рН и скорость саливации, однако ниже содержание белка и коэффициентов Са/Р и Na/К. При этом в дневное время повышается интенсивность полос, соответствующих сахарам (1075 см^{-1}) и аминокислотным остаткам (1547 см^{-1}), но уменьшается интенсивность поглощения липидов слизистой оболочки полости рта (2963 см^{-1}) и свободных аминогрупп (3287 см^{-1}). Расчет коэффициентов корреляции по Спирмену подтвердил наличие корреляции между содержанием белка в слюне и интенсивностью полос поглощения при 1547 и 3287 см^{-1} ($R=0,7153$; $p=0,05$).

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ЭЛЕКТРОГРАФИИ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ СТРУКТУРНОГО СОСТОЯНИЯ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ПАВ ПОСЛЕ МАНИТОИМПУЛЬСНОЙ ОБРАБОТКИ

Шипко М.Н.¹, Сибирев А.Л.¹, Марков Е.А.¹, Усольцева Н.В.², Масленникова О.М.³, Тихонов А.И.¹, Степович М.А.⁴, Смирнова А.И.²

¹ Ивановский государственный энергетический университет им. В.И. Ленина, Иваново, Россия;

² НИИ Наноматериалов, Ивановский государственный университет, Иваново, Россия;

³ Центральная государственная медицинская академия Управления делами Президента Российской Федерации, Москва, Россия;

⁴ Калужский государственный университет им. К.Э. Циолковского, Калуга, Россия.
michael-1946@mail.ru

В работе рассмотрены возможности использования метода компьютеризированной электрографии для изучения процессов реконструкции надмолекулярной организации разбавленных водных растворов поверхностно-активных веществ (ПАВ) до и после воздействия слабых импульсов внешнего магнитного поля.

Объектами исследования служили водные растворы цетилтриметиламмония бромистого $\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$ (ЦТАБ) с концентрациями $c \geq 5,4 \cdot 10^{-3}$ мол.%, превышающими критическую концентрацию мицеллообразования (ККМ₁), которые выступали в качестве модельных жидкокристаллических систем биологических объектов. Растворы подвергали предварительной магнитоимпульсной обработке ($H < 100$ э, $t_{\text{имп}} = 0,4$ с, $t_{\text{паузы}} = 1$ с). Количество импульсов составляло $N = 0 \pm 50$. Исследования выполнены в электрическом поле камеры газоразрядной визуализации (ГРВ) с калиброванными параметрами $E = 4,56$ В/м, $f = 1024$ Гц.

В работе впервые зарегистрированы картины оптоэлектронной эмиссии растворов, позволившие изучить последовательность процессов изменения позиционного порядка мицеллярных агрегатов. До настоящего времени исследования позиционного порядка, в том числе и растворов ЦТАБ, проводились оптическими и рентгеноструктурными методами. Для интерпретации наблюдаемых нами электрограмм были использованы данные о положении стереографических проекций плоскостей с наиболее плотной упаковкой ассоциатов. Такие проекции позволяют судить о направлениях, вдоль которых осуществляется облегченная диффузия или миграция заряженных частиц в упорядоченной среде и, как следствие, облегченная эмиссия электронов в газовую фазу. Анализ большого числа электрограмм жидкокристаллических растворов ЦТАБ, выявил их корреляцию с картинами проекций следов возможного движения электронов. В свою очередь, угловое распределение интенсивности свечения удовлетворительно согласуется с гексагональной и кубической сингониями упаковки ассоциатов в зависимости от условий проведения эксперимента. Установлено, что кратковременная магнитоимпульсная обработка ($N = 2 - 10$) способствует стабилизации в поле прибора кубической упаковки мицелл. При $N = 10 - 15$ формируется гексагональная упаковка. При длительном магнитоимпульсном воздействии ($N \geq 20$) наблюдается разрушение кубической и гексагональной структур и появление ассоциатов нитевидной или двумерноупорядоченной порядков мицелл. Нами отмечена также реализация картин суперпозиции нескольких типов позиционного порядка ассоциатов. Полученные результаты позволяют в некотором смысле обосновать возможность применения магнитоимпульсных воздействий и метода электрографии для управления состоянием водной среды в биологических объектах.

СИНТЕЗ, ТЕРМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ И ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ТРИЭТАНОЛАММОНИЕВЫХ СОЛЕЙ С РАЗЛИЧНЫМИ КИСЛОТАМИ

Сергеева Ю.А.^{1,2}

¹ ФГБОУ ВО «Ивановский государственный университет», г. Иваново

² Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, г. Иваново
gms@isc-ras.ru

Ионные соединения с общей формулой $[\text{N}^+(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3]\text{A}^-$, образующиеся в результате кватернизации триэтанолamina (ТЕОА) с кислотами, получили название прототраны. В настоящей работе

Секция 1

синтезированы и охарактеризованы протонные ионные жидкости (ПИЖ) на основе триэтанолamina с различными кислотами (*n*-толуолсульфокислотой (1), бензойной (2), сульфаниловой (3), метаниловой (4), соляной (5), трифторуксусной (6), *m*-нитробензолсульфокислотой (7), фосфористой (8), азотной (9), салициловой (10), метансульфоновой (11), 2,4,6-тринитробензолсульфокислотой (12) сульфосалициловой (13), сульфаминовой (14), трифторметансульфоновой (15), уксусной (16), пропионовой (17), серной (18), фосфорной (19), бензолсульфокислотой (20), *o*-сульфобензойной (21)).

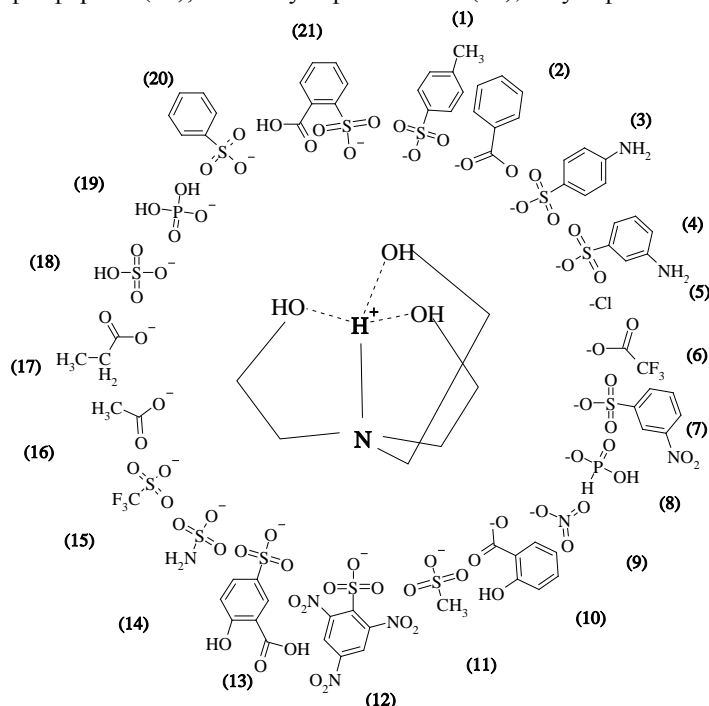


Рис. Структуры ПИЖ на основе триэтанолamina

застеклованном состоянии и соединения, проявляющие фазовое поведение, характерное для низкотемпературных ионных жидкостей. Методом импедансной спектроскопии в широком температурном интервале было определено активное сопротивление ПИЖ, и рассчитаны значения их удельной электропроводности ($10^{-5} \div 10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$).

Работа выполнена при поддержке гранта РФФ № 16-03-00640

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ БИОСЕНСОР ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ДИНАТРИЕВОЙ СОЛИ ОРТОФТАЛАТА В ВОДНОЙ СРЕДЕ

Кувичкина Т.Н.¹, Будина Д.В.², Решетилов А.Н.¹

¹ФГБУН Институт биохимии и физиологии микроорганизмов им. Г.К. Скребины РАН,
г. Пущино Московской области

²Вятский государственный гуманитарный университет, г. Киров.

Существуют микроорганизмы, иммобилизованные клетки которых, могут окислять органическую часть соли с потреблением молекулярного кислорода, растворенного в водном растворе. Количество потребленного кислорода можно определить при помощи кислородного электрода Кларка. Электрод детектирует катодный ток, возникающий при электрохимическом восстановлении кислорода. Количество потребленного кислорода пропорционально количеству окисленного вещества. Такой метод определения содержания соли органической кислоты в водной среде называют биосенсорным. А устройство называют микробным биосенсором электрохимического или амперометрического типа. В качестве примера можно рассмотреть создание микробного биосенсора электрохимического типа для определения натриевой соли орто-фталевой кислоты. Если карбоксильные группы расположены в бензольном кольце у соседних атомов углерода рядом, то это орто-изомер фталевой кислоты или бензол-1,2-дикарбоновая кислота. Орто-фталевая кислота образуется в качестве побочного продукта при получении фталевого ангидрида. Соли фталевой кислоты растворимы в воде. Даже небольшие дозы фталатов, попадающие в организм человека, могут приводить к изменению гормонального фона,

Секция 1

нарушению работы печени и почек. Физико-химические методы анализа, в том числе ВЭЖХ, позволяют с высокой точностью и селективностью определять орто-фталевую кислоту, однако для их проведения требуются дорогостоящее оборудование, квалифицированный персонал и специализированные лаборатории. В качестве альтернативы может быть использован биосенсорный метод. Целью работы являлось создание электрохимического биосенсора для определения динатриевой соли орто-фталата в водной среде. Объектом исследования являлся бактериальный штамм *Gluconobacter oxydans* 9.4, хранящийся в Лаборатории биосенсоров Института биохимии и физиологии микроорганизмов им. Г.К. Скрыбина. Бактерии выращивали в колбах на качалке. Биомассу отделяли, промывали буфером, иммобилизовали методом физической адсорбции на носителе. Полученный биорецептор фиксировали на кислородном электроде, который служил преобразователем биохимического сигнала в электрический. Регистрируемым параметром являлась максимальная скорость изменения выходного сигнала dI/dt (нА/с). Она связана пропорциональной зависимостью со скоростью изменения концентрации потребленного кислорода. Для изучения взаимосвязи концентраций фталата натрия на потребление кислорода иммобилизованными клетками штамма *G. oxydans* 9.4 концентрации субстрата варьировали от 0,25 до 5,00 мМ. Ответы биосенсора увеличивались по мере повышения концентрации орто-фталата натрия. Нижняя граница определения равна 0,25 мМ. В течение 6 суток ответ сенсора оставался стабильным [1,2].

1. Т.Н. Кувичкина, Д.В. Будина, А.С. Олькова, Е.Г. Плотникова, А.А. Макаренко, А.Н. Решетиллов. Бюллетень изобретений полезных моделей. 10.11.2015. № 31. Патент РФ на полезную модель № 156546. Заявка № 2015125211/04.
2. Т.Н. Кувичкина, Д.В. Будина, А.Н. Решетиллов. Международный Научный Институт "Educatio" г. Новосибирск 2015. Часть 4 № 5 (12). С. 38-41.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОДНО-СОЛЕВЫХ СИСТЕМ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ПРОТОНПРОВОДЯЩИХ МАТЕРИАЛОВ

Коморников В.А.¹, Гречихина А.М.², Гребенев В.В.¹, Тимаков И.С.¹, Зайнуллин О.Б.¹

¹ ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, Москва, Россия

² Московский технологический университет, Институт ТХТ, Москва, Россия

v.a.kom@mail.ru

Работа посвящена использованию результатов исследования фазовых равновесий в системах $\text{CsH}_2\text{PO}_4 - \text{CsHSO}_4 - \text{H}_3\text{PO}_4 - \text{H}_2\text{O}$, $\text{Rb}_2\text{SO}_4 - \text{RbH}_2\text{PO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ для получения протонпроводящих композиционных материалов нового типа.

С целью изучения взаимодействия исходных компонентов (CsH_2PO_4 и CsHSO_4) методом изотермических сечений (при 25, 50 и 75°C) во всем интервале концентраций изучена тройная система $\text{CsH}_2\text{PO}_4 - \text{CsHSO}_4 - \text{H}_2\text{O}$. Изучение фазовых равновесий в системе $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2 - \text{RbH}_2\text{PO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ осуществляли методом добавок при 25°C с индицированием фаз методом РФА. Установлена принадлежность исследованных сечений к более сложным четырехкомпонентным водно-солевым системам $\text{CsH}_2\text{PO}_4 - \text{CsHSO}_4 - \text{H}_3\text{PO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ и $\text{Rb}_2\text{SO}_4 - \text{RbH}_2\text{PO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ соответственно.

На основании проведенного исследования определены условия (мольные соотношения компонентов, температурный интервал, характер растворимости) получения сложных гидросульфатфосфатов цезия и рубидия в виде монокристаллов и порошков. Получены крупные (до 3 см) кристаллы и решены структуры для соединений $\text{Cs}_3(\text{HSO}_4)_2(\text{H}_2\text{PO}_4)$, $\text{Cs}_4(\text{HSO}_4)_3(\text{H}_2\text{PO}_4)$, $\text{Cs}_6\text{H}(\text{HSO}_4)_3(\text{H}_2\text{PO}_4)_4$ и $\text{Rb}_2(\text{HSO}_4)(\text{H}_2\text{PO}_4)$. Исследованы физико-химические свойства полученных монокристаллов и порошков (фазовые переходы, проводимость).

Полученные результаты использованы для отработки специальной методики препаративного синтеза композиционных материалов $x\text{CsH}_2\text{PO}_4 - (1-x)\text{AlPO}_4$; $x\text{Cs}_4(\text{HSO}_4)_3(\text{H}_2\text{PO}_4) - (1-x)\text{AlPO}_4$; $x\text{Cs}_6(\text{HSO}_4)_3(\text{H}_2\text{PO}_4)_4 - (1-x)\text{AlPO}_4$ в широком интервале составов. Особенностью применяемого при синтезе подхода является образование протонпроводящей фазы и армирующей полиалюмофосфатной добавки из раствора в одном объеме. Применение данной методики на макроуровне позволяет получать упомянутые материалы в виде сравнительно тонких прозрачных пленок с заданной геометрией.

При этом на микроуровне применение такого подхода приводит к получению материалов с большей плотностью и большей площадью межфазной границы (в сравнении с протонпроводящими композиционными материалами на оксидных добавках типа $x\text{M}_m\text{H}_n(\text{XO}_4)_{(m+n)/2} - (1-x)\text{SiO}_2/\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$, ($\text{M}=\text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{NH}_4$; $\text{XO}_4 = \text{SO}_4, \text{SeO}_4, \text{HPO}_4$). Эта особенность реализована за счет заполнения пространства между образующимися в первую очередь кристаллитами проводящей фазы в значительной степени аморфной фазой полиалюмофосфата (условно - AlPO_4).

Секция 1

Сравнительный анализ температурной зависимости проводимости для исследуемых материалов выявил повышенные, в сравнении с однофазным кристаллом-суперпротономиком, показатели, при этом за счет собственной проводимости полиалюмофосфатной добавки происходит снижение энергии активации проводимости.

Работа выполнена при поддержке Гранта Президента МК-3403.2017.3. Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП ИК РАН при поддержке Минобрнауки (проект RFMEFI62114X0005).

КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ РАСТВОРА НИТРАТА АММОНИЯ В ЭЛЕКТРОМЕМБРАННОМ АППАРАТЕ

Куликова А.А., Липин А.Г.

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

Работа посвящена исследованию процесса электродиализа сточных вод производства аммиачной селитры. Электродиализ - перспективное направление реализации безотходных технологий, так как позволяет получать концентрат, используемый как вторичный сырьевой поток и дилоат, подходящий к применению в качестве технической воды в том же технологическом цикле. Исследования проводили на лабораторном трехкамерном электромебранном аппарате. Использовались гетерогенные ионообменные мембраны МА-40 и МК-40. Процесс организован по циркуляционной схеме рис. 1.

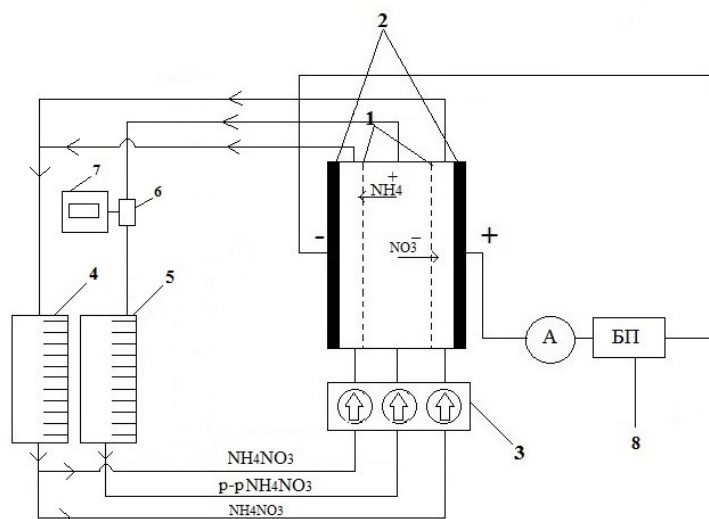


Рис. Схема лабораторной установки: 1 – мембраны, 2 – электроды, 3 – перистальтический насос, 4 – ёмкость концентрата, 5 – ёмкость с исходным раствором, 6 – кондуктометрический датчик, 7 – анализатор жидкости АЖК-3101, 8 – блок питания

Были выполнены эксперименты по исследованию влияния режимных параметров на процесс концентрирования раствора нитрата аммония.

Перерабатываемый раствор подавался в среднюю камеру на обессоливание, через анодную и катодную камеры так же циркулировал раствор нитрата аммония. Эксперименты проводились с одинаковыми концентрациями раствора нитрата аммония, но с различными объемами перерабатываемого раствора NH_4NO_3 в потенциостатическом режиме при разности потенциалов 9 В. Объем обрабатываемого раствора от опыта к опыту увеличивался. Начальный объем раствора в емкости концентрата 4 не увеличивался, поэтому степень концентрирования от опыта к опыту возрастала.

С увеличением объема перерабатываемого раствора усредненное значение концентраций растворов в камерах обессоливания и концентрирования повышаются, что приводит к увеличению как максимального, так и среднего значения силы тока. Выполненная серия экспериментов показала, что возможно получение концентрированного раствора с содержанием аммиачной селитры 105 г/л. Раствор такой концентрации может подвергаться дальнейшему концентрированию методом упаривания.

ТЕРМОДИНАМИКА СУБЛИМАЦИИ L-ТРИПТОФАНА: ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ И ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ

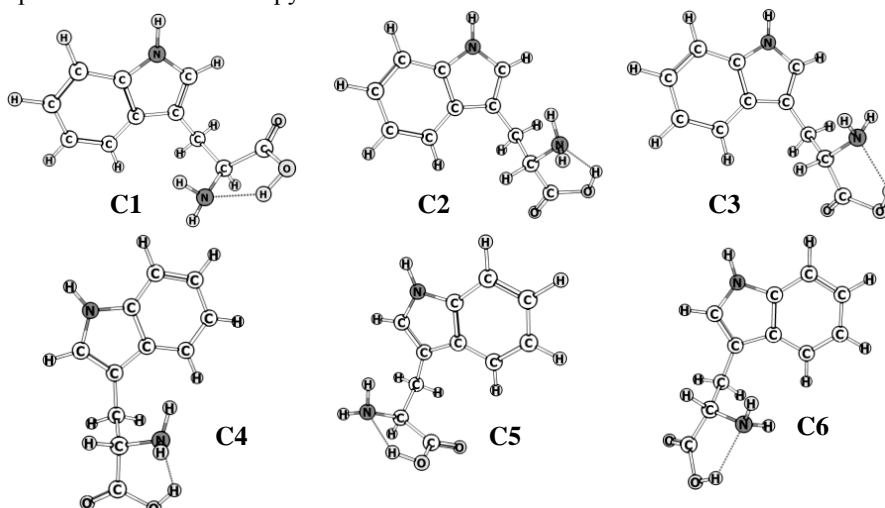
Тюнина В.В.¹, Дунаев А.М.¹, Краснов А.В.¹, Гиричева Н.И.²

¹Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

²Ивановский государственный университет, Иваново, Россия

tyunina.vv@gmail.com

Аминокислота L-триптофан (β -индолиламинопропионовая кислота) широко используется в фармацевтической промышленности в качестве компонента различных прекурсоров лекарственных средств, в частности, в антидепрессантах. Установление взаимосвязи между структурными дескрипторами и энергетическими характеристиками молекулы может способствовать более эффективному ее применению. В связи с этим, проведено экспериментальное изучение сублимации данного вещества и квантово-химические расчеты его структуры. Эффузионным методом Кнудсена с масс-спектрометрическим контролем состава пара исследована сублимация L-триптофана (L-Trp). Установлено, что данный процесс происходит без разложения вещества. Величина стандартной молярной энтальпии сублимации, найденная по II закону термодинамики, составила $\Delta_{\text{sub}}H_m^\circ(298,15^\circ \text{K}) = 187 \pm 4$ кДж/моль. Конформационный анализ L-Trp проведен с использованием пакета программ Gaussian 03. Проанализированы возможные конформеры аминокислоты, обусловленные торсионным движением карбоксильной и аминогруппы, а также индольного фрагмента. Для оптимизации геометрии молекул, расчета их энергий и частот колебаний использован гибридный функционал B3LYP с корреляционно-согласованным валентным базисным набором cc-pVTZ. Показано, что в наиболее низкоэнергетических конформерах L-триптофана (C1–C6) существует внутримолекулярная водородная связь между карбоксильной и аминогруппой:



Выполнены расчеты термодинамических функций для L-триптофана в состоянии идеального газа по молекулярным постоянным в приближении «жесткий ротатор-гармонический осциллятор» с помощью программы StatThermo. На этой основе по III закону термодинамики определены стандартные величины молярной энтальпии и энтропии сублимации L-Trp: $\Delta_{\text{sub}}H^\circ(298,15 \text{ K}) = 186 \pm 19$ кДж/моль, $\Delta_{\text{sub}}S^\circ(298,15 \text{ K}) = 240 \pm 19$ Дж/(моль·К). Теоретические и экспериментальные значения хорошо согласуются между собой в пределах погрешности.

СЕЛЕКТИВНОСТЬ РЕАКЦИИ СУЛЬФОНИЛИРОВАНИЯ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ КАК ФУНКЦИЯ АТОМНОГО ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКОГО ПОТЕНЦИАЛА РЕАКЦИОННОГО ЦЕНТРА

Маслова С.В., Крылов Е.Н.

ФГБОУ ВО «Ивановский государственный университет», Иваново, Россия

Enk2000S@yandex.ru

Реакционная способность органических соединений может быть исследована различными квантово-химическими методами, в числе расчетов DFT-индексы реакционной способности (далее – ИРС). Эти величины в локальном варианте характеризуют активность реакционных центров (локальные ИРС). К последним относится атомный электростатический потенциал на реакционном центре (АЭП). Для анализа селективности реакции ароматического сульфонилирования этот метод ранее не применялся.

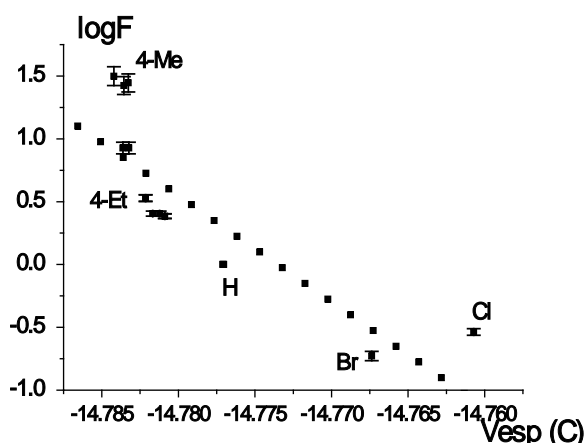
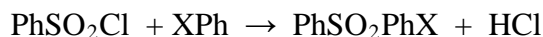


Рис. Факторы парциальных скоростей сульфонилирования ароматических соединений как функция АЭП реакционного центра (атома углерода ароматического кольца).

Расчет структур XPh проведен комплексом ADF 2014.04 (M06/6-311+G*, SMD).

Зависимость факторов парциальных скоростей (ФПС) сульфонилирования (1) ароматических углеводородов PhSO₂Cl в среде малополярного 1,2-дихлорэтана нелинейна (рис.) с минимумом, наблюдающимся при переходе от донорных заместителей (алкильных групп) к акцепторных (галогенам), что свидетельствует об изменении стадии, лимитирующей скорость реакции, при реализации циклического переходного состояния механизма S_Ei. Это согласуется с данными по КИЭ при переходе к сульфонилированию сульфонилфторидами. Для доноров определяющим является анионоидный отрыв уходящей группы – хлорид-аниона, а для акцепторов – нуклеофильная атака, которая сопровождается передачей протона из σ-комплекса на Cl⁻. Изменение соотношения между этими процессами в согласованном несинхронном переходном состоянии определяет нестабильность механизма.

Таким образом, использование АЭП на реакционном центре – атоме углерода ароматической системы в качестве дескриптора реакционной способности – позволяет описать селективность реакции ароматического сульфонилирования.

ВКЛАД ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ГРУПП МОЛЕКУЛЫ ПИРИДИНА В ЭНТАЛЬПИИ ЕГО ПЕРЕНОСА ИЗ МЕТАНОЛА В АЦЕТОНИТРИЛ, ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИД И ДИМЕТИЛФОРМАМИД

Волкова М.А., Кузьмина К.И., Кузьмина И.А., Белова Н.В., Шарнин В.А.

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

Проведены квантово-химические расчеты энергетики и структуры молекулы пиридина (Py) в свободном состоянии, метаноле (MeOH), ацетонитриле (AN), диметилсульфоксиде (DMSO) и диметилформамиде (DMF). Представлен сравнительный анализ результатов с данными по энтальпиям переноса амина из метанола в AN, DMSO и DMF, полученными калориметрическим методом.

Квантово-химические расчеты выполнялись с использованием пакета программ GAUSSIAN 03. Расчеты выполнены с использованием теории функционала электронной плотности в варианте B3LYP. Во всех расчетах использовались базисы 6-31G, дополненные поляризационными и диффузными функциями. Визуализация полученных структур выполнена с помощью программы ChemCraft. Изучение строения и энергетики сольватации пиридина в органических растворителях выполнено в рамках модели самосогласованного реактивного поля РСМ.

Установлено, что переход молекулы Py из свободного состояния в MeOH, AN, DMSO и DMF приводит к увеличению длин связей между атомами азота и углерода. Анализ зарядов на атомах показал, что максимальный отрицательный заряд сосредоточен на атоме азота молекулы амина. Влияние растворителей на электроотрицательность реакционного центра Py возрастает в ряду: MeOH=AN<DMF=DMSO, что коррелирует с изменением донорных свойств данных растворителей. Переход молекулы амина из газовой фазы в среду DMSO и DMF приводит к росту электроотрицательности атомов углерода, не связанных с реакционным центром. Заряды на данных атомах углерода в газовой фазе, MeOH и AN примерно одинаковы. Заряды на атомах водорода сольватированного пиридина более положительные по сравнению с таковыми в газовой фазе и изменяются в ряду: MeOH=AN<DMF=DMSO.

Изменения в энергетике сольватации растворенных веществ зависят от изменений в сольватном состоянии отдельных атомов или функциональных групп в их молекулах при смене состава растворителя. Чтобы оценить энергетический вклад от универсальных и специфических взаимодействий между молекулами пиридина и молекулами растворителей в общую энергетику пересольватации амина,

Секция 1

были сопоставлены значения энтальпий переноса Py ($\Delta_{\text{tr}}H^0(\text{Py})$) из MeOH в AN, DMSO и DMF, полученные из калориметрических измерений и учитывающие как универсальные, так и специфические типы взаимодействий, с величинами $\Delta_{\text{tr}}H^0(\text{Py})$, полученными из квантово-химических расчетов с использованием модели самосогласованного реактивного поля, которая учитывает только универсальную составляющую пересольватации. Установлено, что основной вклад в изменение сольватного состояния пиридина при смене состава растворителя MeOH→DMF и MeOH→AN дает пересольватация атома азота. В случае переноса Py из MeOH в DMSO вклады от пересольватации атома азота и углеводородного радикала в общую энергетiku пересольватации молекулы примерно одинаковы.

ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕКТРОННОГО СТРОЕНИЯ ЛЕЙЦИНА В РАЗЛИЧНЫХ ИОННЫХ СОСТОЯНИЯХ

Курбатова М.С., Гиричева Н.И.

Ивановский государственный университет, Иваново, Россия

Известно, что аминокислоты в различных процессах могут проявлять себя как нейтральные молекулы, катионы, анионы или цвиттер-ионы. Для того чтобы определить насколько велико отличие в свойствах разных форм одной и той же аминокислоты, нами были выполнены расчеты методом DFT/B97D/6-311++G(2d,2p) четырех форм лейцина (Leu). При переходе от молекулярной формы к катионной происходит резкое понижение энергий граничных орбиталей. Катионная форма обладает ярко выраженными окислительными свойствами, стремится к депротонированию и является электроакцептором. Аминокислоты в анионной форме, напротив, обладает выраженными электронодонорными свойствами и имеет большое сродство к протону. Цвиттер-ионная форма Leu имеет $E_{\text{ВЗМО}}$ выше и $E_{\text{НСМО}}$ ниже, чем молекулярная форма. ВЗМО цвиттер-иона является ЛКАО карбоксильной группы, т.е. группа COO^- обеспечивает в цвиттер-ионе донорные свойства, а НСМО цвиттер-иона представляет собой ЛКАО группы NH_3^+ и связана с электроакцепторными свойствами. Энергии граничных орбиталей показывают насколько протон и электрон донорно-акцепторные свойства отличаются в различных формах существования аминокислоты.

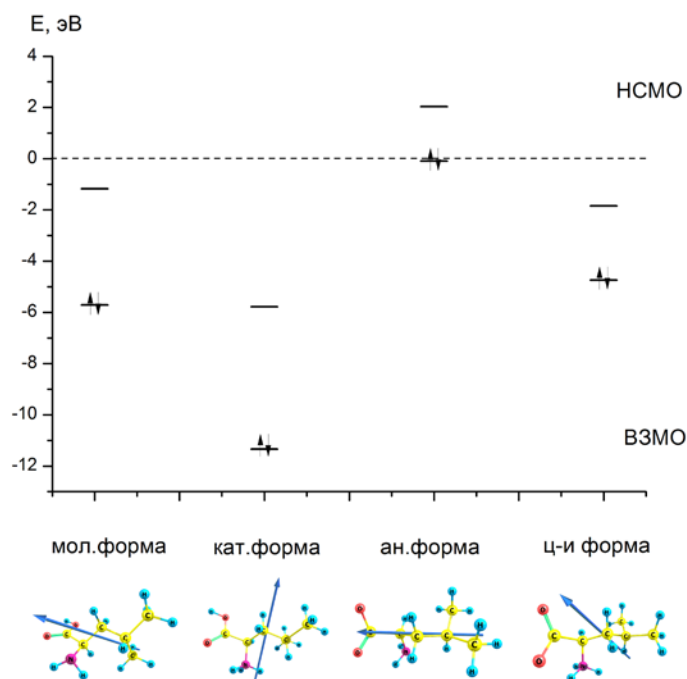


Рис. Диаграмма энергий граничных орбиталей и направление дипольного момента в молекулярной, катионной, анионной и цвиттер-ионной формах Leu

При изменении формы Leu происходит резкое изменение как величины, так и направления дипольного момента (см. рис.). В результате будет сильно меняться характер взаимодействия аминокислоты с окружением, в качестве которого могут выступать молекулы растворителя и биоорганических соединений.

СТРОЕНИЕ И ЭНЕРГИИ ОБРАЗОВАНИЯ КОМПЛЕКСОВ ДОДЕЦИЛСУЛЬФАТА НАТРИЯ С АЛАНИНОМ И ТРИПТОФАНОМ

Курбатова М.С.¹, Гиричева Н.И.¹, Тюнина Е.Ю.²¹Ивановский государственный университет, Иваново, Россия²Институт химии растворов им Г.А. Крестова Российской академии наук, Иваново

В настоящей работе методом DFT/B97D/6-311++G(2d,2p) выполнено квантово-химическое моделирование комплексов додецилсульфата натрия (DDSNa) с аланином (Ala) и триптофаном (Trp). Показано, что аминокислоты в зависимости от их конформации могут образовывать с DDSNa комплексы разного строения, тем не менее, в каждом из них возникает одинаковый фрагмент, состоящий из иона Na^+ и четырех атомов кислорода, с близкими расстояниями $\text{Na}^+\dots\text{O}$ (рис.). На рисунке представлена структура комплексов, в которых аминокислоты находятся в цвиттер-ионной форме и образуют межмолекулярную водородную связь (BC) $\text{O}-\text{H}\dots\text{N}$. Энергии комплексообразования и параметры BC этих комплексов близки (табл.).

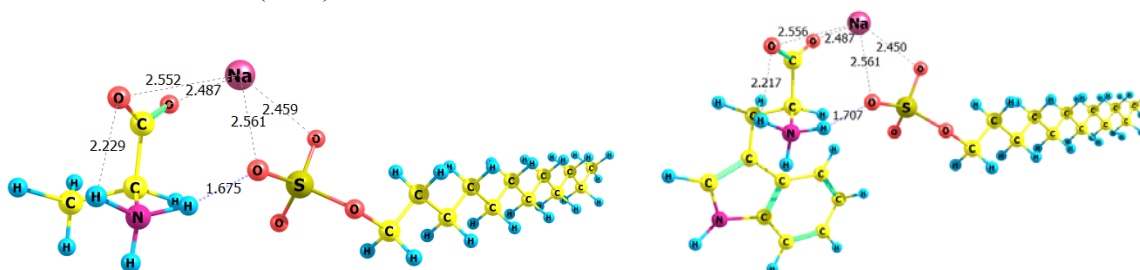


Рис. Оптимизированные структуры комплексов $\text{DDSNa}\dots\text{Ala}$ (I zw) – слева и $\text{DDSNa}\dots\text{Trp}$ (I zw) – справа

Величины энергий образования $E_{\text{комп}}$ изученных комплексов (табл.) вычислены по уравнению:

$$E_{\text{комп}} = - [E(\text{DDSNa}\dots\text{AA}) - E(\text{DDSNa}) - E(\text{AA})], \text{ где AA – аминокислота (Ala, Trp).}$$

Таблица.

Энергии (ккал/моль) образования комплексов $\text{DDSNa}\dots\text{Ala}$, $\text{DDSNa}\dots\text{Trp}$ и геометрические характеристики межмолекулярных водородных связей (BC)

Комплекс	$E_{\text{комп}}$	$r(\text{H}\dots\text{O})$, Å	$\text{O}-\text{H}\dots\text{N}$, град
$\text{DDSNa}\dots\text{Ala}$ (I zw)	27.3	1.675	164.2
$\text{DDSNa}\dots\text{Trp}$ (I zw)	28.6	1.707	160.7

Менее прочные комплексы $\text{DDSNa}\dots\text{Ala}$ (II) и $\text{DDSNa}\dots\text{Trp}$ (II zw) образуются, когда Ala находится в молекулярной форме ($E_{\text{комп}}=19.6$ ккал/моль), а конформер цвиттер-ионной формы Trp(II zw) ориентирован по отношению к группе SO_4^- молекулы DDSNa так, что межмолекулярная BC не образуется ($E_{\text{комп}}=17.3$ ккал/моль). Комплексы $\text{DDSNa}\dots\text{Ala}$ (I zw) и $\text{DDSNa}\dots\text{Trp}$ (I zw) имеют большую вероятность к реализации, чем комплексы $\text{DDSNa}\dots\text{Ala}$ (II) и $\text{DDSNa}\dots\text{Trp}$ (II zw).

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 15-43-03003 p_центр_a).

КАЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ L-ГИСТИДИНА С ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

Егоркина В.С.¹, Курицына А.А.¹, Тюнина Е.Ю.², Баделин В.Г.²¹Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново²Институт химии растворов им Г.А. Крестова Российской академии наук, Иваново, Россия
kaa_isc@mail.ru

Азотосодержащие гетероциклические соединения входят в состав множества фармацевтических препаратов, участвуют в различных биохимических процессах. К их числу относятся никотиновая кислота (NA) и урацил (U). Изучение характера их взаимодействий с аминокислотами и пептидами, структурными элементами белков, в жидких средах необходимо для создания базы данных и разработки физико-химических основ моделирования процессов, происходящих *in vivo*.

В данной работе методом калориметрии растворения исследовано взаимодействие L-гистидина (His) с лигандами: никотиновой кислотой и урацилом в водном буферном растворе (pH 7.35) при разных

Секция 1

соотношениях реагентов при 298.15 К. В качестве буферного раствора использовалась смесь однозамещенного и двухзамещенного фосфата натрия, состав которой приближает среду к условиям реальных биологических систем. На основе построения диаграмм долевого распределения в водных растворах каждого из реагентов His, NA и U в зависимости от pH среды показано, что L-гистидин при фиксированном значении pH 7.35 находится в форме HL^{\pm} (цвиттериона), никотиновая кислота в форме A^{-} (аниона), а урацил в молекулярной форме H_2X .

Методом калориметрии впервые определены энтальпии растворения гетероциклической аминокислоты L-гистидина в водных буферных растворах никотиновой кислоты и урацила при 298.15 К, рассчитаны термодинамические функции (K_c , ΔG_c , ΔH_c , ΔS_c) и стехиометрия (1:2) их связывания. Показано, что более стабильны комплексы His с урацилом, чем с никотиновой кислотой. На основе анализа полученных результатов и литературных данных для процессов комплексообразования ароматических аминокислот (Phe, Trp) с NA и U [1] показано, что наличие имидазольной группы в молекуле His, которая благодаря резонансной делокализации заряда при протонировании является основной, способствует образованию комплекса с кислотным лигандом – никотиновой кислотой и делает этот процесс более энтальпийно благоприятным по сравнению с Phe и Trp, однако это незначительно отражается на величине константы комплексообразования, которая уменьшается в ряду: (Phe:2NA) > (Trp:2NA) > (His:2NA). Установлено, что экзотермический эффект взаимодействия His с урацилом преобладает над эндотермическим эффектом их дегидратации. Комплексы Phe и Trp с U стабилизированы, прежде всего, энтальпийным вкладом, в то время как в стабилизацию комплекса His с U вносят вклады обе – энтальпийная и энтропийная – составляющие свободной энергии Гиббса, при этом значения констант устойчивости образуемых комплексов с урацилом уменьшаются в ряду: (Trp:2Ur) > (His:2Ur) > (Phe:2Ur).

1. Е.Yu. Tyunina, V.G. Badelin, I.N. Mezhevoi, G.N. Tarasova. *J. Mol. Liq.*, 2015, **211**, 494-497.

ВОДОРОДНО-СВЯЗАННЫЕ КОМПЛЕКСЫ ПАРАБЕНОВ И ГИДРОКСИКОРИЧНЫХ КИСЛОТ С АЦЕТОНОМ ПО ДАННЫМ АВ ИNТЮ, МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКИХ РАСЧЕТОВ И ЯМР СПЕКТРОСКОПИИ

Гурина Д.Л., Голубев В.А., Антипова М.Л., Одинцова Е.Г., Петренко В.Е.
Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново, Россия
gdl@isc-ras.ru

Ацетон является полярным, протонакцепторным растворителем, способным участвовать в образовании водородных связей. Ацетон может выступать в качестве соразтворителя в процессах сверхкритической флюидной экстракции органических соединений из растительного сырья, поскольку способен увеличивать растворяющую способность неполярного диоксида углерода по отношению к целевым продуктам в несколько десятков раз.

Работа посвящена исследованию возможности образования водородных связей между ацетоном и метил-(МП), пропилпарабеном (ПП), кофейной (КК) и п-кумаровой кислотой (п-КК), установлению центров специфического взаимодействия, энергетических характеристик и вероятности образования водородносвязанных комплексов растворенное вещество – ацетон состава 1:1, 1:2, 1:3.

Исследования проводили как экспериментальными, так и численными методами. Методом 1H ЯМР спектроскопии получены одномерные спектры МП, ПП, КК и п-КК в смеси тетрахлорметан - ацетон. Исследованы температурно-концентрационные зависимости химических сдвигов протонов. Добавление ацетона приводит к резкому увеличению значения химических сдвигов протонов гидроксильной и карбоксильной групп исследуемых соединений по сравнению с относительным постоянством химических сдвигов остальных протонов, что указывает на взаимодействие –ОН и –СООН групп с –С=О группой ацетона. Последующее увеличение концентрации соразтворителя лишь незначительно увеличивает величину химического сдвига и для МП, и - ПП, причем, данная тенденция сохраняется с увеличением температуры. Такую закономерность в поведении химического сдвига можно объяснить в схожем характере гетероассоциации МП и ПП с ацетоном. С использованием квантово-химических расчетов была проведена геометрическая оптимизация водородносвязанных комплексов растворенное вещество – ацетон, получены геометрические параметры водородной связи, а также проведен NBO-анализ (Natural Bond Orbital Analysis) электронной плотности, рассчитаны величины перенесенного заряда. На основании данных молекулярно-динамических расчетов, определены наиболее вероятные водородносвязанные комплексы растворенное вещество – ацетон. Показано, что вероятность образования комплексов исследуемое вещество – ацетон состава 1:1 посредством водородной связи через гидроксильный атом водорода в случае гидроксикоричных кислот выше, чем посредством карбоксильного водорода. Вероятности образования комплексов различного состава можно расположить в следующем порядке 1:1 > 1:2 > 1:3.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ №16-33-60060 мол_a_дк.

МЕТОДИКА РАСЧЕТА ПАРАМЕТРА ПОРЯДКА ДЛЯ СИСТЕМ С КОЛОНЧАТОЙ ГЕКСАГОНАЛЬНОЙ УПАКОВКОЙ МОЛЕКУЛ

Соцкий В.В., Москвин Д.О., Усольцева Н.В.

*НИИ наноматериалов Ивановского государственного университета, Иваново, Россия
nv_usoltseva@mail.ru*

Компьютерное моделирование в последнее время все чаще используется при выборе стратегии синтеза жидких кристаллов с заданным набором свойств, снижая стоимость и большую трудоемкость экспериментальной работы [1].

Однако, компьютерное моделирование надмолекулярной организации и фазового состояния химических соединений сдерживается рядом нерешенных проблем.

В частности, отсутствуют критерии идентификации фазового перехода мезофаза – кристалл для систем с колончатой гексагональной упаковкой молекул по результатам вычислительных экспериментов.

Идентификация данного фазового перехода при помощи изменения ориентационной упорядоченности моделируемой системы (критерий введен В.Н. Цветковым) [2] невозможна. Дело в том, что при движении колонок друг относительно друга вдоль директора системы (характерно для мезофазы, но не для кристаллической фазы) ориентационная упорядоченность не меняется.

Для решения данной проблемы нами предложена методика расчета параметра порядка (S), основанная на сопоставлении двух распределений координационных чисел по расстояниям (формула 1). Первое из них строится для модели жестких цилиндров, второе получается в результате компьютерного моделирования.

$$S = \frac{\int_0^{R_s} \chi_1(r) \chi_2(r) dr}{\int_0^{R_s} \chi_1(r) \chi_1(r) dr}, \quad (1)$$

где $\chi_1(r)$, $\chi_2(r)$ – распределения координационных чисел по расстояниям (построенное для модели жестких цилиндров и полученное в результате моделирования, соответственно), R_s – максимальное расстояние, для которого регистрировались результаты вычислительного эксперимента.

Описываемый формулой (1) параметр порядка позволил идентифицировать фазовый переход мезофаза – кристалл по результатам молекулярно-динамического моделирования надмолекулярной организации и фазового состояния на примере гексагептилокситрифенилена.

Работа поддержана программой Минобрнауки РФ № 16.1037.2017/4.6.

1. К.О. Вишневский, А.Ю. Гребенюк, О.И. Карасев, А.В. Соколов, А.А. Чулок, А.Б. Ярославцев Прогноз научно-технического развития России: 2030. Новые материалы и нанотехнологии / под ред. Л.М. Гохберга, А. Б. Ярославцева – М. : Минобрнауки РФ, НИУ ВШЭ, 2014. – 52 с.
2. М.Ф. Гребёнкин, А.И. Иващенко Жидкокристаллические материалы – М.: Химия, 1989. – 288 с.

**САМОДИФFUЗИЯ КОФЕИНА В БИНАРНОМ РАСТВОРИТЕЛЕ
МЕТАНОЛ-ТЕТРАХЛОРМЕТАН**

Голубев В.А.¹, Гурина Д.Л.¹, Кумеев Р.С.¹, Альпер Г.А.¹, Дуров В.А.²

¹*Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук, Иваново, Россия*

²*Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Москва, Россия
vag@isc-ras.ru*

Коэффициенты диффузии в жидких средах представляют большой интерес как для теории растворов, так и для практических приложений – фармакологии, экологии и т. д. Однако база данных по коэффициентам диффузии в смесях неэлектролитов довольно мала в сравнении с базами данных по другим физико-химическим свойствам и, как следствие, механизм диффузии в подобных системах даже на уровне модельных представлений изучен недостаточно.

Настоящая работа посвящена изучению коэффициентов самодиффузии растворенного вещества (кофеина) и одного из соразтворителей (метанола) в бинарных жидких смесях метанол–тетрахлорметан. Эти смеси характеризуются большими отклонениями от идеальности, определяемыми высокой степенью самоассоциации одного из компонентов раствора – метанола. Выбор растворенного вещества обусловлен интересом к исследованию систем, содержащих биологически активное соединение – кофеин, с целью изучения возможности его экстракции из смешанных растворителей.

Коэффициенты самодиффузии были получены на спектрометре ЯМР Bruker Avance III 500 при использовании импульсной программы *dstep3s*. Измерения были выполнены во всем концентрационном интервале бинарного растворителя метанол–тетрахлорметан при температурах 298, 303 и 313 К. Концентрация растворенного вещества в растворах не превышала значения 10^{-3} мольной доли. Согласно полученным данным концентрационная зависимость коэффициентов самодиффузии имеет минимум [1] в области максимума вязкости [2] системы метанол–тетрахлорметан. Таким образом, подвижность молекул в смесях метанол–тетрахлорметан оказывается ниже, чем та же подвижность как в чистом метаноле, так и чистом тетрагидрофуране. Анализ такого поведения коэффициентов самодиффузии в рамках модели молекулярной ассоциации показал, что согласие расчетных значений коэффициента самодиффузии метанола с экспериментом достигается при обязательном учете наличия циклических ассоциатов (тетрамеров) метанола наряду с линейными (цепочечными) ассоциатами; при этом самодиффузия кофеина определяется только вязкостью бинарного растворителя. Проведена оценка параметров модели (констант ассоциации для цепочечных и циклических ассоциатов, энтальпий образования водородной связи).

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, проект № 16-33-00248-мол_а.

1. V.A. Golubev, R.S. Kumeev, D.L. Gurina, M.Yu. Nikiforov, G.A. Alper, V.A. Durov. *J. Mol. Liq.*, 2017, **241**, 922-925.
2. P.K. Katti, O. Prakash. *J. Chem. Eng. Data*, 1966, **11**, 46-47.

ТЕРМОХИМИЧЕСКИЕ И СТРУКТУРНЫЕ АСПЕКТЫ ПРОЦЕССОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ НЕКОТОРЫХ АМИНОКИСЛОТ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ДОДЕЦИЛСУЛЬФАТА НАТРИЯ

Камкина С.В.¹, Межевой И.Н.², Тюнина Е.Ю.²

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

²*Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук, Иваново, Россия*
inm@isc-ras.ru

В ионных поверхностно-активных веществах отталкивающими являются электростатические силы между полярными заряженными группами ионной части додецилсульфата натрия, а предпочтительными движущими притягивающими являются гидрофобные взаимодействия неполярной части поверхностно-активного вещества. Для описания сложных биологических систем важное значение имеют данные о свойствах аминокислот и пептидов в присутствии высокомолекулярных агрегатов, в качестве моделей которых могут быть использованы низкомолекулярные ПАВ, имеющие области как для электростатических, так и гидрофобных взаимодействий с растворенными веществами.

Методом калориметрии экспериментально измерены энтальпии растворения $\Delta_{\text{sol}}H^{\text{m}}$ глицина (Gly), L-цистеина (Cys), L-триптофана (L-Trp) и L-аспарагина (L-Asn) в водных растворах додецилсульфата натрия (SDS). Рассчитаны стандартные значения энтальпий растворения и переноса биомолекул из воды в водный раствор SDS. Для количественной оценки межчастичных взаимодействий в водных растворах был проведен регрессионный анализ в рамках теории МакМиллана-Майера путем расчета энтальпийных коэффициентов парных взаимодействий (h_{xy}) биомолекул с SDS.

Коэффициенты h_{xy} для аминокислот уменьшаются в ряду Trp > Cys > Gly > Asn. Замещение атома водорода в молекуле глицина на гидрофобно-гидрофильную группу $\text{CH}_2\text{-SH}$ в цистеине приводит к увеличению энтальпийного коэффициента взаимодействия с SDS, что говорит о доминировании в изученной концентрационной области гидрофобных эффектов и структурной реорганизации трехкомпонентной системы. Наличие бензольного и индольного колец в триптофане относит его к группе классических гидрофобных аминокислот, что отражается в самом высоком h_{xy} при взаимодействии с SDS. Самый низкий энтальпийный коэффициент парного взаимодействия для Asn определяется наличием в нем дополнительного центра специфической сольватации $\text{O}=\text{C}-\text{NH}_2$, вызывающего увеличение экзотермичности растворения за счет прямых взаимодействий с гидрофильной частью додецилсульфата натрия.

Обнаружен рост энтальпийных парных коэффициентов взаимодействия h_{xy} аминокислот с SDS с уменьшением показателей гидрофобности в том же ряду, что означает доминирование в изученной концентрационной области гидрофобных эффектов, процессов ассоциации алкильных неполярных боковых цепей биомолекул с сольфобной частью додецилсульфата натрия и энтропийной составляющей в термодинамике растворения биомолекул в растворе поверхностно-активного вещества.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ №15-43-03003-р_центр_а

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВОДОРОДНЫХ СВЯЗЕЙ В МОЛЕКУЛЯРНЫХ КРИСТАЛЛАХ 3,5-ДИМЕТИЛПИРАЗОЛА

Чичерин К.А., Волкова Т.Г.

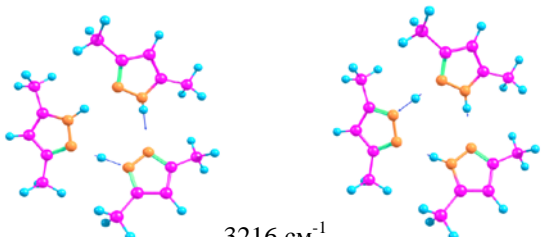
Ивановский государственный университет, Иваново, Россия
kostiach4erin2014@yandex.ru

Соединения, имеющие в структуре пиразольный фрагмент, входят в состав многих лекарственных средств, успешно применяются для синтеза координационных соединений, поэтому вызывают повышенный интерес. Кроме того, интерес к ним вызван и наличием водородных связей, которые являются основным мотивом при самоорганизации молекул. И это делает производные пиразола моделями для экспериментальных и теоретических исследований природы водородной связи.

Семейство пиразолов, содержащих только заместители Н и СН₃, проявляет широкий разброс в физических свойствах, которые могут быть непосредственно связаны с тем, как молекулы самоорганизуются в твердом состоянии. Водородно-связанные мотивы пиразолов являются повторяющейся особенностью этого семейства.

Целью настоящей работы стало теоретическое исследование водородных связей в 3,5-диметилпиразола методами квантовой химии.

Моделирование проводилось в рамках теории самосогласованного реакционного поля в программе PC GAMESS [1] методом DFT/B3LYP/6-31G (d, p) с полной оптимизацией геометрии без ограничений по симметрии. Теоретические спектры были получены на основе результатов расчета силового поля в гармоническом приближении. Визуализация результатов расчета проводилась в программе ChemCraft [2].

Валентные колебания атомов водорода в N-H...N в тримере 3,5-диметилпиразола	Водородная связь	Расстояние N-H...N, Å	Угол N-H...N, град.
	N ₃ -H ₂ -N ₂₂	2.92	175
	N ₂₀ -H ₁₇ -N ₃₃	2.94	171
	N ₃₄ -H ₃₂ -N ₅	2.92	177

Данные расчета говорят о том, что молекулы 3,5-диметилпиразола одновременно являются донорами и акцепторами протонов.

- Zhurko G.A., Zhurko D.A. // Chemcraft v. 1.4 beta. Available at: <http://www.chemcraftprog.com>
- Granovsky, A.A. PCGAMESS version 7.1/ A.A Granovsky// Available at: <http://classic.chem.msu.su/gran/gamess/index.html>.

ТЕПЛОВЫЕ ЭФФЕКТЫ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МЕДИ(II) С НИКОТИНАТ-ИОНОМ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДА

Чеснокова Н.А., Граждан К.В., Гущина А.С., Куранова Н.Н.

Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия
oxi705@isuct.ru

Никотиновая кислота (пиридин-3-карбоновая кислота) является витамином группы В (витамин РР). Участвует в ряде коферментных и некоферментных реакций в организме. Диметилсульфоксид (ДМСО) находит применение в качестве растворителя при производстве лекарственных форм.

В настоящей работе изучено влияние водно-диметилсульфоксидного растворителя на равновесие комплексообразования ионов Cu²⁺ с никотинат-ионом. Полученные данные рассмотрены с позиций сольватационно-термодинамического подхода [1], основанного на оценке вкладов сольватационных характеристик каждого участника процесса в изменение термодинамических параметров реакции при переходе от водного раствора к смешанным растворителям:

$$\Delta_i Y_r^o = \Delta_i Y_S^o - \Delta_i Y_W^o = \Delta_i Y_{ML}^o - \Delta_i Y_M^o - \Delta_i Y_L^o$$

здесь $\Delta_i Y_{ML}^o$, $\Delta_i Y_M^o$, $\Delta_i Y_L^o$ – изменение термодинамической характеристики (G, H, S) при переносе комплексного соединения, иона металла и лиганда из воды (W) в растворитель (S).

Секция 1

Тепловые эффекты реакции измерены с помощью микрокалориметрической системы ТАМ Ш. В реакционную ячейку помещали водно-диметилсульфоксидный раствор перхлората меди(II) (концентрация в интервале 0.00227–0.06543 моль·л⁻¹), в шприце-дозаторе находился раствор никотината натрия (концентрация в интервале 0.02185–0.04119 моль·л⁻¹), приготовленный на основе растворителя с соответствующим содержанием диметилсульфоксида. Необходимые для расчета константы комплексообразования и кислотно-основного равновесия получены ранее [2].

Изменение энергии Гиббса реакции происходит немонотонно с экстремумом при 0.1 мол.д. ДМСО (табл.). Увеличение концентрации неводного компонента (выше 0.1 мол.д.) приводит к уменьшению экзотермичности реакции комплексообразования никотинат-иона.

Таблица.

Термодинамические характеристики процесса комплексообразования меди(II) с никотинат-ионом в водно-диметилсульфоксидных средах, кДж·моль⁻¹. $T = 298.15$ К

$X_{\text{ДМСО}}, \text{ м. д.}$	0.0	0.1	0.3	0.5
$\Delta_r G^\circ \pm 0.30$	-18.53	-27.14	-25.89	-21.95
$\Delta_r H^\circ \pm 1.30$	-9.49	-18.03	-10.99	-14.85
$T\Delta_r S^\circ \pm 0.4$	-9.04	-9.11	-14.90	-7.10

Работа выполнена в НИИ термодинамики и кинетики химических процессов ИГХТУ в рамках Государственного задания (проект № 4.7104.2017/8.9) при поддержке Совета по грантам при Президенте Российской Федерации (проект № 14.Z56.16.5118-МК). Исследование проведено с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ФГБОУ ВО «ИГХТУ».

1. В.А. Шарнин. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*, 2005, **48**, 44-53.
2. К.В. Граждан, А.С. Гущина, С.В. Душина и др. *Известия Академии наук. Серия химическая*, 2015, 2597-2600.

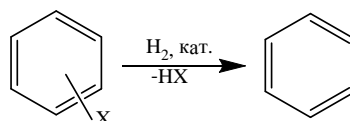
ГИДРОДЕГАЛОИДИРОВАНИЕ МОНОГАЛОГЕНБЕНЗОЛОВ В МЯГКИХ УСЛОВИЯХ НА 1% Pd/C

Калмыков П.А., Лебедев С.О., Магдалинова Н.А., Клюев М.В.
Ивановский государственный университет, Иваново, Россия
pasha198907rex@mail.ru

В современных материалах, используемых в повседневной деятельности человека, достаточно часто встречаются галогенсодержащие соединения, которые в конечном итоге требуют переработки. Существующие на сегодняшний день методы утилизации таких соединений – сжигание и захоронение, не совершенны. Альтернативой может служить каталитическое гидродегалогенирование (ГД), которое представляет собой частный случай процесса гидрирования – восстановления органических соединений молекулярным водородом. Он широко применяется как один из мягких и эффективных средств восстановления различных классов органических соединений и относится к реакциям «зеленой химии». Кроме того, в результате ГД получают продукты, которые можно использовать в дальнейших химических превращениях или как самостоятельные продукты.

В работе приведены результаты квантово-химических расчетов монозамещенных галогенбензолов в приближении ВЗЛР в программном комплексе GAUSSIAN 03. В расчетах использовался корреляционно-согласованный валентно-трехэкспонентный базис cc-pVTZ. Все расчеты проводились с учетом неспецифической сольватации в рамках модели РСМ в среде этанола (диэлектрическая проницаемость среды 24.852). Проведено сопоставление расчетных и экспериментальных данных по ГД хлорбензола, бромбензола и йодбензола в мягких условиях (органический растворитель, температура 318 К, $P_{H_2} = 1$ атм) на 1% Pd/C (схема). Показано, что палладийсодержащий катализатор проявляет активность в модельных реакциях ГД моногалогенбензолов в приведенных условиях.

Схема



Полученные кинетические характеристики ГД хлорбензола и бромбензола в среде этанола при температуре 318 К в присутствии 1% Pd/C оказались близки, что согласуется с квантово-химическими расчетами. В случае ГД йодбензола скорость реакции практически равна нулю. В связи с чем, предположено, что йодбензол является каталитическим ядом для исследованного катализатора. На

Секция 1

примере гидрирования нитробензола показано, что добавление йодбензола к реакционной смеси полностью ингибирует реакцию. При этом добавление KI (присутствие ионов I⁻) в систему не сказывается на скорости гидрирования нитробензола. Таким образом, причиной дезактивации катализатора является йодбензол, который, по-видимому, координируется на его активных центрах, и реакция ГД прекращается.

Работа выполнена при финансовой поддержке ФСР (конкурс УМНИК-2015 дог. № 8385 ГУ2/2015).

АГЛОМЕРАЦИЯ МОЛЕКУЛ В РАСТВОРАХ *o*-ДИХЛОРБЕНЗОЛА С АЦЕТОНИТРИЛОМ ПО ДАННЫМ МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

Алексеев Е.С., Богдан Т.В.

*Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, Москва, Россия
esalexeev@gmail.com*

Согласно современным представлениям, жидкость является микрогетерогенной фазой – так, в ее структуре можно выделить области неоднородности, связанные с образованием молекулярных агломератов. В рамках исследования жидких галоген-замещенных бензолов и растворов на их основе было показано, что агломерация в данных системах происходит посредством контактов между атомами галогена и благодаря специфическим взаимодействиям бензольных колец. Ранее мы установили [1], что структура жидкого *o*-дихлорбензола определяется существованием протяженной сетки контактов между атомами галогена, подобно системе водородных связей в воде. Существующие данные о структуре ацетонитрила свидетельствуют об образовании различных по структуре агломератов: димеров – посредством контактов между нитрильными группами и циклических олигомеров благодаря контактам метил-нитрил.

В настоящей работе нами было проведено моделирование методом классической молекулярной динамики растворов *o*-дихлорбензола с ацетонитрилом при концентрациях 0.03, 0.05, 0.10, 0.20, 0.30, 0.40, 0.50, 0.60, 0.70, 0.80, 0.90, 0.95, 0.97 м.д. ацетонитрила. Моделирование было проведено в NPT-ансамбле при температуре 298 К и давлении 1 атм с использованием силового поля OPLS-AA. В расчетную ячейку растворов входило 2700 молекул, для чистых жидкостей – 1000. Длина молекулярно-динамических траекторий для каждой концентрации составила 0.5 нс. Исследуя гомо- и гетеромолекулярную агломерацию в растворах мы выявили роль разных типов взаимодействий в структуре растворов при разных концентрациях.

Было обнаружено, что в ацетонитриле – как и в *o*-дихлорбензоле – наблюдается образование протяженных агломератов, содержащих более 90% молекул в ячейке. Во всей области концентраций в растворах ацетонитрила и *o*-дихлорбензола наблюдается образование агломерата, включающего в себя более 95% молекул в расчетной ячейке и образованного различными типами взаимодействий – как между нитрильными группами, так и благодаря взаимодействиям хлор-метил и хлор-хлор. При концентрации 0.40 м.д. ацетонитрила наблюдается разрушение единого хлор-агрегата, образованного молекулами *o*-дихлорбензола. Аналогичное разрушение сетки контактов N...C в ацетонитриле наблюдается при концентрации 0.60 м.д. *o*-дихлорбензола.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант N 16-03-00931).

1. Е.С.Алексеев, Т.В.Богдан. *Ж. Структур. Химии*, 2016, **57**, 1664-1672.

ВЛИЯНИЕ НЕКОТОРЫХ ФАКТОРОВ НА СТАБИЛЬНОСТЬ РАСТВОРА KDP

Лясникова М.С., Баскакова С.С., Маноменова В.Л., Руднева Е.Б., Волошин А.Э.
ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, Москва, Россия

В рамках работы по исследованию сверхскоростного роста кристаллов KDP, при реализации механизма двумерного зародышеобразования, ранее было установлено, что происходит повышение структурного совершенства кристаллов, при этом нормальная скорость роста кристаллов достигает 20 мм/час [1]. Одной из основных проблем на пути реализации метода является недостаточно высокая при таких больших пересыщениях стабильность раствора. Поэтому была определена ширина метастабильной области и исследованы некоторые факторы, влияющие на устойчивость раствора KDP.

Определена температурная зависимость ширины метастабильной зоны путем исследования растворов KDP с температурой насыщения 65 – 80 °С. Во всех проведенных экспериментах происходило гетерогенное зародышеобразование.

Секция 1

Установлено, что скорость принудительного охлаждения раствора оказывает влияние на его устойчивость. Чем выше эта скорость, тем меньше величина максимально достижимого пересыщения, что может объясняться образованием переохлажденных областей раствора, контактирующих с охлаждаемыми участками водяного термостата, и увеличением градиента температуры в растворе.

Исследовано влияние pH на устойчивость растворов к спонтанному зарождению кристаллов. При pH 2.5, 3.9 и 5.4 растворы, насыщенные при 75 °С, оказались стабильнее, чем насыщенные при 65 и 80 °С. Высказано предположение, что это может быть связано с изменением вязкости растворов.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 16-29-11785-офи-м).

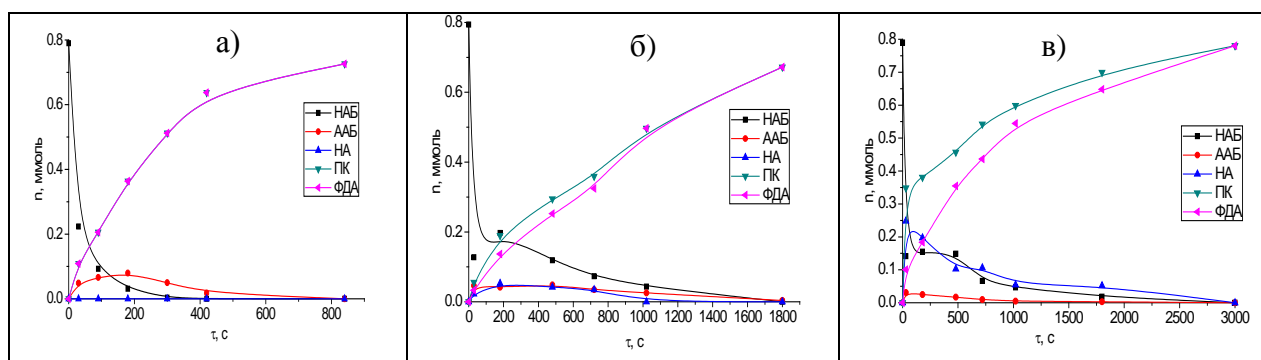
1. А. Е. Voloshin, S. S. Baskakova, E. B. Rudneva. *Journal of Crystal Growth*, 2017, **457**, 337-342.

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА РАСТВОРИТЕЛЯ НА СКОРОСТЬ ГИДРОГЕНИЗАЦИИ ЗАМЕЩЕННЫХ НИТРО- И АЗОБЕНЗОЛОВ В 4-НИТРО-2'-ГИДРОКСИ-5'-МЕТИЛАЗОБЕНЗОЛА

Белова А., Хоанг Ань, Лефедова О.В.

*Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия
153000, Россия, г. Иваново, пр. Шереметевский, 7
physchem@isuct.ru*

Изучение кинетики гидрогенизации 4-нитро-2'-гидрокси-5'-метилазобензола (4НАБ) в водных растворах 2-пропанола различного состава является основанием для раскрытия причин влияния растворителя на реакционную способность нитро- и азогрупп в исходном соединении. При проведении кинетического опыта был использован статический метод проведения реакции гидрогенизации в полузакрытой системе при постоянных температуре и давлении водорода с интенсивным перемешиванием жидкой фазы. В качестве катализаторов были использованы скелетный никель (никель Ренея), полученный по стандартной методике. В качестве методов анализа использовали спектрофотометрический метод, тонкослойную и высокоэффективную жидкостную хроматографию. В работе было изучено влияние добавок уксусной кислоты и гидроксида натрия к водному раствору 2-пропанола азеотропного состава ($x_2=0.68$) на скорость гидрогенизации 4НАБ на скелетном никелевом катализаторе. На рисунке приведены кинетические кривые, характеризующие процесс гидрогенизации 4НАБ в водных растворах 2-пропанола различных составов.



Изменение количества 4НАБ и продуктов его гидрогенизации на скелетном никеле в водных растворах 2-пропанола при $T = 288$ К, $m_{кат} = 0.625$ г, $n_{4НАБ}^0 = (0.790 \pm 0.005)$, $V_{ж.ф.} = 100$ см³. а) 2-пропанол-вода+NaOH (0,01M), б) 2-пропанол-вода, в) 2-пропанол-вода+CH₃COOH (0,01M)

Полученные результаты позволяют представить схему превращений 4НАБ в виде параллельно-последовательных стадий. Одно из направлений включает превращение 4НАБ через 4-нитроанилина (НА) и 2-амино-4-крезол (ПК) вследствие гидрирования азогруппы, а второе - превращение 4НАБ в 4-амино-2'-гидрокси-5'-метилазобензола (ААБ) за счет восстановления нитрогруппы. К завершению реакции все промежуточные соединения восстанавливаются до ПК и 1,4-фенилендиамин (ФДА). При введении уксусной кислоты в состав нейтрального растворителя 2-пропанол-вода, увеличивается вклад направления, связанного с превращением азогруппы (I), а при введении основания – с превращением нитрогруппы (II) в молекуле 4НАБ. Так соотношение указанных направлений при переходе от растворителя с добавкой кислоты к растворителю, содержащему гидроксид натрия изменятся как (I: II) 70:30 и 30:70 соответственно. Действие кислоты и щелочи на изменение скоростей превращения нитро- и азогруппы в 4НАБ не противоречит ранее полученным результатам для гидрогенизации индивидуальных, соединений, содержащих нитро- и азогруппы.

ОСОБЕННОСТИ ТЕРМОХИМИИ СОЛЬВАТАЦИИ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В БИНАРНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

Петров А.А., Ракипов И.Т.

Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань, Россия
dobriy_letchik@mail.ru

Исследования сольватационных явлений в бинарных растворителях представляют собой значительный теоретический и практический интерес, поскольку применение бинарных растворителей расширяет возможности варьирования свойств среды с целью детального исследования механизма явлений и подбора оптимального растворителя для различных практических задач. Как известно, реакционную способность биологических молекул определяет водородное связывание, поэтому будет важным оценить её энергетику и степень связывания основания с протонодонором при переходе от двойных к тройным системам.

На сегодняшний день существуют достаточно развитые подходы по оценке энергии водородной связи в индивидуальных растворителях, однако изучение бинарных систем затруднено, поскольку имеет место явление предпочтительной сольватации. Поэтому одной из задач данной работы является оценка вкладов межмолекулярных взаимодействий при переходе от двойных к тройным системам.

Проведена оценка энтальпий водородных связей протонодоров в бинарных растворителях (одним из которых является протоноакцептор). Установлено, что при в широком интервале концентраций протоноакцептора степень закомплексованности ниже 1. Степень закомплексованность подтверждается ИК-спектральными исследованиями. Установлено что увеличение длины алкильного хвоста значительно определяет степень закомплексованности протонодонора в бинарном растворителе. При этом показано, что степень закомплексованности увеличивается в ряду С-Н, N-Н, O-Н.

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СИЛЬНЫХ ВОДОРОДНЫХ СВЯЗЕЙ В МОЛЕКУЛЯРНЫХ КРИСТАЛЛАХ ГЛИЦИНА

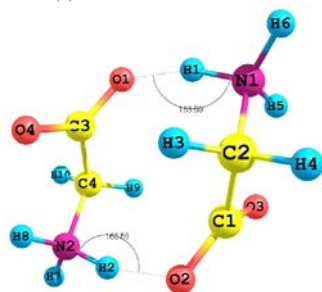
Лысенко А.А., Волкова Т.Г.

Ивановский государственный университет, Иваново, Россия
lisenokalena1996@gmail.com

В последнее время все больший интерес представляет изучение межмолекулярных взаимодействий, в частности, водородных связей в конденсированных средах и, прежде всего, в биомолекулах и в живых системах.

Глицин – простейшая аминокислота, входит в состав многих лекарственных препаратов. Основной фармакологической формой в препаратах, представленных в продаже, является его α -форма. При кристаллизации глицина из растворов при нормальных условиях образуются кристаллы разных типов, которые относятся к трем различным полиморфным модификациям α -, β - и γ -формы. Длительное хранение, транспортировка и технологическая обработка сказываются на состоянии фармацевтических препаратов, содержащих аминокислоты. Это происходит в результате перестройки системы водородных связей при протекании твердофазных превращений в кристаллах полиморфных модификаций.

Целью настоящей работы стало теоретическое исследование сильных водородных связей в глицине методами квантовой химии.



Водородная связь	Частота, cm^{-1}	R, Å	\angle (N-H...O), град.
(N ₁₅ -H ₄ ...O ₃)	2511	2.61	164
(N ₁₃ -H ₁₄ ...O ₆)	2582	2.61	164

Моделирование проводилось в рамках теории самосогласованного реакционного поля в программе PC GAMESS [1] методом DFT/B3LYP/6-31G (d, p) с полной оптимизацией геометрии без ограничений по симметрии. Теоретические спектры были получены на основе результатов расчета силового поля в гармоническом приближении. Визуализация результатов расчета проводилась в программе ChemCraft [2]. В молекулярном кристалле глицин находится в цвиттер-ионной форме, которая по данным квантово-химических расчетов образует сильную «цвиттер-ионную водородную связь» [3] с другой молекулой

Секция 1

глицина. Показано, что данный тип связи образуется при переходе атома водорода аминогруппы одной молекулы к карбоксильному кислороду второй молекулы. Полученные данные согласуются с существующими представлениями о кристаллической структуре глицина.

1. A.A. Granovsky PCGAMESS version 7.1, <http://classic.chem.msu.su/gran/gamesess/index.html>
2. Zhurko G.A., Zhurko D.A. // Chemcraft v. 1.4 beta. Available at: <http://www.chemcraftprog.com>
3. Колесов, Б.А. КР–спектроскопия молекулярных кристаллов: методические особенности, возможности и некоторые результаты / Б.А. Колесов // Тезисы докладов Пятого «Сибирского семинара по спектроскопии комбинационного рассеяния света», Новосибирск, 28–30 сентября 2015. – с. 3.

СМЕШАННОЛИГАНДНОЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ КОМПЛЕКСОНАТОВ НИКЕЛЯ С ТРИГЛИЦИНОМ В РАСТВОРЕ

Соболева И.А.

Ивановский государственный университет, Иваново, Россия

Irina-Alex-Soboleva@yandex.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. Иммунизация комплексонатов (Ida, Nta) металлов используется при разделении белковых молекул в процессе аффинной хроматографии. Выявление способов координации комплексона и белковой молекулы в составе образующихся смешанных комплексов является актуальной задачей.

В ходе работы была проведена серия рН-метрических титрований растворов, содержащих NiIda (NaNiNta) и HGGG, раствором NaOH при 25°C и ионной силе 0,5 (KNO₃) при соотношении NiY : GGG = 1:1. ЭДС цепи с переносом, включающей стеклянный и хлорсеребряный электроды, измеряли компенсационным методом. Обработку экспериментальных данных рН-метрических измерений проводили по программе PHMETR. Согласие между рассчитанной кривой и экспериментом достигалось только при учете образования наряду с NiYGGG (заряды опущены) смешанного комплекса состава NiYGGGH₂, в котором, по всей видимости, наряду с аминогруппой в координации участвуют диссоциированные пептидные группы триглицина.

Для систем Ni-Ida-GGG и Ni-Nta-GGG была проведена серия калориметрических измерений и рассчитаны тепловые эффекты образования смешанных комплексов. Были также сняты электронные спектры поглощения. Измерение оптической плотности проводили на спектрофотометре КФК-3. Обработку спектрофотометрических данных проводили по программе FTMT. Сопоставление спектральных данных и данных термодинамики позволило предложить наиболее вероятный тип координации молекулы триглицина в смешанных комплексах.

Работа выполнена под руководством к.х.н., доц. Пырзу Д.Ф.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ РАСТВОРИМОСТИ НОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ КЛАССА АДАМАНТАНОВ В БУФЕРНОМ РАСТВОРЕ

Чебрякова А.И.^{1,2}, Волкова Т.В.²

¹*Ивановский государственный химико-технологический университет,*

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

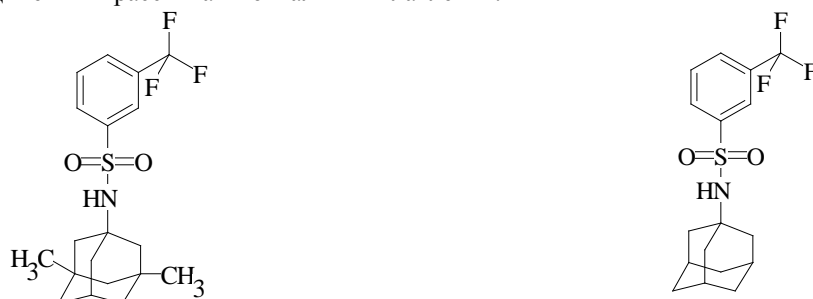
annachebryakova@mail.ru

Болезнь Альцгеймера, относящаяся к нейродегенеративным заболеваниям, является распространенной формой деменций в пожилом возрасте и развивается с участием широкого круга различных внутри- и экстра-клеточных биологических систем. Производные сульфонамидов с адамантановым фрагментом в структуре имеют большие перспективы стать реальными препаратами для интенсивной терапии болезни Альцгеймера. Современный фармацевтический рынок требует интенсивного развития новых подходов к направленному дизайну лекарственных веществ. В настоящее время принцип исследования вновь синтезируемых веществ предполагает в первую очередь изучение физикохимических свойств, определяющих транспортные свойства соединений на пути к биологическим рецепторам в организме, что способствует существенному сокращению расходов на *in vivo* эксперименты. Растворимость в биологически значимых растворителях наряду с мембранной проницаемостью является важнейшим параметром, определяющим биодоступность при пероральном применении, и служит критерием для классификации лекарственного соединения по Биофармацевтической классификационной системе.

Секция 1

Объектами данного исследования являлись производные соединений класса сульфонамидов, в структуре которых присутствует адамантовый фрагмент, относящиеся к группе веществ, способных проявлять нейропротекторное действие.

Для этих соединений методом изотермического насыщения измерена растворимость в буферном растворе pH 7.4, моделирующем плазму крови в температурном интервале 293 – 315 К. Рассчитаны стандартные термодинамические функции растворения изученных веществ: энтальпия, энтропия и энергия Гиббса. Методом дифференциально-сканирующей калориметрии определены температуры плавления соединений и рассчитаны энтальпии плавления.



Структурные формулы исследуемых соединений.

На основании полученных результатов сделаны выводы о влиянии заместителей в адамантовом кольце на растворимость и термодинамические параметры растворения исследуемых соединений.

ПРИМЕНЕНИЕ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ КАЧЕСТВЕННОГО СОСТАВА СЛЮНЫ ЧЕЛОВЕКА

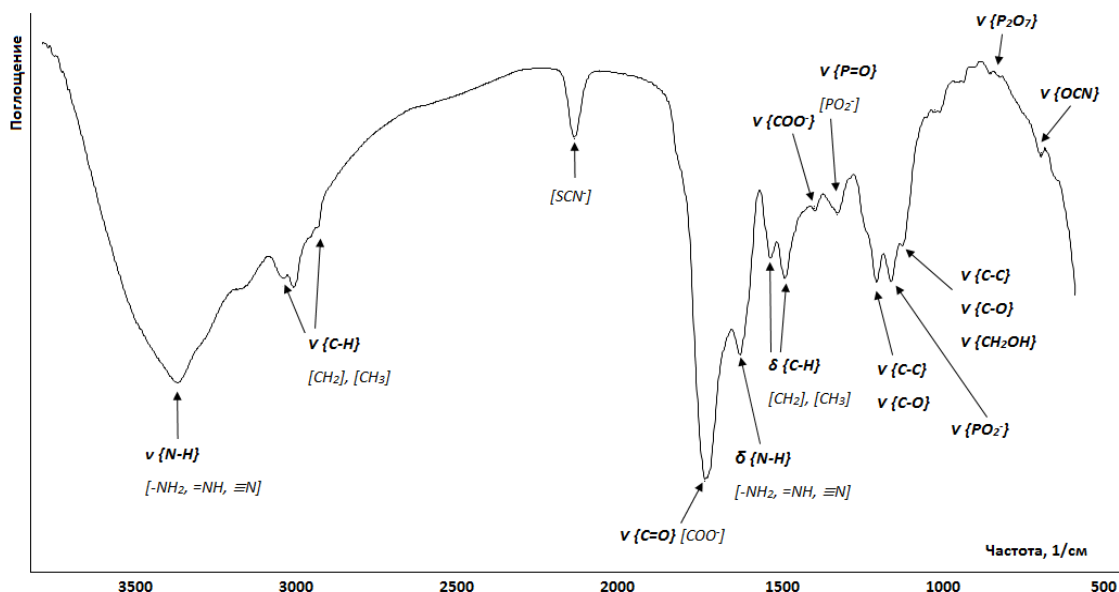
Бельская Л.В.^{1,2}, Сарф Е.А.²

¹Омский государственный технический университет, Омск, Россия

²ООО «ХимСервис», Москва, Россия

Ludab2005@mail.ru

Метод ИК-спектроскопии практически не применяется в клинической лабораторной диагностике в связи с необычайной сложностью состава и строения биологических жидкостей. Цель исследования – определение качественного функционально-группового состава слюны человека методом инфракрасной спектроскопии. Материалы и методы. Образцы слюны объемом 50 мкл высушивали в течение суток на подложке из селенида цинка в термостате при 37°C. ИК-спектры поглощения регистрировали на ИК-Фурье-спектрометре «ФТ-801» (СИМЕКС) в диапазоне 500-4000 см⁻¹.



На ИК-спектре слюны можно выделить три основные группы макромолекул: липиды (3000-2800 см⁻¹), белки (1700-1600 см⁻¹ и 1560-1500 см⁻¹) и нуклеиновые кислоты (1250-1000 см⁻¹). Широкая полоса поглощения при 3273 см⁻¹ соответствует амиду А. Узкая полоса средней интенсивности при 2057 см⁻¹ относится к тиоцианатным анионам (SCN⁻). Данная полоса характерна именно для слюны и проявляется

Секция 1

в области спектра, которая обычно не содержит никакого пикового поглощения из биологических образцов. Две узкие полосы, расположенные при 1649 см^{-1} и 1543 см^{-1} , классифицированы как полосы поглощения амида I и II, соответственно. Полоса, наблюдаемая при 1075 см^{-1} в спектрах слюны, соответствует фрагментам сахаров. Оставшиеся менее интенсивные полосы поглощения соответствуют метиленовым группам боковых цепей аминокислот в белках и липидах (1452 см^{-1}), боковых цепей аминокислот (1396 см^{-1}), амиду III /фосфолипидам ($1286\text{--}1320\text{ см}^{-1}$) и фрагментам сахаров, гликозилированных белков и фосфатным группам в нуклеиновых кислотах ($1080\text{--}950\text{ см}^{-1}$).

3D МОДЕЛИРОВАНИЕ ЭЛЕМЕНТОВ УСТАНОВКИ ФЛЮИДНОЙ СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ МОЛЕКУЛЯРНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ ДЛЯ ПОДАЧИ И ПОДДЕРЖАНИЯ ДАВЛЕНИЯ

Щепин Д.В.¹, Догадкин С.А.¹, Ходов И.А.^{2,3}

¹Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

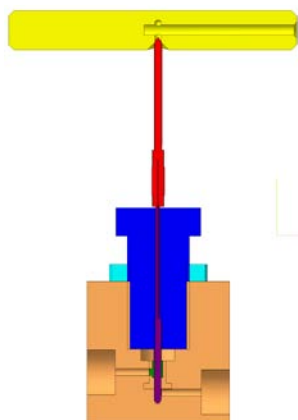
²Институт химии растворов им. Г.А.Крестова Российской академии наук, Иваново, Россия

³Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань, Россия

iakh@isc-ras.ru

Проектирование и создание уникальных химических установок является одной из ключевых задач современной физической химии. В настоящее время все большее внимание уделяется исследованию химических процессов при сверхкритическом состоянии вещества методами молекулярной спектроскопии (ИК, ЯМР). Для эффективного проведения экспериментов необходимо стабильное и надежное поддержание заданных параметров состояния. С целью обеспечения получения надежных результатов становится необходимым разрабатывать эффективные системы поддержания давления при сверхкритических параметрах состояния.

В настоящей работе были созданы 3D модели элементов установки для создания и поддержания давления в необходимых диапазонах значений. В частности, как показано на рисунке была создана модель игольчатого клапана с коническим уплотнением, особенностью которого является двухходовые



прямоточные вентиля. В данном элементе установки присутствует семь уникальных деталей, каждая из которых была смоделирована в трехмерном измерении. Последующая сборка данного элемента установки была приведена в соответствии со строго определенном порядке.

Таким образом, была создана 3D модель клапана с коническим уплотнением, были выявлены особенности его конструкции с целью выявления возможности усовершенствования данного элемента.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (гос. задание No 4.10008.2017/5.2), исследования методом ЯМР проведены при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты No 160300640, No 1653150007 и No 170300459), Совета по грантам Президента Российской Федерации (программа государственной поддержки молодых ученых-кандидатов наук, грант МК9048.2016.3), а также за счет средств субсидии, выделенной в рамках государственной поддержки Казанского (Приволжского)

федерального университета в целях повышения его конкурентоспособности среди ведущих мировых научнообразовательных центров.

1. Н.А.Сторчак, В.И.Гегучадзе. Моделирование трехмерных объектов в среде компас 3D. Волгоград: РПК "Полетехник", 2006, 216.

ВВЕДЕНИЕ ФОТОУПРАВЛЯЕМОГО ФРАГМЕНТА В ПРИРОДНОЕ СОЕДИНЕНИЕ ГОССИПОЛ, ПРОЯВЛЯЮЩЕЕ ВЫРАЖЕННОЕ ФИЗИОЛОГИЧЕСКОЕ ДЕЙСТВИЕ

Малай В.И., Ожогин И.В., Лукьянова М.Б., Лукьянов Б.С., Муханов Е.Л.

НИИ физической и органической химии Южного федерального университета

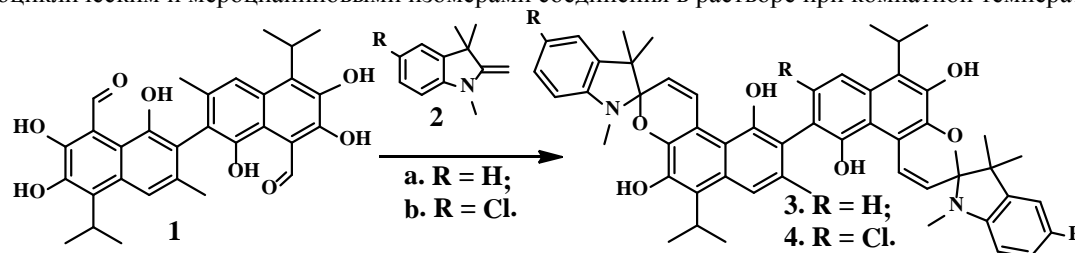
344090, Ростов-на-Дону, просп. Стачки 194/2.

e-mail: vasya.1631@yandex.ru

Ранее уже были предприняты попытки к получению противоопухолевых препаратов, имеющих в своей структуре фотоуправляемые фрагменты. Так группой ученых из Германии и Франции были получены и исследованы препараты на основе азосоединений, по структуре приближенных к природному алкалоиду

Секция 1

трополонового ряда, колхицину, такая модификация колхицина позволила с помощью видимого света контролировать антибластомное действие препарата и проводить точечную атаку раковых клеток [1]. Госсипол **1**, природный пигмент хлопчатника, ранее был исследован в качестве препарата, блокирующего действие онкогенного белка **Musashi-1** [2]. Госсипол специфично связывается с белком **Musashi-1**, благодаря чему и оказывает на него инактивирующее действие. Наша задача заключалась во введении фотоуправляемого фрагмента в молекулу госсипола с помощью уже существующих в молекуле функциональных групп. Такая модификация в дальнейшем может позволить избирательно инактивировать онкогенный белок с помощью изменения его пространственной и электронной конфигурации при протекании реакции фотораскрытия спиропиранового фрагмента. В рамках данной стратегии нами был осуществлен синтез бис-спиропиранов **3** и **4** взаимодействием оснований Фишера **2** и госсипола **1**. Данные ЯМР ^1H помогли зафиксировать наличие равновесия между закрытым спироциклическим и мероцианиновыми изомерами соединения в растворе при комнатной температуре.



1. M. Borowiak, W. Nahaboo, M. Reynders, K. Nekolla, P. Jalinot, J. Hasserodt, M. Rehberg, M. Delattre, S. Zahler, A. Vollmar, D. Trauner. *Cell*, 2015, **162**, 403–411.
2. L. Lan, C. Appelman, A. R. Smith, J. Yu, S. Larsen, R. T. Marquez, H. Liu, X. Wu, P. Gao, A. Roy, A. Anbanandam, R. Gowthaman, J. Karanicolas, R. N. De Guzman, S. Rogers, J. Aubé, M. Ji, R. S. Cohen, K. L. Neufeld, L. Xu. *Molecular Oncology*, 2015, **9** (7), 1406 – 1420.

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КИСЛОТНО-ОСНОВНЫХ СВОЙСТВ НИТРОЗАМЕЩЁННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ 5-ФЕНИЛ- β -ОКТААЛКИЛПОРФИНА

Плотникова А.О.¹, Иванова Ю.Б.², Семейкин А.С.¹, Любимова Т.В.^{1,2}, Мамардашвили Н.Ж.²

¹Ивановский Государственный химико-технологический университет,
Россия, 153460 г. Иваново, пр. Шереметевский, 7.

²Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН,
Россия, 153045, г. Иваново, ул. Академическая, 1

e-mail: jjiv@yandex.ru

Методом спектрофотометрического титрования исследованы кислотные свойства 10,15-динитро-5-фенил-2,3,7,8,12,-13,17,18-октаметилпорфина, 10,15,20-тринитро-5-фенил-2,3,7,8,12,13,17,18-октаметилпорфина и 10,15,20-тринитро-5-(4-нитрофенил)-2,3,7,8,12,13,17,18-октаметилпорфина в системах HClO_4 – ацетонитрил и 1,8-диазаби-цикло[5.4.0]ундец-7-ен – ацетонитрил при 298К.

Исследуемые соединения идентифицированы методами электронной абсорбционной, ИК, ^1H ЯМР спектроскопии.

Установлено, что в основных и кислых средах все нитро – производные 5-фенил- β -октаалкилпорфина последовательно образовывали моно - и дважды протонированные и депротонированные формы лигандов по внутрициклическим атомам азота. Определены параметры электронных спектров поглощения и концентрационные интервалы существования полученных моно - и дважды протонированных и депротонированных форм соответствующих лигандов, а также их константы кислотной и основной диссоциации.

Анализ влияния нитрогрупп на реакционную способность синтезированных соединений показал, что основной вклад в изменении кислотно-основных свойств нитропроизводных 5-фенил- β -октаалкилпорфина суммируется и связан с акцепторным влиянием NO_2 -групп и со структурными эффектами деформации плоскостного строения макроцикла. В докладе обсуждается возможность направленного изменения химической модификации макроцикла для управления реакционной способностью этого класса соединений.

**ОСОБЕННОСТИ РЕАКЦИИ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ
ГЕКСА(М-ТРИФТОРМЕТИЛФЕНИЛ)БЕНЗОПОРФИРАЗИНА С АЦЕТАТОМ ЦИНКА В
СИСТЕМЕ АЗОТСОДЕРЖАЩЕЕ ОСНОВАНИЕ – БЕНЗОЛ**

Садовская И.Н., Осипова Г.В., Петров О.А.

Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия
i-sadovskaya@inbox.ru

Важным свойством порфиразинов является их способность вступать в реакции комплексообразования с солями металлов, среди которых особое место занимает цинк, так как он участвует в качестве кофермента в ферментативных реакциях. Известно, что на процесс комплексообразования немаловажную роль оказывают свойства среды. В связи с этим исследовано влияние добавок азотсодержащих оснований (В) – морфолина (Mor) и пиперидина (Pip) на реакцию комплексообразования гекса(м-трифторметилфенил)бензопорфиразина [H₂Pa(C₆H₄CF₃)₆(C₄H₄)] с ацетатом цинка [Zn(OAc)₂] в бензоле.

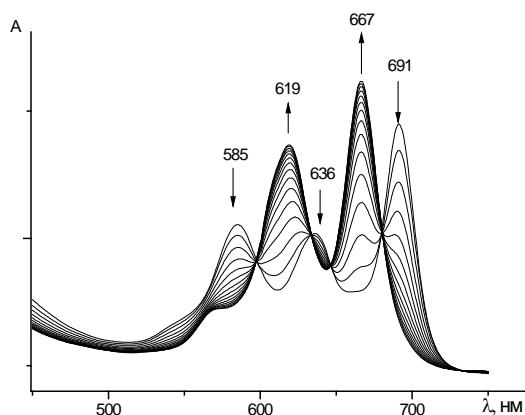
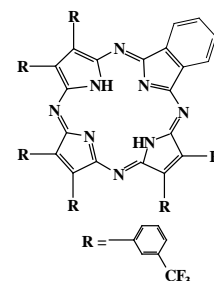


Рис. Изменение ЭСП при комплексообразовании H₂Pa(C₆H₄CF₃)₆(C₄H₄) с Zn(OAc)₂ в системе пиперидин – бензол при 318 К и C_{Pip} = 1.35 моль/л в бензоле.

Электронный спектр поглощения (ЭСП) H₂Pa(C₆H₄CF₃)₆(C₄H₄) в бензоле содержит расщепленную Q-полосу с λ_I=691 нм, λ_{II}=636 нм и λ_{III}=585 нм, характерную для D_{2h}-симметрии молекулы. При концентрации морфолина от 0.95 до 8.70 моль/л и пиперидина от 0.2 до 7.74 моль/л в бензоле спектрально фиксируется взаимодействие H₂Pa(C₆H₄CF₃)₆(C₄H₄) с Zn(OAc)₂. В ЭСП независимо от природы основания с течением времени регистрируется рост полос поглощения с λ=667 нм и λ=619 нм и одновременное уменьшение интенсивности полос поглощения при λ_I, λ_{II} и λ_{III} (рис.). Это указывает на повышение симметрии молекулы от D_{2h} до D_{4h} и свидетельствует об образовании комплекса ZnPa(C₆H₄CF₃)₆(C₄H₄). Кинетические исследования показали, что реакция комплексообразования имеет порядок равный единице по H₂Pa(C₆H₄CF₃)₆(C₄H₄) и близкий к единице по Zn(OAc)₂. Каталитическое влияние добавок морфолина и пиперидина на реакцию образования ZnPa(C₆H₄CF₃)₆(C₄H₄) иллюстрируют прямолинейные зависимости lg k₃ = f (lg C_B) с тангенсом угла наклона близким к единице. Полученные данные указывают на сложный характер активации реагирующей системы в процессе комплексообразования Zn(OAc)₂ с H₂Pa(C₆H₄CF₃)₆(C₄H₄). Предложена возможная схема механизма образования цинкового комплекса. Результаты эксперимента показывают, что максимальная скорость реакции H₂Pa(C₆H₄CF₃)₆(C₄H₄) с Zn(OAc)₂, судя по величинам k²⁹⁸, наблюдается в системе пиперидин – бензол. Замена пиперидина (pK_a = 11.23) на морфолин (pK_a = 8.50) приводит к понижению pK_a на ~2,5 единицы и, как следствие, к уменьшению k²⁹⁸ в ~7 раз. При этом E_a и ΔS[‡] процесса не претерпевает существенных изменений. Этот факт не является неожиданным, поскольку менее выраженная протонноакцепторная способность морфолина, по сравнению с пиперидином, затрудняет удаление внутрициклического протона NH-групп из плоскости макроцикла и, как следствие, затрудняет комплексообразование H₂Pa(C₆H₄CF₃)₆(C₄H₄) с Zn(OAc)₂.

**ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА ЦВИТТЕР-ИОННЫХ ИМИДАЗОЛИЕВЫХ ПРОТОННЫХ
ЖИДКОСТЕЙ**

Маров А.С.^{1,2} Жижич Ю.П.^{1,2} Глушенкова Е.В.^{1,2}

¹Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

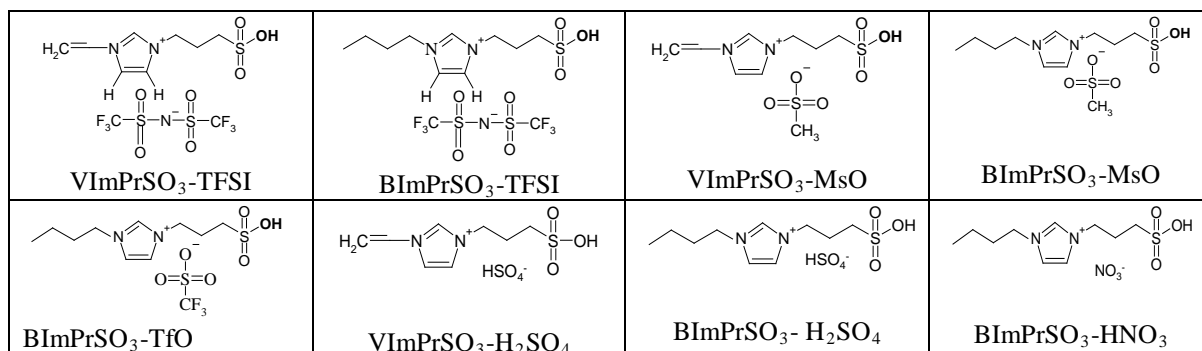
²Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново, Россия

sasha.marow@yandex.ru

В работе представлены результаты исследование транспортных свойств ионных жидкостей синтезированных на основе двух цвиттер-ионов: ВiмPrSO₃ (3-(1-бутил-1H-имидазол-3-ум-3-ил) пропан-

Секция 1

1-сульфонат) или VImPrSO₃ (3-(винил-1H-имидазол-3-ум-3-ил)пропан-1-сульфонат), и ряда кислот – доноров протона: MsO (метансульфоновой); TfO (трифторметансульфоновой); H₂SO₄ (серной); HNO₃ (азотной) и TFSI (бис(трифлюорометансульфонил)имида). Цвиттер-ионы, BImPrSO₃ и VImPrSO₃, были получены сультоновым методом и использованы в качестве оснований при синтезе протонных ионных жидкостей.



Удельная электропроводность определялась методом спектроскопии электрохимического импеданса на приборе Solartron 1260A. Величину активного сопротивления находили по высокочастотной отсечке, соответствующей объемному сопротивлению соли. Измерения проводились в температурном интервале от 25°C до 130°C в ячейке емкостью 4 мл с платиновыми электродами, токоподводами служила платиновая проволока. Значение удельной электропроводности синтезированных солей лежат в интервале 10⁻² – 10⁻⁴ Ом⁻¹·см⁻¹ в зависимости от их природы и температуры. Реологические свойства синтезированных ионных жидкостей изучались с помощью реометра PEOTECT 2.1 с измерительной системой конус-плита. Были получены изотермы кривых течения (зависимостей напряжения сдвига от скорости сдвига) ионных жидкостей в интервале температур 25-75 °С. Полученные зависимости свидетельствуют о сложном характере течения в исследуемых жидкостях. Было показано, что синтезированные ИЖ не являются ньютоновскими жидкостями во всем рассмотренном интервале скоростей сдвига. Полученные данные по вязкости и электропроводности синтезированных ионных жидкостей обсуждались с точки зрения их зависимости от природы катиона и аниона.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда грант № 16-13-10371

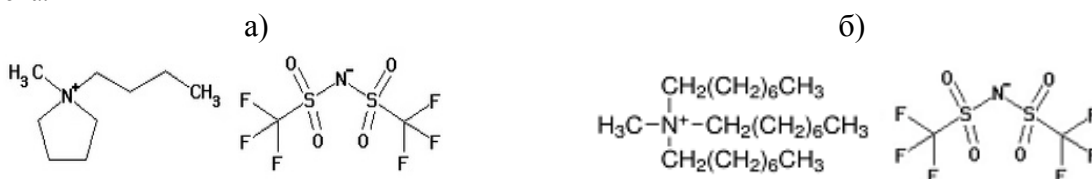
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА БИТРИФТОМТИЛСУЛЬФОНИЛ ИМИДНЫХ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ С КАТИОНАМИ [BMPy]⁺ И [MOc₃Am]⁺

Зотова Е.М.^{1,2}, Кудрякова Н.О.¹, Гришина Е.П.^{1,2}

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

² Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия
helen100695@yandex.ru

Актуальной задачей современной науки является поиск новых материалов, обладающих заданным набором физико-химических свойств для применения в традиционных и инновационных устройствах для накопления и преобразования электрической энергии. Развитие электрохимических технологий предполагает поиск новых электролитных систем, обеспечивающих их повышенную эффективность и экологическую безопасность. Одно из направлений развития – применение ионных жидкостей (ИЖ). Ионные жидкости – сравнительно новый и обширный класс органических соединений, которые рассматриваются как перспективные электролиты для электрохимических устройств. ИЖ – это расплавы органических солей, находящиеся в жидком состоянии при температуре ниже 100°C. Они состоят из крупного асимметричного органического катиона и крупного неорганического или органического аниона.



В данной работе исследованы ионные жидкости с анионом бис-(трифторметилсульфонил)имида [NTf₂]⁻ и с катионами 1-бутил-1-метилпирролидиния ([BMPy]⁺[NTf₂]⁻ Merck 98%, рис. 1а) и метилтриоктиламмония

([MOC₃Am][NTf₂] absr 99% рис.1б). Изучено температурное поведение электропроводности (от -40 до 150°C), вязкости и плотности (от 20 до 80°C) ИЖ.

Для исследуемых ионных жидкостей определены температурные зависимости удельной и эквивалентной электропроводности, вязкости, плотности и температуры стеклования. Установлено, что ИЖ с катионом [BMPy]⁺ имеет вязкость, плотность и электропроводность выше, чем ИЖ с катионом [MOC₃Am]⁺, что обусловлено более разветвленной структурой последнего. При 40-150°C температурное поведение удельной электропроводности может быть описано уравнением Аррениуса (коэффициент корреляции 0.999). Эффективная энергия активации удельной электропроводности имеет значения 21 и 35 кДж/моль для [BMPy][NTf₂] и [MOC₃Am][NTf₂] соответственно, характерные для ИЖ. Уравнение Vogel–Fulcher–Tammann было применено для описания температурного поведения вязкости и удельной электропроводности во всем исследуемом температурном диапазоне, были рассчитаны идеальные температуры стеклования T₀. Приводится сравнение полученных значений с температурами стеклования T_g, полученными нами методом дифференциальной сканирующей калориметрии (DSC, скорость сканирования температуры 10 град/мин), а также с некоторыми литературными значениями T₀.

AB INITIO STUDY OF ETHYLMETHYLSULFONE

Mkhitaryan A.S., Gabrielyan L.S.

*Department of Physical Chemistry, Yerevan State University, Yerevan, Armenia
ashotmkhitaryan94@mail.ru*

Sulfones exhibit some interesting physicochemical properties, and in terms of these features they can have both chemical and biomedical applications. Particularly, sulfones due to their high dipole moment and dielectric permittivity are the effective electrolyte medium for lithium batteries. The aim of this study is to reveal structural peculiarities of the next homologue of dimethyl sulfone (DMSO₂) – ethylmethyl sulfone (EMSO₂) by modern quantum chemical methods.

Ab initio calculations have been performed by the restricted Hartree-Fock (RHF) and density functional theory (DFT/B3LYP) methods with 6-311++G(d,p) basis set with Gaussian 09 program package. In the first step of calculations conformational analysis of EMSO₂ isolated molecule was performed to determine the most stable conformer. The energy of stable conformers, bond lengths, bond angles, dihedral angles, dipole moment, energy and charge distributions of EMSO₂ have been obtained.

Besides the structural and energetic parameters the vibrational spectral analysis of EMSO₂ at the same level of theory has been done. The calculated IR spectra were compared with the experimentally obtained value. The assignments of the fundamental vibrations have been done. It was found, that antisymmetric and symmetric SO stretch modes are red shifted relative to DMSO₂ [1].

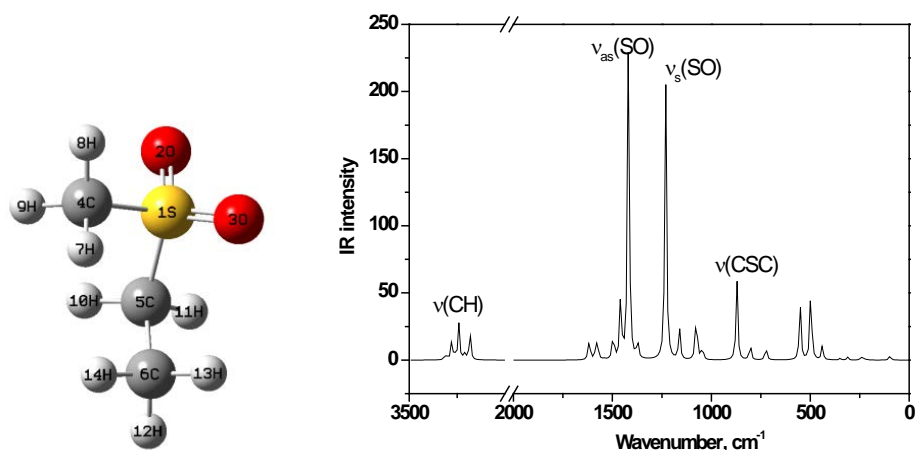


Fig.1 The optimized structure of EMSO₂ and its calculated IR spectrum.

This work was partially supported by the RA MES State Committee of Science, in the frames of the research project N 15T-1D005.

1. A. Givan, H. Grothe, A. Loewenschuss, C.J. Nielsen. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2002, **4**, 255–263.

НОВЫЙ ПОДХОД К ОПИСАНИЮ ДИФФУЗИИ РАСТВОРОВ НЕЭЛЕКТРОЛИТОВ

Киселёва А.В., Ефимов П.В.

Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина, Харьков
pavel.v.efimov@karazin.ua

Исследование транспортных свойств жидких систем играет важнейшую роль в различных аспектах химии, биохимии, фармакологии, материаловедения и промышленных технологий. Особую роль играет процесс диффузии. Среди определяемых коэффициентов диффузии значительный интерес представляют величины при бесконечном разведении (D_{AB}) и коэффициенты самодиффузии (D_{AA}) неэлектролитов. Экспериментальное определение этих параметров представляет сложную задачу. Поэтому актуальным остается рассмотрение различных аспектов теоретического описания процесса диффузии на молекулярном уровне.

В данной работе по литературным данным коэффициентов диффузии неэлектролитов при бесконечном разведении и коэффициентов самодиффузии при соответствующих температурах рассчитаны относительные коэффициенты диффузии двух типов:

$$D_{AB/BB} = D_{AB}/D_{BB} \text{ и } D_{BA/BB} = D_{BA}/D_{BB},$$

где первый индекс при коэффициенте диффузии представляет растворенное вещество, а второй растворитель. Относительные коэффициенты диффузии безразмерны, что позволяет сравнивать разные системы. Особый случай представляют системы, для которых можно рассчитать оба типа относительных коэффициентов диффузии. Ряд соответствующих систем с фиксированным растворителем B удобно представить в виде двумерных диаграмм. В этом случае каждое вещество рассматривается с двух позиций: как растворитель ($D_{BA/BB}$), и как растворенное вещество ($D_{AB/BB}$). Построены диаграммы систем с водой, ацетоном и бензолом для ряда растворителей. Во всех случаях наблюдается закономерное группирование растворителей в зависимости от их природы и структурных особенностей.

Предложены перекрестные относительные коэффициенты диффузии для пары растворителей A и B вида

$$D_C(AB) = D_{AB/BB} * D_{BA/AA} = D_{AB/AA} * D_{BA/BB}$$

Рассчитаны значения натуральных логарифмов $D_C(AB)$ для 71 системы.

Среднее значение по выборке полученных величин близко к нулю, что и следовало предполагать, однако дисперсия значительно превосходит ожидаемую, если оценивать ее по независимым экспериментальным наблюдениям. Значения для пар растворителей распределены неслучайно. Так, для систем с водой наблюдаются отрицательные значения логарифма $D_C(AB)$, для спиртов с неполярными растворителями положительные, для растворителей сходной природы, близкие к нулю.

Следует отметить, что известные теоретические уравнения априори не могут адекватным образом описать разброс значений перекрестных относительных коэффициентов диффузии. Предполагая, что неучтенные факторы обусловлены процессами сольватации, можно предложить использовать относительные коэффициенты диффузии как своеобразный бинарный сольватационный параметр, позволяющий прогнозировать транспортные процессы в растворах неэлектролитов.

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ФОРМЫ И ЛОКАЛИЗАЦИИ ПРИМЕСИ АЗОТА В СИНТЕЗИРОВАННОМ ГИДРОТЕРМАЛЬНЫМ МЕТОДОМ КРИСТАЛЛЕ ZnS

Попов И.С., Кожевникова Н.С., Еняшин А.Н.

Институт химии твердого тела УрО РАН, Екатеринбург, Россия
popov@ihim.uran.ru

Сульфид цинка (ZnS) имеет широкий спектр ценных свойств и находит применение как материал полупроводниковой техники, люминофоров, солнечных элементов, различных наноструктур. В связи с этим ведутся поиски новых, более дешевых способов получения пленок и наночастиц ZnS с заданным составом и регулируемыми свойствами. Перспективным в этом направлении является не требующий высоких энергозатрат синтез из водных растворов. Недавно данным методом были получены образцы ZnS, содержащие примесь азота. Однако химическая форма и локализация примеси азота в решетке ZnS не были однозначно установлены.

В данной работе мы сообщаем первые результаты квантово-химических расчетов термодинамической стабильности и электронных свойств различных возможных форм примеси азота (N, NH₃ или NH₄), локализованных в кристалле сфалерита ZnS. Также проведено молекулярнодинамическое моделирование при 300 К на временных интервалах порядка 25 пс для выявления кинетической стабильности. Все расчеты выполнены с использованием модели суперячейки сфалерита ZnS из 216 атомов в рамках метода функционала электронной плотности в приближении сильной связи (DFTB) в программах Dylax

Секция 1

и deMon с полной оптимизацией геометрии. Примесь азота внедрялась по позициям атома Zn, S или в тетраэдрическую полость, образованную атомами Zn или S. Также рассматривалась возможность образования вакансии рядом с примесью азота и замещение соседнего аниона S^{2-} на SH.

Для оценки термической стабильности использовалась энергия образования, рассчитанная как разница полной энергии модели с дефектом примеси азота и полных энергий исходного кристалла ZnS, молекул S_8 , NH_3 и H_2 . Дефект примеси азота в атомарной форме оказался термодинамически наименее выгодным. Наиболее устойчивый дефект – замещение одного иона Zn^{2+} на NH_4^+ и одного соседнего аниона S^{2-} на SH (энергия образования -0.193 эВ). Вторым по устойчивости является дефект замещения Zn^{2+} на NH_4^+ (+0.716 эВ). Третий по стабильности дефект – создание вакансии одной ZnS единицы с последующим внедрением в образованную полость молекулы NH_3 (+1.818 эВ). Первый и третий по термодинамической стабильности дефекты демонстрируют кинетическую стабильность, в то время как второй кинетически неустойчив (H от NH_4 мигрирует к S).

Согласно нашим оценкам, ширина запрещенной зоны идеального кристалла сфалерита ZnS составляет 3.73 эВ. Валентная зона образована $S3p$ состояниями, дно зоны проводимости – $Zn4s$ состояниями. Замещение одной ZnS единицы кристалла на NH_4SH или на NH_3 вызывает лишь отщепление небольшого количества $Zn4s$ состояний от дна зоны проводимости, что должно приводить к сужению запрещенной зоны.

Работа была поддержана Российским научным фондом (проект № 17-79-20165).

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ОТРАБОТАННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ ЭКОНОМИИ ЗАПАСОВ СЫРЬЯ

Кравченко К.Н.

Кузбасский государственный технический университет им. Т. Ф. Горбачева, Кемерово, Россия
daimon1605@mail.ru

На данный момент применение ванадиевого катализатора сводится только к его эксплуатации в серноокислотном производстве. Отработанный катализатор для потребителей практически не интересен. Не пригодный материал (отработанный катализатор) складывается на производственных площадках и вывозится на полигон для захоронения. Имея при этом 3 класс опасности и 2 класс опасности [1] воздействуют на окружающую природу, загрязняя и отравляя ее, также воздействуют на организм человека.

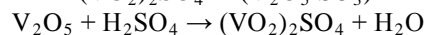
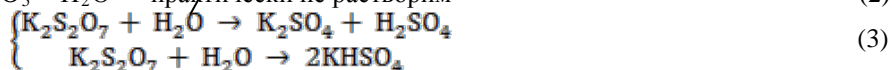
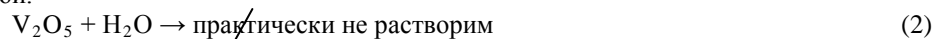
Хоть структура и добавки катализаторов различны [2], но в общем виде строение катализатора имеет основные части (носитель, оксид ванадия, примеси).

Условно состав отработанного катализатора можно показать:



Также можно выделить основные стадии процесса регенерации катализатора:

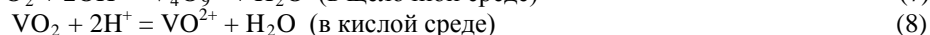
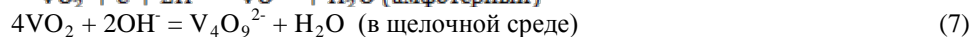
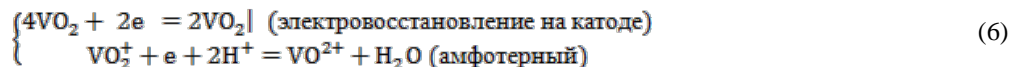
1) Выщелачивание водой.



(5)

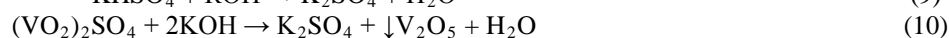
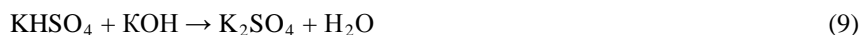
2) Остатки не растворимые в воде, отделяют на фильтре.

3) Электролиз:

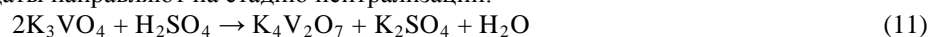


4) Фильтрация раствора с удалением оставшихся примесей.

5) Щелочное выщелачивание:



6) После фильтрования и промывки, оставшийся носитель подготавливают для нового восстановленного катализатора, ортованадаты направляют на стадию нейтрализации:



7) Раствор кристаллизуют. Проводят дополнительную фильтрацию. Полученный пропиточный раствор используют повторно для приготовления нового катализатора.

Секция 1

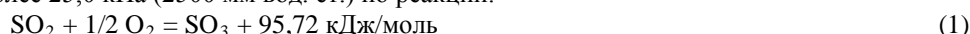
1. Приказ Минприроды России от 04.12.2014 N 536 "Об утверждении Критериев отнесения отходов к I - V классам опасности по степени негативного воздействия на окружающую среду" (Зарегистрировано в Минюсте России 29.12.2015 N 40330)
2. Продукция компании: Haldor Topsoe. Haldor Topsøes Allé 1.2800 Kgs. Lyngby.Phone: +45 4527 2000.Fax: +45 4527 2999.e-mail: topsoe@topsoe.dk

ИЗВЛЕЧЕНИЯ ОКСИДА ВАНАДИЯ (V) ИЗ МАТЕРИАЛОВ ЕГО СОДЕРЖАЩИХ

Кравченко К.Н.

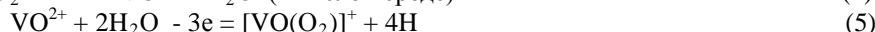
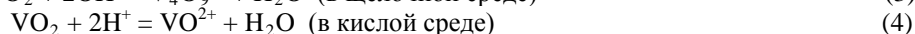
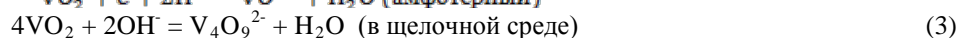
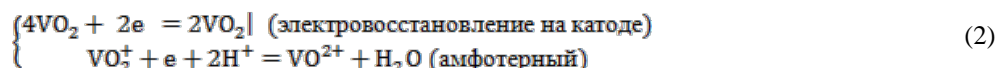
*Кузбасский государственный технический университет им. Т. Ф. Горбачева, Кемерово, Россия
daimon1605@mail.ru*

В настоящее время в производстве серной кислоты стадию контактного окисления сернистого газа до серного ангидрида проводят на ванадиевом катализаторе при температуре $(410-620)^{\circ}\text{C}$ и давлении (избыточном) не более 25,0 кПа (2500 мм вод. ст.) по реакции:



Сортамент ванадиевых катализаторов применяемых [1] в производстве серной кислоты различен как и его структура. Чтобы экономить и так довольно редкий и рассеянный элемент, были предложены технологии [2] по регенерации отработанного катализатора сернокислотного производства, содержащий оксида ванадия (V).

Одна из стадий извлечения оксида ванадия (V) из материалов его содержащих, это стадия электролиза. Для расчетов необходимо выбрать электролит, его концентрацию, определить его плотность, а также режим работы электролизера. Баланс может быть составлен для одной ячейки, электролизера в целом или для блочной установки. На основании суммарного процесса были рассчитаны весовые и объемные электрохимические эквиваленты компонентов реакций:



По справочным данным [2] для осаждения 1 ед. V_2O_5 требуется 1 ед. раствора.

Приближение и внедрение технологии переработки отработанного катализатора, к сернокислотным цехам позволяет использовать имеющееся оборудование и материалы, экономит ресурсы и помогает их восполнять.

1. Продукция компании: Haldor Topsoe. Haldor Topsøes Allé 1.2800 Kgs. Lyngby.Phone: +45 4527 2000.Fax: +45 4527 2999.e-mail: topsoe@topsoe.dk
2. Коршунов Б. Г. Ванадий // Химическая энциклопедия: в 5 т / Кнунянц И. Л. (гл. ред.). - М.: Советская энциклопедия, 1988. - Т. 1: Абл-Дар. - С. 349. - 623 с.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ И МОДЕЛИРОВАНИЕ ФАЗОВОГО РАВНОВЕСИЯ В РАССЛАИВАЮЩЕЙСЯ СИСТЕМЕ С РЕАКЦИЕЙ СИНТЕЗА ЭТИЛПРОПИОНАТА ПРИ 20°C

Садаева А.А., Тойкка М.А.

*Институт химии Санкт-Петербургского государственного университета, Санкт-Петербург, Россия
a.sadaeva@2011.spbu.ru*

Изучение фазовых равновесий реакционных расслаивающихся систем представляет бесспорный интерес, как для развития фундаментальной термодинамической теории, так и для прикладной науки. Одним из актуальных направлений является исследование равновесия жидкость-жидкость ввиду развития методов реакционной экстракции.

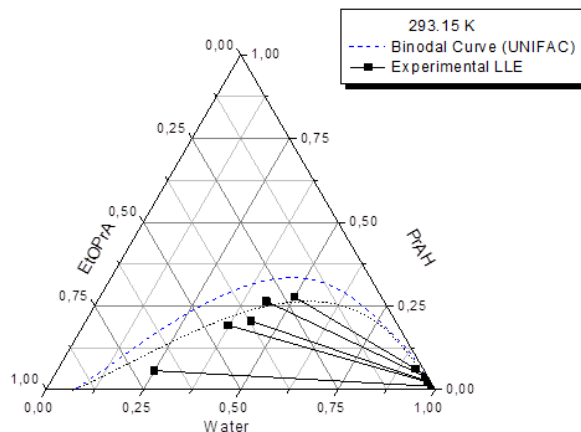
Настоящая работа посвящена изучению фазового равновесия жидкость-жидкость в расслаивающихся реакционных системах. В качестве объекта исследования выбрана система уксусная кислота – этиловый спирт – этилпропионат – вода и ее тройные подсистемы (пропионовая кислота – этилпропионат – вода; этиловый спирт – этилпропионат – вода).

Секция 1

Исследование равновесия жидкость-жидкость проводилось газохроматографическим методом анализа при температуре 20°C. В ходе работы были получены детальные экспериментальные данные о равновесии жидкость-жидкость в исследуемых системах при 20°C. Экспериментальные данные сравнивались с результатами предсказательных расчетов, в которых использовалась модель UNIFAC для вычисления коэффициентов активности. Объединение экспериментальных и расчетных данных о равновесии жидкость-жидкость в четырехкомпонентной системе и расслаивающихся тройных подсистемах позволило представить поверхность расслаивания (бинодальную поверхность) в концентрационном симплексе.

Полученные данные о фазовых равновесиях будут использованы для дальнейшего комплексного исследования реакционной системы этанол – пропионовая кислота – этилпропионат – вода при политермических условиях.

Благодарности: Тойкка М.А. благодарит РФФ за финансовую поддержку (17-73-10290).



МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА КРИСТАЛЛИЗАЦИИ МНОГОКОМПОНЕНТНОЙ ФАЗЫ С 2-D СТРУКТУРОЙ

Асадов С.М., Келбалиев К.И.

Институт катализа и неорганической химии НАНА, Баку, Азербайджан

salim7777@gmail.com

Цель работы – с учетом модели неустойчивости фронта кристаллизации моделирование процесса кристаллизации многокомпонентной фазы. Процесс, необходимый для поддержания стабильного фронта кристаллизации, когда она подвергается произвольному синусоидальному возмущению представлена в рамках динамической теории устойчивости межфазной границы.

Предположим, что в процессе кристаллизации расплава поверхностное натяжение и температурные градиенты на каждой стороне межфазной границы обеспечивают стабильность и способствуют затуханию возмущения. С другой стороны концентрационный градиент расплава (жидкости) вблизи межфазной границы раздела, вызванный плохой растворимостью вещества (примеси), способствует росту возмущения.

Дано физико-химическое объяснение этого явления. Принято, что температурные градиенты, проявляющиеся в виде теплового потока, затем являются стабилизирующей силой.

Стабилизирующий эффект поверхностного натяжения определяется тем, что оно всегда стремится минимизировать площадь поверхности межфазной границы раздела системы. Т.е. низкая свободная энергия плоской морфологии межфазной границы является предпочтительной по сравнению с высокой свободной энергией изогнутой поверхности. С другой стороны, градиенты концентрации являются дестабилизирующим процессом при кристаллизации расплава, содержащего примесь. Дестабилизирующий эффект в межфазной границе раздела можно представить следующим образом: эффект точки плавления впадины синусоидальной волны из-за наличия растворенных веществ создает концентрационное переохлаждение близко к переднему краю границы раздела. Рассмотрены условия устойчивости межфазной границы раздела и оценены, как стабильность зависит от массы и энергии переноса с учетом свойства материала. Изучена система, содержащая фазы жидкость–твердое тело, находящейся в стационарном состоянии с постоянной скоростью кристаллизации на границе раздела фаз. Анализировано аналитическое выражение для роста и убывания возмущения.

Моделировано состояние устойчивости процесса кристаллизации многокомпонентной фазы с 2-D структурой, которая включает переходные эффекты, переменные поверхностные скорости и конечную область. Для этого определили условия, обеспечивающие адекватное описание переходных процессов и

Секция 1

динамику массопереноса в обеих фазах системы жидкость–твёрдое тело на основе полупроводникового соединения с 2-D структурой. Уравнения были аппроксимированы с помощью метода конечных разностей и решены с помощью программы MATLAB. Значения параметров и свойств, используемых при моделировании, были согласованы с тестируемыми данными для кремния.

ТЕРМОХИМИЯ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНОГО ВЕЩЕСТВА – ФЛАВОНОИДА 3-ИЗОПРОПИЛИДЕН ГИДРАЗОНА ПИНОСТРОБИНА

Касенова Ш.Б.¹, Мукушева Г.К.², Адекенов С.М.², Касенов Б.К.¹,
Сагинтаева Ж.И.¹, Куанышбеков Е.Е.¹, Жуматаева А.Р.²

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

²АО «Международный научно-производственный холдинг «Фитохимия», Караганда, Казахстан
kasenov1946@mail.ru

Флавоноиды и их производные являются перспективными биологически активными соединениями и они представляют большой интерес в качестве действующих веществ многих лекарственных препаратов [1]. Исследование их термодинамических и термодинамических свойств имеет определенное значение для их направленного синтеза, стандартизации и сертификации действующих веществ, входящих в состав лекарственных препаратов [2].

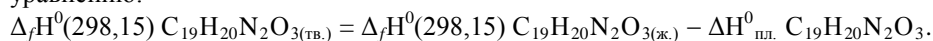
В данной работе приводятся результаты термодинамических исследований флавоноида 3-изопропилиден гидразона пиностробина, который получен на уровне фармакопейной чистоты в АО «МНПХ «Фитохимия» (г. Караганда). Энтальпию растворения $C_{19}H_{20}N_2O_3$ в этилацетате при разбавлениях моль флавоноида: моль этилацетата, равных 1:6000, 1:12000 и 1:24000 исследовали на калориметре ДАК-I-IA. При каждом разбавлении проводили по пять параллельных опытов, результаты которых усреднялись. Полученные данные ΔH растворения, равные 118,09±0,75 (1:6000), 199,79±1,18 (1:12000) и 133,29±1,89 (1:24000) кДж/моль показывают их нелинейный характер зависимости от степени разбавления растворителя.

Приближенным методом Караша [3] оценена энтальпия сгорания $C_{19}H_{20}N_2O_3$ (-10027±10 кДж/моль) и из уравнения:



по Гессу вычислена его стандартная энтальпия образования в жидком состоянии (-308,0±10,1 кДж/моль).

По уравнению, рекомендованному в [4] рассчитана $\Delta H^0_{пл.}$ $C_{19}H_{20}N_2O_3$ (16,4±0,8 кДж/моль). Далее по уравнению:



С учетом вышеприведенных данных вычислена стандартная энтальпия образования твердого $C_{19}H_{20}N_2O_3$, равная -324,4±10,2 кДж/моль.

1. Л.Н. Прибыткова, С.М. Адекенов. *Флавоноиды растений рода "Artemisia"*. Алматы: Ғылым, 1999, 180.
2. Ш.Б. Касенова, Б.К. Касенов, Ж.К. Тухметова, С.М. Адекенов. *Химическая термодинамика биологически активных соединений – ряда терпеноидов, алкалоидов, флавоноидов и их синтетических аналогов*. Караганда: Гласир, 2010, 208.
3. А.С. Казанская, В.А. Скобло. *Расчеты химических равновесий*. М.: Высшая школа, 1974, 288.
4. В.В. Викторов. *Методы вычисления физико-химических величин и прикладные расчеты*. М.: Химия, 1977, 360.

РАСЧЁТ ЭНЕРГИИ СВЯЗИ КОМПЛЕКСОВ Zr^{4+} ($ZrOF_x$, Zr_2OF_x , $Zr_2O_2F_x$)

Воробьёв А.С., Галашев А.Е., Суздальцев А.В.

Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия
alex2006-91@mail.ru

В настоящее время, широкое распространение получили сплавы алюминия со многими металлами, в том числе и цирконием. Одним из способов получения сплавов Al-Zr является восстановление оксида ZrO_2 алюминием в условиях электролиза оксидно-фторидного расплава [1]. Кинетика восстановления во многом зависит от состава комплексных соединений циркония, образующихся при растворении ZrO_2 во фторидном расплаве.

Цель настоящей работы – выявление наиболее стабильных комплексных соединений циркония путём расчёта энергии связи и сравнение полученных данных с энергиями связи комплексных соединений алюминия.

Секция 1

Расчёты были выполнены в ПО Siesta. Геометрическая оптимизация была проведена с использованием обобщённого градиентного приближения в форме Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE), без закрепления координат. Энергии связи, рассчитанные для комплексных соединений алюминия, согласуются с данными работы [2], при этом незначительное отклонение значений вызвано использованием иного ПО и обменно-корреляционного потенциала.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что:

- наименьшей энергией связи из всех рассмотренных комплексных соединений циркония обладает соединение $Zr_2O_2F_6^{2-}$;
- комплексные соединения циркония обладают большей стабильностью в сравнении с аналогичными комплексными соединениями алюминия (Рис).

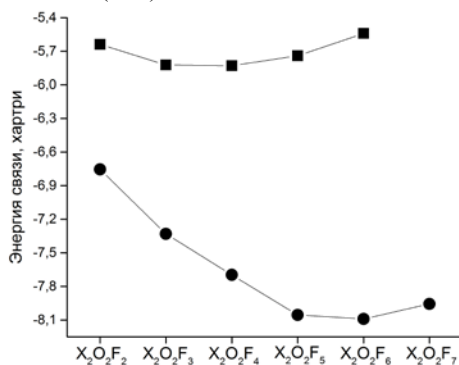


Рис. Энергия связи комплексов $X_2O_2F_y^z$, взятая в хартри, где X – Zr(●) или Al(■)

1. П.С. Першин, А.А. Филатов, А.Ю. Николаев, А.В. Суздальцев, Ю.П. Зайков. *Бутлеровские сообщения*, 2017, **49(2)**, 110–116.
2. G.S. Picard, F.C. Bouyer, M. Leroy, Y. Bertaud, S. Bouvet. *J. Mol. Structure (Theochem)*, 1996, **368**, 67–80.

ИЗОМЕРИЗАЦИЯ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ КОМПЛЕКСОВ КОБАЛЬТА(III) В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Голубцов М.С., Щеглова Н.В., Петухова Т.В.

Марийский государственный университет, Йошкар-Ола, Россия
hospel1337@gmail.com

Возрастающий интерес к изучению полиаминных комплексов кобальта(III) обусловлен установленной антибактериальной и противогрибковой активностью этих координационных соединений [1]. В данной работе проведены апробация методов получения полиаминов кобальта(III) на основе этилендиаминных хелатов с целью последующего синтеза и исследования не изученных ранее комплексов кобальта(III) в N-координационном окружении, а также проверка адекватности квантово-химического расчета при оценке строения координационных частиц.

Синтез этилендиаминных комплексов кобальта(III) составов $[Co(en)_3]Cl_3$, *транс*- $[CoCl_2(en)_2]Cl$ и *цис*- $[Co(en)_2Cl_2]Cl$ осуществляли согласно известным методикам, основанным на окислении кобальта(II) пероксидом водорода в присутствии этилендиамина в водных растворах. Для идентификации полученных этилендиаминных комплексов кобальта(III) проводили исследование электронных спектров поглощения водных растворов хелатов в видимой области света. При оценке кинетической стабильности полученных комплексных соединений кобальта(III) в водных растворах было установлено, что в течение нескольких часов после приготовления водных растворов *цис*- $[Co(en)_2Cl_2]Cl$ и *транс*- $[Co(en)_2Cl_2]Cl$ происходит процесс внутрисферного замещения хлорид-ионов на молекулы воды в координационной сфере хелатов, который сопровождается bathochromным смещением максимумов светопоглощения. Так же для *транс*- $[Co(en)_2Cl_2]Cl$, зарегистрирован переход зеленой окраски раствора в розовую, причем электронные спектры поглощения розовых растворов, образующихся при хранении как *цис*- так и *транс*-изомеров полностью идентичны. Следовательно, во времени *транс*-изомер бисэтилендиаминного комплекса кобальта(III) подвергается изомеризации с одновременным внутрисферным замещением хлорид-ионов на молекулы воды с формированием *цис*- $[Co(en)_2(H_2O)_2]Cl$. Зарегистрированные изомерные переходы дают информационную основу для установления механизмов трансформации

полиаминных хелатов кобальта(III) в растворах, в том числе и как составляющей процессов, протекающих в живых организмах.

Для полученных хелатов проведено 3D-моделирование и квантово-химический расчет количественных характеристик молекулярной структуры с применением пакета программ ChemOffice 2001, Chem3D Ultra 6.0 и Gaussian 98 в базе 3G* [2]. Полученные расчетные величины показали хорошую сходимость с литературными данными, полученными экспериментально с применением рентгеноструктурного анализа [3].

1. K. Sasikala, S. Arunachalam. *Chem. Sci. Trans.*, 2013, **2**, 157-166.
2. М.С. Голубцов, Н.В. Щеглова, Т.В. Петухова. *Современные проблемы медицины и естественных наук: сборник статей Всероссийской научной конференции, МарГУ*, 2017, **6**, 111-114.
3. J. Kang, S. Pyo, H. Yun, J. Do. *Zeitschrift für Kristallographie*, 2011, **226**, 353–354.

ISOTHERMAL SECTION OF THE PHASE DIAGRAM OF SYSTEM Ga_2S_3 – PbS – FeS

Asadov M.M., Hasanova U.A., Aliev O.M.

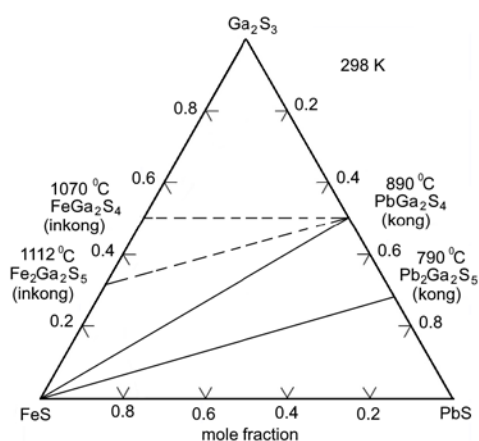
Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry ANAS, Baku, Azerbaijan

icic.lab6@yandex.ru

The phase diagram information can be used to evaluate the proportion of liquid phase formed in the roasting of gallium sulphide concentrates and to provide better understanding of the behavior of the process with different feed materials. This information is essential for process operation, optimization, and developments.

Phase diagram studies of the system Ga_2S_3 – PbS – FeS in the available literature cover only the quasibinary PbS – FeS , Ga_2S_3 – PbS and Ga_2S_3 – FeS . In this work, thermodynamic assessments of the systems PbS – FeS and Ga_2S_3 – PbS – FeS will be presented. The quasibinary PbS – FeS is based on critically evaluated literature data and the system Ga_2S_3 – PbS – FeS is based on experimental results of this work in addition to the literature data. The thermodynamic evaluation and isothermal equilibration quenching methods was used in the experimental part to determine the stabilities of different phases.

The thermodynamic optimization of the systems PbS – FeS and Ga_2S_3 – PbS – FeS was carried out with our software. In the optimization, the liquid solution phase was described with the associated model using high temperature sulphide compounds as associates.



The associates used in this work were Ga_2S_3 , PbS , and PbS . No solid solubility has been detected in the literature in the PbS – ZnS system and no ternary type solid solubility in the Ga_2S_3 – PbS – FeS system was detected in the experiments. Therefore, no solid-phase interactions were added in the optimization process. The uncertainties of each source of experimental information have been set based on a critical evaluation of the experimental procedure.

Figure shows the solidus contours of the system Ga_2S_3 – PbS – FeS at 298 K together with experimental data.

The optimized interaction parameters for the liquid phase calculated in this work. The calculated thermodynamic properties and the phase equilibria in the systems are in good agreement with the experimental results of this work.

TECHNOLOGY OF SORPTION EXTRACTION OF IONS OF COPPER (II) AND ZINC FROM INDUSTRIAL WASTE WATERS

Jabarov E.E.¹, Naseri Sh.^{2,1}, Agayeva. Z.R.¹, Yagubov A.I.¹

¹*Ac. M.Nagiyev Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry of ANAS*

²*Tabriz University, Islamic Republic of Iran*

elvin-cabbarov@mail.ru

Using mathematical model the values of all parameters calculated on laboratorial and industrial level were given. Samples of Na-form of nanobentonite were obtained. Na-form of nanobentonite shows very high results with regard to Zn^{2+} ions. Kinetic parameters of the process were studied. The values of entropy and enthalpy of adsorption of zinc ions, as well as equilibrium coefficients depending on temperature were calculated. Negative

values of Gibbs' free energy ΔG^0 show that on bentonite samples the process of thermodynamic adsorption is possible. As well high value of ΔG^0 with the increase in temperature shows that at high temperatures adsorption is possible. Bentonite clays belong to the useful natural minerals which are widely applied in various areas of technology, oil industry, in agriculture and chemical industry at treatment of waste waters from cations of heavy metals. In textile industry these clays are used in sizing of cotton fabric, in paper - at regeneration of paper during its cleaning from printing ink, in ceramic as an additive to fire clays for decreasing melting point, etc. Bentonite clays are also used at production of construction materials-firebricks, heat- and sound-proof materials. In everyday bentonite is used in cosmetic industry, in clarification of wines and fruit juices; in medicine, in particular, surgeries. Drugs prepared on the basis of bentonites, promote anesthesia and the fastest healing of wounds and etc. Adsorption process is one of the best methods for extracting residual concentrations of metal ions from waste waters. For adsorption of metal ions many mechanisms were studied, for example, cation exchange, surface complexation, surface precipitation, surface codeposition, surface colloid and distribution of micro pores with particles [1-2]. During adsorption process a layer with thickness conforming to one or several diameters of metal ions is formed. Adsorbed molecules are either local or active. This means that they stand in certain areas of a cell and easily move to the location. Particles of dissolved substances spread to the pore on sorbent surface and cover the area of pores in it. For example, when amount of transition metal ions is high, copper, zinc, cadmium, lead, mercury, iron, nickel ions have negative impact. Zinc is widely used in different fields of industry, for example, in the production of dry batteries, galvanization, disinsection preparations, foundry, metallurgy, pigments and explosive materials. For purification of waste waters from zinc an application of adsorption method is effective and can be economically useful with the use of cheap adsorbent bentonite.

1. Wang X.K., Zhou X., Du J.Z. *Surf.Sci.*, 2006, **600**, 478–483.
2. Chen H., Wang A.Q. *J.Hazard. Mater.*, 2009, **165**, 223–231.

ИССЛЕДОВАНИЕ СИСТЕМЫ АГАР-ВОДА-CdJ₂

Масимов Э.А., Прудько В.В., Багиров Т.О., Насирова Б.Д.
Бакинский государственный университет, Баку, Азербайджан
masimovspektr@rambler.ru

Большой теоретический и практический интерес представляет проблема студнеобразования в растворах некоторых полимеров. Практическое значение изучения студнеобразования обусловлено тем, что в ряде отраслей промышленности получение студней с определенными физико-химическими свойствами является необходимым, а в ряде случаев образование студней, наоборот, является нежелательным явлением, которое необходимо предотвратить. Одним из способов влияния на процесс студнеобразования является изменение качества растворителя путем использования различных добавок. В зависимости от качества растворителя может сильно меняться вязкость раствора, степень агрегирования макромолекул, температуры застудневания и плавления.

В данной работе при исследовании процесса студнеобразования в водных растворах агара, в качестве добавки использовали CdJ₂. Концентрацию соли меняли от 0,01 до 1 моля. Концентрация агара составляла 0,5%. Для измерения вязкости использовали вискозиметр Гепплера. Об изменении свойств растворов агара судили по температурным и кинетическим зависимостям абсолютной вязкости, по температурам начала застудневания и температурам плавления студней, по параметрам активации вязкого течения (ΔH , ΔG , ΔS).

За температуру начала студнеобразования принимали температуру при которой начиналось самопроизвольное нарастание вязкости со временем. Это соответствовало переходу ассоциатов (надмолекулярных образований с кратковременными связями) в агрегаты (более устойчивые группы молекул). Температуру плавления определяли путем постепенного нагревания студней до той температуры, при которой происходило разрушение студневого каркаса.

На основании экспериментальных данных были вычислены параметры активации вязкого течения: теплота активации ΔH (характеризующая прочность структуры), свободная энергия активации ΔG и энтропия активации ΔS (являющаяся мерой беспорядка в структуре).

Как показали исследования, при добавлении CdJ₂ вязкость раствора понижалась и тем больше, чем выше концентрация соли. При добавлении 1 моля CdJ₂ студнеобразования не происходило. Вычисленные параметры активации показали, что с добавлением CdJ₂ прочность структуры раствора агара понижается (ΔH уменьшается). При этом в растворе наблюдается нарастание беспорядка в структуре (ΔS повышается). При изучении системы полимер-вода-соль всегда следует учитывать структурные изменения, происходящие в растворе.

Секция 1

Известно, что ионы искажают структуру воды. Это обусловлено, прежде всего, различием характера взаимодействия ионов с молекулами воды, с одной стороны, и молекул воды между собой, с другой стороны. Влияние солей на структуру воды, в свою очередь, сказывается на поведении макромолекул в растворе, о чем можно судить по определяемым из экспериментов параметрам, характеризующим систему полимер-растворитель. Можно сказать, что CdJ_2 разрушает структуру воды, что способствует растворению агара, а повышение растворимости агара снижает его способность к студнеобразованию. В результате при концентрации CdJ_2 равной и выше 1 моля студнеобразования не наблюдается.

РАЗВИТИЕ СПОСОБОВ МОДЕЛИРОВАНИЯ ПРОЦЕССА ФИЛЬТРАЦИИ КОНЦЕНТРАТОВ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

Асадов М.М., Курбанзаде Т.С., Шахбазлы Н.И., Мурадлы А.А.
Институт катализа и неорганической химии НАНА, Баку, Азербайджан
icic.lab6@yandex.ru

Широкий ассортимент неорганических концентратов с разными свойствами затрудняет непосредственное применение теории фильтрации и требует использование методов моделирования. В этой связи актуальным является развитие разработки физико-химических моделей процессов фильтрования. Важным является, в частности, процесс фильтрования с образованием сжимаемых осадков. Этот процесс включает использование данных модельного эксперимента, а также разработку методики расчета системы фильтрации.

Цель настоящей работы состоит в разработке и применении физико-химических моделей фильтрования с образованием сжимаемых осадков. Для достижения поставленной цели необходимо решать следующие задачи:

- определение зависимости пористости осадка концентратов от напряжения сжатия;
- определение соотношения между пористостью осадка и его удельным сопротивлением;
- определение зависимости удельного сопротивления осадка от концентрации примеси;
- определение влияния размеров пор фильтров на эффективность очистки от взвешенных частиц;
- разработка математической модели процесса фильтрации через мембранный слой;
- разработка математической модели фильтрования концентратов с образованием сжимаемого осадка;
- совершенствование системы фильтрования изучаемой системы.

Исследовано влияние начальной концентрации примеси золы и органических веществ в суспензии, количества вспомогательного вещества доломита на 1 м^2 фильтровальной поверхности, количества вспомогательного вещества доломита на начальный объем и кратность циркуляции суспензии на время вывода в нормальный режим работы листового фильтра в процессе очистки расплавленной серы. Показано, что использование результатов планирования эксперимента позволяет выбрать оптимальные значения вышеуказанных факторов, увеличить продолжительность цикла активного фильтрования, уменьшить содержание золы (в ~ 12 раз) и органических веществ (в 24 раза) в фильтровальной сере, а также увеличить производительность фильтров.

НОВОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТАНДАРТНЫХ ЭНТАЛЬПИЙ ОБРАЗОВАНИЯ ИОНОВ ОЛОВА В ВОДНОМ РАСТВОРЕ

Горчакова Е.А., Соловьёв С.Н., Шаталов К.И.
Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия
k.gorchakova26@ya.ru

Стандартные энтальпии образования ионов Sn^{2+} и Sn^{4+} – ключевые величины в термодинамике соединений олова. Анализ литературы показывает, что значение стандартной энтальпии образования иона Sn^{2+} , приводимое в современных отечественных и западных справочных руководствах, ошибочно и требует переопределения. Неверно и связанное с названной величиной значение стандартной энтальпии образования иона Sn^{4+} в водном растворе.

По результатам наших измерений энтальпий взаимодействия $Zn(\text{к, пыль})$ и $Mg(\text{к, пыль})$ с разбавленным водным раствором $SnCl_2$ двумя независимыми способами найдена [1, 2] стандартная энтальпия образования иона Sn^{2+} в водном растворе, она оказалась равной $-20,9 \pm 1,2 \text{ кДж/моль}$, что более чем на 10 кДж/моль отличается от нынешней справочной величины.

Секция 1

В данной работе представлены результаты измерения энтальпии взаимодействия избытка Zn(к, пыль) с 0,00100 моляльным водным раствором SnCl₄ (-293,2±0,7 кДж/моль), а также энтальпия разбавления водного раствора этого соединения, последние величины приведены в таблице.

моляльность начального раствора	моляльность конечного раствора	энтальпия разбавления, кДж/моль
0,175	0,00921	-7,10±0,05
0,100	0,00921	-5,60±0,05
0,0785	0,00920	-4,84±0,05
0,0510	0,00921	-3,83±0,05
0,00921	0,000512	-3,10±0,05

Эти величины были обработаны по методике [3] и определены энтальпия и константа ионной ассоциации в рамках модели равновесия в растворе между ионами и ионной парой одного вида: $\Delta H_{\text{асс}} = 5,1 \pm 0,2$ кДж/моль; $K_{\text{асс}} = 310 \pm 15$. Эти величины позволили корректно определить стандартную энтальпию Sn⁴⁺ в водном растворе (-13,2±1,5 кДж/моль).

В результате в работе получены новые значения стандартных энтальпий образования ионов олова:

$\Delta_f H^\circ \text{Sn}^{2+}(\text{p-p, ст.с.}) = -20,9 \pm 1,2$ кДж/моль

$\Delta_f H^\circ \text{Sn}^{4+}(\text{p-p, ст.с.}) = -13,2 \pm 1,5$ кДж/моль

1. С.Н. Соловьёв, Е.А. Горчакова, В.Н. Степанов. *Ж. физ. химии*, 2017, **91**, 969-972.
2. А.Я. Дупал, С.Н. Соловьёв, Е.А. Горчакова, К.И. Шаталов. *Сборник научных трудов РХТУ им. Д.И. Менделеева*, 2017, **189**, 106-109.
3. С.Н. Соловьёв, Т.В. Хекало. *Труды МХТИ им. Д.И. Менделеева*, 1989, **158**, 129-138.

КВАНТОВОХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОДУКТОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ГИДРОФОСФОРИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ И ГЕКСАКАРБОНИЛЬНЫХ КОМПЛЕКСОВ МЕТАЛЛОВ ГРУППЫ ХРОМА

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

Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань, Россия
anezka_93@mail.ru

Ранее нами было обнаружено, что взаимодействие гидрофосфорильных соединений (ГФС) и гексакарбонильных комплексов металлов группы хрома приводит к образованию фосфаметаллоорганического соединения, содержащего в координационной сфере стабилизированную гидрокси-таутомерную форму ГФС [1]. Кислотность координированного ГФС изменяется при увеличении размера алкильного заместителя.

Для выяснения причин изменения кислотности мы провели квантовохимическое определение статической и динамической кислотности модельных соединений с хромом. Для определения интересующих нас параметров мы проводили полную геометрическую оптимизацию соединений с различными алкильными заместителями в составе координированного диалкилфосфита и анионов, образующихся при диссоциации этих соединений. В качестве статического показателя кислотности мы брали вычисленный относительный положительный заряд на атоме водорода в σ^4, λ^4 - (диалкилфосфит)пентакарбонилхроме (табл.).

Таблица.

Статическая кислотность - частичный положительный заряд на атоме водорода (рассчитано B3LYP/LANL2DZ)

R	Заряд на водороде	D(Cr-P), кДж/моль
CH ₃	+0.15	252
C ₂ H ₅	+0.10	240
n-C ₃ H ₇	+0.08	233
i-C ₃ H ₇	+0.11	241
n-C ₄ H ₉	+0.07	229
n-C ₅ H ₁₁	+0.06	223

В качестве динамического параметра мы рассчитывали константу диссоциации связи O–H в гидрокси-таутомерных формах металоорганических соединений. Также мы наблюдаем параллельное понижению кислотности увеличение прочности связи фосфор-хром, что может быть как простым совпадением, так и взаимосвязанными факторами. Во втором случае появляется возможность изменения лигандного

Секция 1

окружения атома переходного металла, приводящего к понижению прочности связи металл-фосфор и увеличению кислотности координированного фосфита.

Работа выполнена за счет средств субсидии, выделенной в рамках государственной поддержки Казанского федерального университета.

1. A.V. Plotnikova, A.I. Kuramshin, V.I. Galkin. *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 2016, **191**, 1568-1569.

ДИНАМИКА РАЗВЕТВЛЕННОЙ МАКРОМОЛЕКУЛЫ В ОКРУЖЕНИИ СЕБЕ ПОДОБНЫХ НА ОСНОВЕ БРОУНОВСКОЙ ДИНАМИКИ

Трегубова Ю.Б.

*Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова, Барнаул, Россия
jtregubova@gmail.com*

Работа посвящена формулировке и решению уравнений динамики разветвленной макромолекулы в рамках микроструктурного (статистического) подхода. Такой подход позволяет учитывать как молекулярное строение вещества, так и процессы межмолекулярного взаимодействия. Он был успешно применен при моделировании динамики линейных макромолекул [1, 2].

Всякая макромолекула может быть эффективно представлена как цепочка связанных броуновских частиц (так называемая модель гауссовых субцепей или шариков и пружинок [3]). При этом макромолекула разбивается на N субцепей длиной M/N каждая, а поведение макромолекулы описывается движением линейной цепочки из $N+1$ броуновских частиц, связанных между собой последовательно упругими силами. В работе такой подход был распространен на макромолекулы следующих типов разветвленных полимеров: h -полимеров, гребней, кистей, простых звезд и звезд с лучами из двух мономеров.

На основе второго закона динамики и ряда соображений о случайной силе была получена система дифференциальных уравнений динамики разветвленной макромолекулы [4].

Решение указанной системы дифференциальных уравнений проводилось методом Эйлера с применением параллельных вычислений. В результате получали траектории частиц. Для того, чтобы уменьшить влияние случайных сил и проанализировать релаксационные свойства полученной физической системы проводилось достаточно большое количество вычислений, а затем усреднение полученных траекторий.

Таким образом, для обозначенных ранее разветвленных макромолекул было выявлено присутствие диффузного механизма движения, которое проявляется в наличии характерного плато на рассчитанных зависимостях.

Для макромолекул h -полимеров и простых звезд количество субцепей N в моделируемой макромолекуле практически не оказывает влияния на получаемые кривые. В случае кистей и звезд с лучами из двух мономеров влияние этого параметра модели на зависимости слабое. Очень важное значение количество субцепей N в моделируемой макромолекуле имеет для гребней. Отметим, что для макромолекулы гребнеобразного полимера, с увеличением N происходит уменьшение размеров плато.

1. Ю.Б. Трегубова, Ю.А. Алтухов, И.В. Третьяков. *Фундаментальные проблемы современного материаловедения*, 2011, **4**, 27-31.
2. Ю.Б. Трегубова, Г.В. Пышнограй, Ю.А. Алтухов. *Сборник научных статей международной школы-семинара «Ломоносовские чтения на Алтае»*, 2011, 243-246.
3. В.Н. Покровский. *Успехи физических наук*, 1992, **5**, 87-121.
4. Ю.Б. Трегубова. *Педагогическое образование на Алтае*, 2016, **1**, 128-135.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ФАЗОВОГО ПОВЕДЕНИЯ РЕАКЦИОННОЙ СИСТЕМЫ ОЛЕИНОВАЯ КИСЛОТА–ЭТИЛОВЫЙ СПИРТ–ЭТИЛОЛЕАТ–ВОДА

Тойка М.А.

*Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии, Санкт-Петербург, Россия
m.toikka@spbu.ru*

Создание энергетических материалов, включая элементы теории жидкофазных систем и критических состояний в системах, образованных компонентами биодизельного топлива, является актуальной проблемой в области развития современных технологий. Объект исследования - биодизельное топливо - обладает рядом преимуществ над ископаемыми источниками энергии: его получают из возобновляемого сырья, оно не токсично и биологически разлагаемо. В качестве модельной системы была выбрана смесь, содержащая олеиновую кислоту, этиловый спирт, этилолеат и воду [1]. Исследование термодинамических особенностей поведения фазового равновесия жидкость-жидкость в указанной

Секция 1

системе представляет интерес для разработки методов разделения и очистки веществ, а также для моделирования химико-технологических процессов производства биодизельного топлива [2]. Помимо этого одна из задач работы состояла в поиске «критической кривой» в системе с реакцией синтеза этилолеата. Подобные исследования связаны с поиском новых структур диаграмм состояния с критическими фазами, а также имеют значения для изучения сверхкритических сред. Следует отметить, что сверхкритические растворители обеспечивают новые возможности контроля качества и производительности в реакционной химии, уменьшают энергоёмкость технологических процессов, применяются в экстракционных процессах.

В работе получен ряд новых экспериментальных данных о равновесии жидкость-жидкость в системе олеиновая кислота – этиловый спирт – этилолеат – вода при изотермических условиях и атмосферном давлении, а также составы критических фаз. При изучении фазовых равновесий важным аспектом является возможность предсказывать свойства изучаемых систем аналитически [3]. В данной работе при моделировании равновесия жидкость-жидкость была применена групповая термодинамическая модель раствора UNIFAC (UNiversal Functional Activity Coefficient) [4]. Расчётные составы хорошо согласуются с экспериментальными данными о равновесии жидкость-жидкость.

Работа выполнена при поддержке Стипендии Президента РФ (СП-2140.2016.1). Авторы выражают благодарность Ресурсным Центрам СПбГУ «Методы анализа состава вещества» и «Магнитно-резонансные методы исследования» за возможность проведения экспериментов.

1. Tanawan Pinnarat, Phillip E. Savage. *J. of Supercritical Fluids*, 2010, **53**, 53–59.
2. K.-i. Okamoto, M. Yamamoto, Y. Otsoshi, T. Semoto, M. Yano, K. Tanaka, H. Kita. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 1993, **26(5)**, 475.
3. В. Е. Poling, J. М. Prausnitz, J. Р. O'Connell. *The properties of gases and liquids*, 5th edition. The McGraw-Hill companies, 2004. 768 p.
4. T. Magnussen, P. Rasmussen, A. Fredenslund. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 1981, **20**, 331–339.

ПРИМЕНЕНИЯ ПРОГРАММНОГО КОМПЛЕКСА «GIBBS» ДЛЯ МОДЕЛИРОВАНИЯ ВЫПЛАВКИ СТАЛИ

Мялкин И.В.¹, Сафонов В.М.¹, Корзун Е.Л.², Смирнова Н.Н.³

¹Выксунский филиал НИТУ «МИСиС»,

²АО «РУСПОЛИМЕТ», ³ННГУ им. Н.И. Лобачевского

i.v.myalkin@gmail.com

Дуговая сталеплавильная печь (ДСП) является самым мощным и высокопроизводительным агрегатом для производства стали. Как правило, в ДСП загружают металлическую шихту, основной частью которой является стальной лом различного химического состава, крупности и загрязненности [1]. Естественно, что данное обстоятельство привело к тому, что в электросталеплавильных цехах для получения определенного химического состава и температуры расплава на выпуске из печи задают «шаблонный» энергетический режим нагрева и окисления. В данной работы исследовали степень отклонения от равновесия системы «шлак-металл» в дуговой сталеплавильной печи после окончания продувки кислородом и перед выпуском. Оценку равновесного состава металла и шлака проводили с помощью программного комплекса «GIBBS», который предназначен для расчета состояния расплава и газовой фазы в плавильных металлургических агрегатах. Основой комплекса является термодинамический блок расчетов, работа которого основана на реализации метода Гиббса – описание химических процессов в любых системах без предварительного их представления в виде стехиометрических реакций. Этот метод исходит из аксиомы, согласно которой в условиях равновесия состояние любой материальной системы полностью характеризуется уравнением состояния:

$$f(S, V, m_1, m_2, \dots, m_k) = 0, \quad (0.1)$$

В частности, свободная энергия системы металл-шлак-газ (G) является некоторой функцией этих переменных:

$$G = G(T, P, m_1, m_2, \dots, m_k). \quad (0.2)$$

Это выражение называется уравнением состояния. Конкретный вид уравнений состояния определяются в теории растворов. Для описания трёхфазной системы металл-шлак-газ необходимо знать три уравнения состояния:

$$G = G_{мет} + G_{шл} + G_{газ}, \quad (0.3)$$

$$G_{мет} = G_{мет}(T, P, m_{[1]}, m_{[2]}, \dots, m_{[k]}), \quad (0.4)$$

$$G_{шл} = G_{шл}(T, P, m_{(1)}, m_{(2)}, \dots, m_{(k)}), \quad (0.5)$$

Секция 1

$$G_{газ} = G_{газ}(T, P, m_{\{1\}}, m_{\{2\}}, \dots, m_{\{k\}}). \quad (0.6)$$

Записав $2k$ условий равновесия в интенсивных переменных:

$$\mu_{[i]} = \mu_{(i)} = \mu_{\{i\}}, \quad (0.7)$$

и k уравнений материального баланса:

$$m_i = m_{[i]} + m_{(i)} + m_{\{i\}}, \quad (0.8)$$

получим $3k$ уравнения, позволяющих по заданной массе шихтовых материалов и их состава вычислить все $3k$ неизвестные массы, компонентов в фазах, определив, таким образом, массы образовавшихся продуктов плавки и их состав. [2]

ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ В СИСТЕМЕ С УЧАСТИЕМ МЕТИЛОЛЕТА (ОСНОВНОГО КОМПОНЕНТА БИОДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА): ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ И ТОПОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ

Тойка М.А., Кузьменко П.М.

*Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии, Санкт-Петербург, Россия
m.toikka@spbu.ru*

Биодизельное топливо является перспективной, экологически чистой, возобновляемой альтернативой топливу нефтяного происхождения. Оно представляет собой смесь этиловых и метиловых эфиров, получаемых из жиров растительного и животного происхождения. Проведение реакции этерификации – один из самых распространенных методов получения подобных сложных эфиров. Несмотря на многочисленные исследования в области синтеза биодизельного топлива, термодинамическая база данных о фазовых и химических равновесиях крайне ограничена. Таким образом, изучение систем, образованных компонентами биодизельного топлива, дает новую термодинамическую информацию, позволяет установить новые физико-химические закономерности и их теоретическое исследование, соответственно, представляет значительный интерес для развития фундаментального естествознания. Следует также отметить, что большинство работ содержат данные, полученные для смесей жирных кислот неизвестного состава. При этом авторы считают, что из-за близости свойств кислот – гомологов – результаты, полученные для таких смесей справедливы и для чистых компонентов [1, 2]. Подобная «идеализация» исследуемых смесей неприемлема в том случае, если проводится изучение фазовых и химических равновесий, т.к. наличие примесей в системе значительно меняет состав раствора, что в свою очередь, ведёт к недостоверным конечным результатам.

В настоящей работе представлены новые термодинамические экспериментальные и теоретические данные о химически равновесных составах в системе олеиновая кислота – метиловый спирт – метилолеат – вода (с участием 97% метилолеата (по массе)) при изотермических условиях и атмосферном давлении. Составы химически равновесных смесей были изучены методами газовой хроматографии и ядерного магнитного резонанса. На основе полученных данных построена поверхность химического равновесия в концентрационном тетраэдре, а также проведён расчёт константы химического равновесия, значение которой составило $1,6 \pm 0,5$ (для доверительного интервала 95%).

Работа выполнена при поддержке Стипендии Президента РФ (СП-2140.2016.1). Авторы выражают благодарность Ресурсным Центрам СПбГУ «Методы анализа состава вещества» и «Магнитно-резонансные методы исследования» за возможность проведения экспериментов.

1. Sergio Antonio Fernandes, Abiney Lemos Cardoso, Marcio Jose da Silva. *Fuel Processing Technology*, 2012, **96**, 98–103.
2. M.E. Borges, L. Diaz. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2012, **16**, 2839–2849.

ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ЭНТАЛЬПИЙ РАСТВОРЕНИЯ C_{60} В ТОЛУОЛЕ, О-КСИЛОЛЕ И О-ДИХЛОРБЕНЗОЛЕ

Крушева М.А., Соловьев С.Н.

*Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия
starmanya@rambler.ru. snsol@muctr.ru*

Температурная зависимость растворимости C_{60} в ряде растворителей, включая толуол, о-ксилол и о-дихлорбензол, проходит через максимум, что указывает на смену знака энтальпии растворения по крайней мере в области растворов, близких к насыщению. Ранее [1] нами были измерены энтальпии

Секция 1

растворения C_{60} в названных растворителях при 3-4 концентрациях, найдены стандартные величины, все они экзотермичны.

В данной работе измерены энтальпии растворения C_{60} в толуоле, о-ксилоле и о-дихлорбензоле при 288,15 и 308,15 К. в работе использован фуллерен, содержащий не менее 99,9 масс.% основного вещества и растворители марки «х.ч.». Калориметрическая установка с изотермической оболочкой имела термометрическую чувствительность $8 \cdot 10^{-6}$ К, калориметрическую чувствительность $8 \cdot 10^{-3}$ Дж; систематическая погрешность измерения теплового значения калориметра не превышала 0,1%. [2] Полупроводниковый термометр сопротивления откалиброван по образцовому термометру.

Концентрации растворов фуллерена составляли десятитысячные доли молярности, количество теплоты в опытах – десятые доли Джоуля. Для каждого растворителя были выполнены измерения для трех концентраций, концентрационная зависимость энтальпий растворения практически отсутствовала, поэтому при нахождении стандартных энтальпий растворения помимо результата линейной экстраполяции названной зависимости на нулевую концентрацию, учитывали также энтальпию растворения при минимальной концентрации. Найденные в работе стандартные энтальпии растворения (кДж/моль) приведены ниже в таблице.

Таблица.

Стандартные энтальпии растворения (кДж/моль) при 288,15 и 308,15 К.

Растворитель	288,15 К	308,15 К
толуол	$-9,5 \pm 0,3$	$7,0 \pm 0,2$
о-ксилол	$-11,0 \pm 0,3$	$6,7 \pm 0,2$
о-дихлорбензол	$-13,5 \pm 0,4$	$5,0 \pm 0,2$

Действительно, наблюдается смена знака энтальпии растворения – при 30°C растворение становится эндотермичным. Большая отрицательная энтропия растворения несколько уменьшается по абсолютной величине при переходе к 30°C, оставаясь в целом отрицательной, что указывает на относительно сильное сольватационное взаимодействие.

1. Т.Е. Ахапкина, М.А. Крушева, С.Н. Соловьев, А.А. Фирер. *Ж. физ. химии*, 2017, **91**, 2, 304-307.
2. С.Н. Соловьев, К.И. Шаталов. *Ж. физ. химии*, 2009, **83**, 6, 1193-1195.

ВЛИЯНИЯ НЕКОТОРЫХ ОДНОАТОМНЫХ СПИРТОВ НА ФАЗОВУЮ ДИАГРАММУ ПЭГ-НАТРИЕВАЯ СОЛЬ ЛИМОННОЙ КИСЛОТЫ-ВОДА

Масимов Э.А., Шахбазова Г.М.

Бакинский государственный университет, Баку, Азербайджан
shahbazova.gunel@mail.ru

Как известно, при смешивании водных растворов двух полимеров при определенных концентрациях компонентов смеси расслаиваются на две жидкие фазы. Впервые это явления было обнаружено в работе [1]. В дальнейшем стало известно, что существуют также другие пары полимеров, которые термодинамически не совместимы в одном общем растворителе (воде) и выше определенных концентраций этих полимеров системы разделяются на две фазы [2]. Исследования водорастворимых полимеров в общем растворителе подтвердило что, фазовое расслоение в смесях полимеров в воде явление обычное [3] и растворителем в обеих фазах, является вода, при этом её содержание в каждой из фаз может составлять 70 и более процентов, а каждая из фаз системы обогащена одним из полимеров.

В последнее время для разделения и очистки различных веществ и фракционирования высокомолекулярных соединений широко используют водные двухфазные системы полимер-вода-соль. В качестве соли используют как неорганические, так и органические соли. Такие системы отличаются сравнительно высокой скоростью разделения и значительной дешевизной используемых материалов. Роль исследования водных двухфазных систем и метода распределения веществ в таких системах значительно возросла после того, как в работе [4] были показаны возможности этого метода для оценки относительной гидрофобности водных растворов различных веществ, очень важного параметра, определяющего процесс расслоения, а также возможности направленного регулирования раздельной способности этих водных двухфазных систем (полимер-полимер-вода; полимер-соли-вода).

В данной работе было исследовано влияния некоторых одноатомных спиртов (метанол, этанол, пропанол) на фазовую диаграмму водной двухфазной системы полиэтиленгликоколь (ПЭГ)-натриевая соль лимонной кислоты-вода. Получено, что бинодали фазовой диаграммы в присутствии метанола (CH_3OH) и этанола (CH_3CH_2OH) смещены в сторону увеличения гомогенной области диаграммы, причем такое смещение тем меньше, чем больше число гидрофобных функциональных групп в молекуле спирта.

В присутствии пропанола ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$), где число гидрофобных групп равно трем, бинадали смещены в сторону увеличения гетерогенной области фазовой диаграммы. Предполагается, что разрушение структуры воды и соответственно улучшение совместимости фазообразующих компонентов двухфазной системы за счет гидроксильной группы спиртов превалирует в случае гидрофобных групп меньше трех.

1. M. Beijeriak, Ueber Emulsious bilding bei der Vermischung wasseriger lo sungen gewisser gelatinierender Kolloide. *Kolloid-z.*, 1910, **7**, 12-16.
2. P.A. Albertson, *Partition of cell particles and macromolecules*, New York: Wiley, 3rd, 1986, 412p.
3. Dobry, F. Boyer-Kawenoki *Phase separation in polymer solution* // *у. Polym. Sci2*, 1947, 90.
4. Б.Ю. Заславский, Э.А. Масимов, Л.М. Михеева, *Способ оценки относительной гидрофобности водных растворов полимеров* / *ДАН СССР*, 1981, **Т.261**, 669-671.

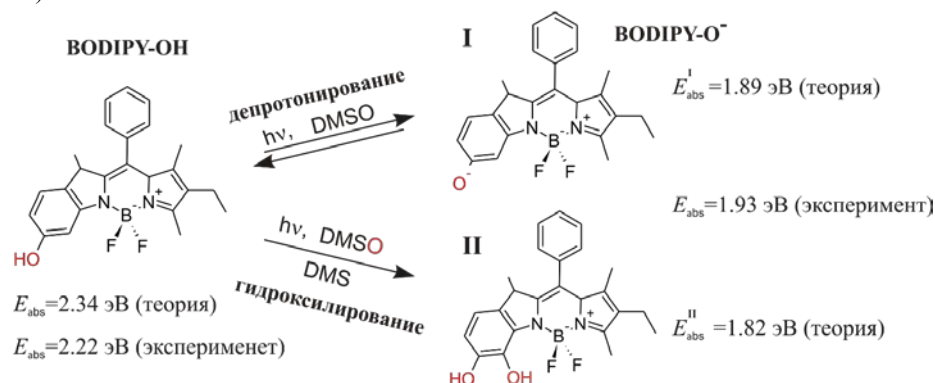
КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ЭЛЕКТРОННЫХ ВОЗБУЖДЕНИЙ BODIPY НА ОСНОВЕ 6-ГИДРОКСИИНДОЛА И ВОЗМОЖНЫХ ПРОДУКТОВ ЕГО ФОТОХИМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В СРЕДЕ DMSO

Скитневская А.Д.¹, Белоголова А.М.², Сошников Д.Ю.¹

¹ ФГБОУ ВПО Иркутский государственный университет, Иркутск, 664003, Россия

² Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН, Иркутск, 664033, Россия
a.skitnevskaya@isu.ru

В спектре поглощения и люминесценции BODIPY на основе 6-гидроксииндола (BODIPY-OH), аналогично природным флуоресцентным соединениям, положение полос переходов зависит от основности среды, что обусловлено возможностью отрыва протона от OH-группы [1]. В нейтральной среде в широком ряду растворителей в спектре BODIPY-OH наблюдается исключительно полоса, отвечающая нейтральной форме. В то же время в DMSO наблюдаются две интенсивные полосы поглощения, соответствующие по энергии нейтральной и анионной (I) формам, что может свидетельствовать о частичной диссоциации BODIPY-OH [1]. Мы предположили возможность альтернативного преобразования BODIPY-OH в среде DMSO под действием света с образованием продукта гидроксирования (II), аналогично [2, 3]. По нашим оценкам (расчет MP2/6-311++G**//B3LYP/6-31+G*) образование II является термодинамически выгодным ($\Delta H = -21.6$ ккал/моль).



С использованием метода алгебраического диаграммного построения второго порядка для поляризационного пропагатора (ADC(2)) и базисного набора cc-pVDZ оценены вертикальные энергии низшего синглетного электронного перехода BODIPY-OH, его анионной формы I, а также предполагаемого продукта гидроксирования II. Рассчитанные энергии возбуждений I и II близки и хорошо согласуются с экспериментальными данными (см. рисунок). Полученные результаты позволяют рассматривать гидроксирование, как один из возможных каналов превращения BODIPY-OH в среде DMSO под действием света.

Работа выполнена по госзаданию Минобрнауки России (грант № 4.1671.2017/4.6) и при финансовой поддержке РФФИ (Проект No. 16-33-00985).

1. C. Zhao, P. Feng, J. Cao, Y. Zhang, X. Wang, Y. Yang, Y. Zhang, J. Zhang. *Org. Biomol. Chem.*, 2012, **10**, 267-272.
2. Yu-F. Liang, K. Wu, S. Song, X. Li, X. Huang, N. Jiao. *Org. Lett.*, 2015, **17**, 876-879.
3. R. Tomita, Y. Yasu, T. Koike, M. Akita. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2014, **53**, 7144-7148.

ЛОКАЛЬНАЯ СТРУКТУРА ТОПОЛОГИЧЕСКИ НЕУПОРЯДОЧЕННОГО ХЛОРИДА СВИНЦА (П) ПО ДАННЫМ АВ ИНИТИО МОДЕЛИРОВАНИЯ

Закирьянов Д.О., Ткачев Н.К.

Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия
dmitry.usu.ph@yandex.ru

Расплавленный хлорид свинца привлекает интерес исследователей по ряду причин. Он может применяться в жидкосольевых реакторах 4-го поколения [1, 2], участвует в синтезе широко используемого сегнетоэлектрика титаната свинца PbTiO_3 [3], а также играет важную роль в переработке свинецсодержащих промышленных отходов [4].

Локальная структура топологически неупорядоченного хлорида свинца была предметом изучения в ряде экспериментальных работ. Одно из наиболее подробных исследований структуры расплава PbCl_2 было выполнено с использованием метода дифракции нейтронов [5]. При этом в литературе отсутствуют данные о моделировании этой системы из первых принципов (ab initio), что является существенным пробелом в области теоретического изучения галогенидов металлов. Проведение подобного расчета позволит найти подходящий метод и уровень приближения для описания неупорядоченного хлорида свинца квантово-химическим образом, а также послужит отправной точкой для дальнейших теоретических исследований более сложных по составу систем, содержащих галогениды свинца.

В рамках данной работы, с использованием теории функционала плотности (функционал PBE), было проведено моделирование структуры кластера из 24 формульных единиц PbCl_2 (72 атома). В результате оптимизации геометрии был найден минимум энергии системы по координатам атомов. Из координат атомов получена радиальная атомная плотность $\rho_\chi^0(r)$ ($\chi = \text{Pb-Pb}, \text{Pb-Cl}, \text{Cl-Cl}$). Для учета неточности, связанной с отсутствием атомов вне кластера, была проведена корректировка полученной функции. При корректировке учитывались два условия: 1) средняя плотность атомов должна сохраняться и 2) ошибка в количестве атомов окружения растет квадратично с ростом расстояния от центра. Исходя из этого, новая функция $\rho_\chi(r)$ будет иметь вид: $\rho_\chi(r) = \rho_\chi^0(r) + \lambda r^2 \cdot \rho_\chi^0(r)$. Коэффициент λ подбирается численно из условия сохранения средней плотности атомов, которая составляет $\rho_{\text{Cl}}(r) = 0,024 \text{ \AA}^{-3}$ и $\rho_{\text{Pb}}(r) = 0,012 \text{ \AA}^{-3}$.

На рисунке приведены функции радиальных атомных плотностей для всех пар атомов.

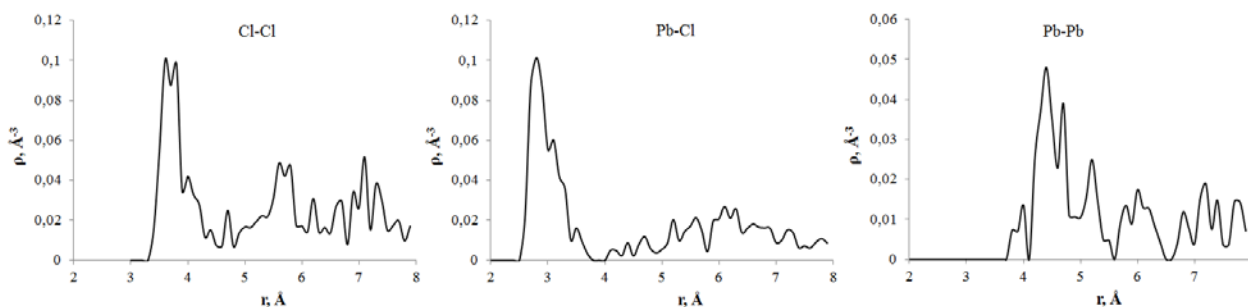


Рис. Радиальные атомные плотности неупорядоченного PbCl_2 .

Полученные числа окружения n_χ и координационные радиусы r_χ в сравнении с имеющимися экспериментальными данными приведены в таблице.

Структурные параметры

χ	n_χ	$n_{\chi \text{ exp}}[5]$	$r_\chi, \text{ \AA}$	$r_{\chi \text{ exp}}[5], \text{ \AA}$
Pb-Pb	8,9	9	4,6	4,45
Pb-Cl	5,9	5,9	3	3*
Cl-Cl	6	6,1	3,6	3,69

* - средневзвешенное двух экспериментальных радиусов.

Рассчитанные величины хорошо согласуются с результатами, полученными в экспериментальном исследовании [5]. Необходимо отметить, что неупорядоченность среды приводит к значительному различию положений атомов даже первого порядка окружения. Это особенно выражено для $\rho_{\text{Pb-Pb}}(r)$. По этой причине присутствует некоторая неопределенность с отнесением того или иного атома к окружению центра.

Моделирование структуры топологически неупорядоченной системы типа стекла или жидкости посредством разупорядочения характерного для кластеров малого размера, по нашему мнению, оправдано в рамках поставленной задачи. Выбранный подход, в том числе оптимизация базисных

наборов, позволяет с хорошей точностью рассчитывать структурные свойства хлорида свинца и может быть использован в дальнейшем при моделировании других галогенидов свинца, а также более сложных по химическому составу расплавов.

1. T. Mukaiyama, T. Takizuka, M. Mizumoto, Y. Ikeda, T. Ogawa, A. Hasegawa, H. Takada, H. Takano *Progress in Nuclear Energy*, 2001, **38**, 107-134.
2. I. Slessarev, P. Bokov *Annals of Nuclear Energy*, 2003, **30**, 1691-1698.
3. A. Aboujalil, J. Deloume, F. Chassagneux, J. Scharff, B. Durand *J. Mater. Chem*, 1998, **8**, 1601-1606.
4. А.Г. Морачевский Физико-химия рециклинга свинца. СПб.: Политехн. ун-т, 2009.
5. Y. Iwadate, Y. Seki, K. Fukushima, M. Misawa, T. Fukunaga, K. Itoh, T. Nakazawa, Y. Okamoto, H. Matsuura, A. Kajinami, N. Ohtori, N. Umesaki *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2005, **66**, 433-438.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ ФАЗОВОГО РАВНОВЕСИЯ ЖИДКОСТЬ-ЖИДКОСТЬ В СИСТЕМЕ С РЕАКЦИЕЙ СИНТЕЗА ЭТИЛФОРМИАТА

Садаев А.А., Трофимова М.А.

Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия
m.trofimova@spbu.ru

Экспериментальное изучение и термодинамическое описание (в т. ч. моделирование) равновесий жидких фаз в расслаивающихся реакционных системах имеет существенное значение как для развития фундаментальной теории фазовых равновесий, так и для прикладных целей. Например, разработка процессов химической технологии требует детальной информации о структуре и особенностях топологии фазовых диаграмм реакционных систем, т. к. фазовый переход, имеющий место при протекании химической реакции, наряду с неоспоримыми преимуществами, имеет недостаток, который может играть в технологическом процессе негативную роль: расслаивание первоначально гомогенной реакционной смеси в ходе синтеза существенно осложняет и принципиально меняет проведение технологических процессов. В связи с этим при разработке промышленных технологий синтеза часто выбирают такие исходные концентрации реагентов, которые позволяют избежать нежелательных фазовых превращений, в результате которых реакционная смесь становится гетерогенной. Настоящая работа посвящена термодинамическому моделированию фазового равновесия жидкость-жидкость в системе с реакцией синтеза этилформиата (этанол – муравьиная кислота – этилформиат – вода), что представляется актуальным для производства этого промышленно важного сложного эфира, который используется в следующих отраслях: производство лакокрасочных и полимерных материалов (растворитель), сельское хозяйство (фумигант и ларвицид), фармацевтическая промышленность (реакционная среда, растворитель), парфюмерная и косметическая промышленность (отдушка), пищевая промышленность (компонент пищевых эссенций, ароматизатор). Важным этапом физико-химического моделирования многокомпонентных систем является построение их термодинамических моделей, т. е. определение параметров температурно-концентрационных зависимостей энергий Гиббса всех фаз исследуемой системы. Один из наиболее распространённых способов описания водно-органических растворов – модель NRTL [1], достоинством которой является относительная простота аналитической формы, гибкость и возможность описания расслаивающихся растворов. В настоящей работе были применены наборы параметров, полученные из экспериментальных данных о равновесии жидкость-жидкость при разных температурах, производилась минимизация целевых функций методом скорейшего спуска. Модель NRTL показала высокое качество аппроксимации, результаты моделирования хорошо согласуются с экспериментальными данными во всей области концентраций четверной реакционной системы этанол – муравьиная кислота – этилформиат – вода, погрешность составила 3,9 %. Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект №17-73-10127).

1. H. Renon, J.M. Prausnitz. *AIChE J.*, 1968, **14**, 135-144.

ПРИМЕНЕНИЯ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ ДЛЯ ВЫПЛАВКИ СТАЛИ

Мялкин И.В.¹, Сафонов В.М.¹, Корзун Е.Л.², Смирнова Н.Н.³
Россия,¹Выксунский филиал НИТУ «МИСиС»,
²АО «РУСПОЛИМЕТ»,³ННГУ им. Н.И. Лобачевского
i.v.myalkin@gmail.com

Дуговая сталеплавильная печь (ДСП) является самым мощным и высокопроизводительным агрегатом для производства стали. Как правило, в ДСП загружают металлическую шихту, основной частью которой является стальной лом различного химического состава, крупности и загрязненности. Целью

Секция 1

настоящего исследования стала промышленная проверка возможности достаточно глубокого обезуглероживания металла на конечной стадии плавки стали в дуговой сталеплавильной печи для получения содержания углерода в металле перед выпуском ниже 0,05% масс. параллельным снижением окисленности путем перемешивания расплава инертным газом. На первом этапе работы исследовали степень отклонения от равновесия системы «шлак-металл» в дуговой сталеплавильной печи после окончания продувки кислородом и перед выпуском. Оценку равновесного состава металла и шлака проводили с помощью программного комплекса «GIBBS», который предназначен для расчета состояния расплава и газовой фазы в плавильных металлургических агрегатах.

В качестве примера ниже приведены данные промышленной плавки в ДСП. [1].

Система «шлак-металл»	Состав металла, %			Масса металла , т	Состав шлака, %			Масса шлака, т	Т, К
	С	Mn	О		CaO	FeO	MnO		
Проба 1	0,061	0,053	0,176	162,3	27,71	35,59	6,25	8,0	1976
Расчет	0,018	0,058	0,143	162,4	28,69	32,75	6,30	7,7	1947
Проба 2	0,027	0,048	0,125	162,5	28,57	36,58	5,35		1947

В таблице приведены некоторые параметры системы после окончания продувки кислородом (проба 1); расчетное состояние системы «шлак – металл» при переходе в равновесие из состояния после окончания продувки кислородом и после перемешивания ванны инертным газом в течение 6 минут (проба 2). В ходе исследований установлено, что после окончания продувки кислородом существует достаточно высокая степень удаления системы «шлак – металл» от равновесия. Так, содержание углерода и кислорода в металле (проба 1) отличается от расчетного равновесного на 70 и 19 % соответственно. На втором этапе работы исследовали принципиальную возможность смещения системы «шлак – металл» в сторону приближения к равновесию за счет перемешивания инертным газом в ванне ДСП. Установлено, что перемешивание ванны инертным газом в течение 6 минут (без каких-либо внешних воздействий) позволило снизить окисленность и концентрацию углерода в металле до заданной. Таким образом установлена принципиальная возможность достаточно глубокого обезуглероживания металла в дуговой сталеплавильной печи с параллельным снижением окисленности путем перемешивания расплава инертным газом.

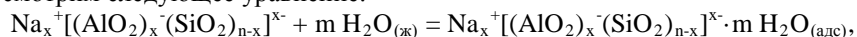
1. В.М. Сафонов, И.В. Мялкин, Д.В. Мороз, Е.Л. Корзун, Н.Н. Смирнова. Применения термодинамического моделирования в технологии выплавки стали // Седьмая Международная научная конференция “Химическая термодинамика и кинетика”- 265.c

РАСЧЕТ ЭНЕРГИИ ОБРАЗОВАНИЯ ГИДРАТИРОВАННОГО ЦЕОЛИТА НАХЧЫВАНА

Мамедова Г.А.

*Нахчыванское Отделение Национальной академии наук Азербайджана
Институт природных ресурсов, Нахчыван, Азербайджан
gunelmamadova@mail.ru*

В процессе гидратации молекулы воды присоединяются к цеолиту. В качестве суммарной реакции гидратации рассмотрим следующее уравнение:



где m - количество присоединенных молекул воды.

Оценим m для морденита Нахчывана. По экспериментальным данным объем пор морденитового туфа (содержание цеолита 52,4 %) по воде составляет $W_o=0,081 \text{ см}^3/\text{г}$. При пересчете на чистый цеолит $W_o=0,081/0,524=0,155 \text{ см}^3/\text{г}$, что согласуется с данными по другим цеолитам морденитового типа. Рассчитав молекулярную массу морденита по стехиометрической формуле, оценили объем пор в пересчете на моль. Объем воды, равный объему пор (влагоемкости), составляет $481,12 \text{ см}^3$ или в пересчете на массу воды – 479,71 г. Теплота смачивания характеризует как дисперсность, так и гидрофильную природу поверхности цеолита и составляет -7617,64 кДж/моль. Итак, гидратация цеолита сопровождается экзотермическим эффектом ($\Delta H_{\text{гидр}} < 0$). С учетом влияющих электростатических взаимодействий, для описания ионного обмена на цеолитах применим термодинамический подход на основе описания термодинамических свойств электролитов Е.М. Кузнецовой [1]. В соответствии с ним система рассматривается как набор заряженных частиц, помещенных в непрерывную среду с диэлектрической проницаемостью, равной ее статическому значению. В методике расчета Е.М. Кузнецовой в качестве аниона принят анион SiO_3^{2-} с поляризуемостью $\Phi = 4,9 \text{ \AA}^3$, того же порядка.

Энергия образования гидратированного цеолита:

$$\Delta G_{f 298 \text{ гидр ц}}^\circ = \Delta G_{f 298, \text{ ц}}^\circ + \Delta G_{f 298 \text{ H}_2\text{O}(\text{адс})}^\circ = -38581,986 \text{ кДж/моль}.$$

Секция 1

Энтальпия образования гидратированного цеолита:

$$\Delta H_{\text{гидр ц, 298}}^{\circ} = \Delta H_{\text{смачив, 298}}^{\circ} + \Delta H_{\text{ф ц, 298}}^{\circ} + 26,65 \cdot \Delta H_{\text{ф, 298}}^{\circ} (\text{H}_2\text{O}) = -56447,1 \text{ кДж/моль.}$$

Энтропия образования гидратированного цеолита:

$$\Delta S_{\text{ф, 298 гидр ц}}^{\circ} = (\Delta H_{\text{ф ц, 298}}^{\circ} - \Delta G_{\text{ф 298 гидр ц}}^{\circ})/T = -59,92 \text{ кДж/(моль К).}$$

$$\text{Энергия гидратации: } \Delta G_{\text{гидр, 298}}^{\circ} = \Delta G_{\text{ф 298 гидр ц}}^{\circ} - (\Delta G_{\text{ф 298, ц}}^{\circ} + 26,65 \cdot \Delta G_{\text{ф 298 20(ж)}}^{\circ}) = 6321,293 \text{ кДж/моль.}$$

$$\text{Энтропия гидратации: } \Delta S_{\text{ф, 298 гидр}}^{\circ} = (\Delta H_{\text{смачив, 298}}^{\circ} - \Delta G_{\text{ф 298 гидр}}^{\circ})/T = -4,35 \text{ кДж/(моль К).}$$

Положительное значение энергии гидратации свидетельствует о протекании равновесного процесса в сторону дегидратации, что соответствует выбранной модели электростатических взаимодействий, характерных для кислых сред. Полученное значение энергии гидратации подтверждает, что взаимодействие воды и цеолита в кислых растворах будет приводить к смещению равновесия влево.

Отрицательное значение энтропии гидратации цеолита означает структурирование воды в гидратированном цеолите по сравнению с водой внешнего раствора.

Отрицательное значение энтальпии гидратации характеризует гидрофильную природу цеолита.

1. Е.М. Кузнецова, О.А. Филиппов. *Ж. физ. химии*, 1999, **73**, 1071-1075.

ИССЛЕДОВАНИЕ ДИФФУЗИИ НОВЫХ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ЭЛЕКТРОН-ИЗБЫТОЧНЫХ 1,10-ФЕНАНТРОЦИАНИНОВ Zn(II) В МАТРИЦЫ СУПЕРНАБУХАЮЩИХ ГИДРОГЕЛЕЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Демидов В.Н.¹, Михаилиди А.М.², Котельникова Н.Е.³

¹ООО «Про-Брайт», Санкт-Петербург, Россия

²Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна, Санкт-Петербург, Россия

³Институт высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург, Россия
vndemidov@mail.ru

Супернабухающие гидрогели на основе природных полимерных материалов представляют значительный интерес в качестве носителей лекарственных агентов для применения в антибактериальной и противоопухолевой терапии. Замедленная диффузия биологически активных соединений из матриц таких гидрогелей может определять их пролонгированное действие. В связи с этим актуально исследование диффузии и адсорбции активных агентов в гидрогели целлюлозы и их направленной десорбции. В качестве полимерных носителей активных агентов в настоящей работе использованы гидрогели растительных целлюлоз (лиственной и льняной), полученные методом спонтанного гелирования из растворов порошковых целлюлоз в системе ДМАА/LiCl [1]. В качестве активных агентов выбраны новые электрон-избыточные C(sp²)-конъюгированные 1,10-фенантроцианиновые биядерные комплексы Zn(II) (в форме их гидроацетатов) Zn²⁺(μ-phencyanin⁻)Zn²⁺(OAc)₄·HOAc (1) и (phen)Zn²⁺(μ-phencyanin⁻)Zn²⁺(phen)(OAc)₄·HOAc (2), содержащие мостиковые хромофорные N,N'-N,N'-бисхелатные лиганды μ-phencyanin⁻ – производные дигидро-би-1,10-фенантролинов (phen = 1,10-фенантролин). 1,10-фенантроцианины получены на основе методологии металл-опосредуемого недегидрогенативного C(sp²)H-сочетания 1,10-фенантролиновых лигандов в расплавах соответствующих 1,10-фенантролиновых предшественников [2]. Первоначально образующиеся пурпурные формы переведены в оранжево-желтые водорастворимые гидроацетаты (λ_{max} ~ 380 нм, ε ~ 10⁴ М⁻¹·см⁻¹, pVMO → pNBMO-переходы центрированы на мостиковых лигандах μ-phencyanin⁻). Эти соединения проявляют *in vitro* высокие антибактериальные и противоопухолевые свойства по отношению к клеткам карциномы молочной железы MCF-7. Диффузию комплексов 1 и 2 в матрицы гидрогелей целлюлозы осуществляли из разбавленных 0,25–1,00 %-ных водных растворов. Показано, что в течение 5–7 дней достигается равновесная концентрация комплексов в матрицах, которые в процессе диффузии и адсорбции окрашиваются в интенсивный желто-коричневый цвет. По данным светопоглощения, распределение содержащихся в матрицах оранжево-желтых форм 1,10-фенантроцианинов Zn(II) является однородным в объеме матриц и их концентрация близка к концентрации комплексов в растворах, что подтверждено результатами элементного анализа лиофильно высушенных образцов композиционных материалов на основе гидрогелей. Важным свойством полученных композитов является их способность к обратной диффузии активных агентов в водных средах, что определяет принципиальную возможность их биомедицинского применения для дозированного выделения лекарственных агентов.

1. Н.Е. Котельникова, А.М. Михаилиди, Ю.В. Мартакова. *Высокомол. соед. Серия А*, 2017, **59** (1), 63–75
2. В.Н. Демидов, С.А. Симанова, А.И. Савинова и др. *Рос. хим. ж.*, 2009, **53**, 128-134.

НОВЫЕ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫЕ C(sp²)-КОНЬЮГИРОВАННЫЕ ЭЛЕКТРОН-ИЗБЫТОЧНЫЕ 1,10-ФЕНАНТРОЦИАНИНЫ Zn(II) С ТЕМПЕРАТУРНО-ДОСТУПНЫМИ ТРИПЛЕТНЫМИ СОСТОЯНИЯМИ

Демидов В.Н.¹, Сухаржевский С.М.², Зинченко А.В.³, Пахомова Т.Б.³, Веденева Л.Н.⁴

¹ООО «Про-Брайт», Санкт-Петербург, Россия

²Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

³Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Санкт-Петербург, Россия

⁴Пермский национальный исследовательский политехнический университет, Березниковский филиал, Березники, Россия
vndemidov@mail.ru

Новые биологически активные C(sp²)-конъюгированные электрон-избыточные 1,10-фенантроцианины Zn(II) – оранжево-желтые биядерные комплексы Zn(II) общей формулы L_nZn²⁺(μ-phencyanine')Zn²⁺L_n(OAc)₄•HOAc (L = phen, n=0, 1, 2) с N,N'-N,N'-бис-хелатными 1,10-фенантроцианиновыми лигандами μ-phencyanine' (производными 1,10-фенантролина) получены с использованием методологии недегидрогенативного металл-опосредуемого C(sp²)H-сочетания [1] в ионных расплавах их 1,10-фенантролиновых предшественников и последующим переводом первоначально образующихся пурпурных хромофорных форм в оранжево-желтые гидроацетаты. В полученных соединениях независимо от их агрегатного состояния (стеклообразное или водный раствор) методом ЭПР регистрируются (g-фактор в диапазоне значений 2,0030–2,0040, 299 К) интенсивные сигналы от парамагнитных центров. Наличие данных сигналов мы связываем с проявлением температурно-доступных триплетных бирадикальных состояний лигандов μ-phencyanine'.

1,10-фенантроцианины Zn(II) обладают выраженным антибактериальным (*Mycobacterium tuberculosis*), противовирусным (*Herpes virus*), фунгицидным (*Candida albicans*) и противоопухолевым действием in vitro, на порядок более сильным, чем у их более простых 1,10-фенантролиновых предшественников. Это может быть обусловлено наличием в структуре этих соединений электрон-избыточных хромофоров, а также радикальных центров. Одной из возможных биологических мишеней для комплексов с 1,10-фенантролинами являются макромолекулы ДНК. Для 1,10-фенантролиновых комплексов Zn(II) связывание с ДНК осуществляется интеркаляционно [2], так что плоскости 1,10-фенантролиновых лигандов встраиваются между витками двойных спиралей ДНК по типу р-стекингов. Полученные нами данные указывают на то, что более сложные по структуре, объемные 1,10-фенантроцианины Zn(II) образуют с ДНК ионные ассоциаты [3] и способны также к внешнему связыванию с образованием р-стекинговых структур по типу внешнего “наслаивания”, как это установлено для электрон-избыточных биядерных 2,9-диметил-1,10-фенантроцианинов Pd(II) [4].

Работа выполнена при поддержке Российского Научного Фонда.

ЭПР-исследования комплексов проведены на оборудовании РЦ «МРМИ» НП СПбГУ.

1. В.Н. Демидов, С.А. Симанова, А.И. Савинова и др. *Рос. хим. ж.*, 2009, **53**, 128-134.
2. J.K. Barton, J.J. Dannenberg, A.L. Raphael. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1982, **104**, 4967-4969.
3. С.В. Пастон, В.М. Бакулев, В.Н. Демидов и др. *Вестник СПб ГУ, Сер. 4*, 2015, **2(60)**, 299-304.
4. В.Н. Демидов, Н.А. Касьяненко, В.С. Антонов и др. *Рос. хим. ж.*, 2010, **54**, 120-135.

SOLVATES PHASES IN 1-OCTANOL–BRODIE GRAPHITE OXIDE SYSTEM

Avramenko N.V., Rebrikova A.T., Ivanova N.I., Parfenova A.M., Senyavin V.M., Korobov M.V.

Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Москва, Россия
natali@td.chem.msu.ru

Intercalation of polar solvents is one of the most remarkable properties of graphite oxide. GO swells in polar solvents with expansion of interlayer distance from 6-7 Å up to 40-50 Å depending on the molecular size and amount of intercalated solvent. Perhaps the most studied GO solvates by now are those with alcohols. Previous studies revealed that B-GO is intercalated by one layer of methanol, ethanol and propanol at ambient conditions (in excess of solvent) while increase of pressure or decrease of temperature leads to reversible phase transition into two-layered solvate phase. Similar phase transitions were also found for many other polar solvents (e.g. acetone, acetonitrile, DMF, dioxolane etc.) while H-GO exhibits much stronger expansion of lattice and gradual changes of interlayer distance upon pressure and temperature variations due to effects of interstratification and intrastratification.

In this study we considered formation of intercalated phases and phase transition between them using temperature dependencies of both inter-layer distances and sorptions in swelled B-GO. We report that B-GO immersed in excess of liquid octanol exhibits unusual structure with four layers of solvent intercalated parallel to graphene oxide planes. The BGO-octanol solvates are surprisingly stable and pristine BGO could not be recovered even after prolonged drying of sample due to low vapor pressure of octanol at ambient conditions. Phase transition into five-layered structure is observed in the B-GO/ excess octanol system at lower temperatures or at high pressure. Octanol can be removed from four-layered GO solvate layer by layer using evaporation of solvent at vacuum conditions at ambient and elevated temperatures. Our experiments demonstrate that higher alcohols provide huge expansion of GO lattice which can be controlled in precise way. This opens possibility for preparation of next generation of pillared GO structures with possible applications as e.g. molecular sieves, membranes for nano-filtration or gas separation etc. Sorption measurements at $T=298\pm 1$ K were performed by isopiestic (ISP) method. Equilibration of B-GO with the vapor of 1-octanol persisted until the weight of GO saturated with 1-octanol became constant (5-10 days). Sorption at melting temperature, T_m , of 1-octanol (257 ± 2 K) was studied using DSC traces collected in the systems B-GO/1-octanol. Weight of free solvent in direct contact with B-GO was determined from the area of the peak of melting at T_m . Subtracting this weight from the total weight of the solvent in the system provides the amount of solvent sorbed. DSC traces were also used to characterize phase transformations in B-GO saturated with the 1-octanol. DSC-30 TA from Mettler was used for measurements. The quantitative measurements rely on heating traces with the scanning rate 5K/min. It is found that octanol intercalates B-GO lattice with orientation of molecules parallel relative to graphene oxide sheets and formation of one- to five- layered solvate structures. Maximal five-layered intercalation is observed below ~ 260 K and at pressures over ~ 0.6 GPa at ambient temperature. Four-layered BGO/octanol solvate phase is found at ambient conditions while three-layered, two-layered and one-layered solvate phases were observed in process of vacuum drying of samples at elevated temperatures. Therefore, the inter-layer distance of B-GO can be precisely tuned using selection of alcohol molecules and temperature/pressure conditions which makes higher alcohols attractive solvents for preparation of pillared structures.

This work was supported by the RFBR grant 15-03-02168.

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССОВ ОБРАЗОВАНИЯ ОКСИЭТИЛИДЕНДИФОСФОНАТОВ КОБАЛЬТА(II) В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Дружинина А.В., Щеглова Н.В.

Марийский государственный университет, Йошкар-Ола, Россия
anna.dr5@yandex.ru

Комплексные соединения d-элементов с оксиэтилидендифосфоновой кислотой (ОЭДФ, H_5X) широко применяются в фармацевции, химической, целлюлозно-бумажной и топливно-энергетической промышленности, сельском хозяйстве [1], что обуславливает необходимость детального исследования процессов ОЭДФ-хелатирования металлов в поликомпонентных водных системах в условиях конкурирующих кислотно-основных реакций. В данной работе с применением спектрофотометрического метода установлено, что при координации ОЭДФ катионами кобальта(II) в растворах с эквимольным соотношением кобальта(II) и лиганда в синглетном спектре поглощения регистрируется полоса, характеристический максимум которой батохромно смещается относительно раствора аквакоординированного кобальта(II) ($\lambda_{max} = 510$ нм) по мере понижения кислотности среды до 560-580 нм. Разложение спектра сильнощелочного раствора на гауссовы составляющие позволило установить его дуплетный характер, обусловленный формированием второго максимума светопоглощения с $\lambda_{max}=680$ нм. Изучение влияния кислотно-основного состава раствора на процессы ОЭДФ-хелатирования кобальта(II) показало, что комплексообразование в исследуемой системе реализуются уже в сильнокислой среде ($pH > 0,5$) с последовательным образованием двух областей pH ($\Delta pH_1=2,0-3,2$ и $\Delta pH_2=6,7-10,5$), оптимальных для существования комплексов $[CoH_3X]^0$ и $[CoH_2X]^-$, для которых логарифмы констант устойчивости составляют 3,80 и 9,60 соответственно [2].

Характеристические максимумы полос светопоглощения растворов кобальта(II) в присутствии 4-х кратного избытка ОЭДФ также батохромно смещаются относительно гексааквакобальта(II) по мере увеличения щелочности среды ($\lambda_{max}=525$ нм для $\Delta pH_1=2,8-4,5$; $\lambda_{max}=540$ нм для $\Delta pH_2=7,5-8,0$). В сильнощелочных средах ($\Delta pH_3=10,3-11,4$) спектр поглощения растворов имеет триплетный характер ($\lambda_{max}=535, 580$ и 625 нм). Методом серий насыщения установлено, что в кислых средах происходит образование координационных частиц с мольным соотношением кобальт(II):ОЭДФ, равным 1:1, 2:1 и 1:3, в нейтральных и слабощелочных растворах координация ОЭДФ осуществляется с образованием только биядерного хелата кобальта(II), а в растворах с высокой щелочностью формируются как моно- так и биядерные, а так же бис-оксиэтилидендифосфонаты кобальта(II). На основании экспериментально

Секция 1

полученной зависимости оптической плотности растворов кобальта(II) в присутствии избытка комплексобразующего реагента и с применением метода Россотти была проведена оценка термодинамической стабильности образующихся протонированных, депротонированных и гидроксо-ОЭДФ-хелатов кобальта(II). Численные значения логарифмов констант устойчивости для координационных частиц составов $[\text{Co}_2\text{H}_3\text{X}]^{2+}$, $[\text{Co}_2\text{H}_2\text{X}]^+$, $[\text{Co}_2\text{HX}]^0$, $[\text{Co}_2\text{H}_3\text{X}]^{2+}$, $[\text{Co}(\text{H}_4\text{X})_3]$, $[\text{Co}(\text{H}_3\text{X})_3]^{4+}$, $[\text{Co}_2\text{H}_2\text{X}]^+$, $[\text{Co}_2\text{HX}]^0$, $[\text{Co}_2\text{X}]^-$, $[\text{Co}_2(\text{OH})_2\text{H}_2\text{X}]^-$, $[\text{Co}_2(\text{OH})_2\text{HX}]^{2-}$ и $[\text{Co}(\text{HX})_2]^{6-}$ составили 5,55; 11,51; 19,12; 5,55; 6,23; 8,93; 9,70; 18,67; 27,11; 23,85; 31,45 и 15,56 соответственно.

1. Н.М. Дятлова. *Журнал Всесоюзного химического общества*, 1984, **29**, 247-260.
2. А.В. Дружинина, Н.В. Щеглова. *Современные проблемы медицины и естественных наук: сборник статей Международной научной конференции МарГУ*, 2016, **5**, 177-182.

ИССЛЕДОВАНИЕ НОВЫХ ФОТОПЕРЕКЛЮЧАЕМЫХ СПИРОЦИКЛИЧЕСКИХ СИСТЕМ-РЕГУЛЯТОРОВ ТЕРАПЕВТИЧЕСКОГО ДЕЙСТВИЯ ДЛЯ ПРЕПАРАТОВ ФОТОФАРМАКОЛОГИИ

Лукьянова М.Б., Пугачев А.Д., Комиссарова О.А., Ожогин И.В.,
Лукьянов Б.С., Козленко А.С., Малай В.И.

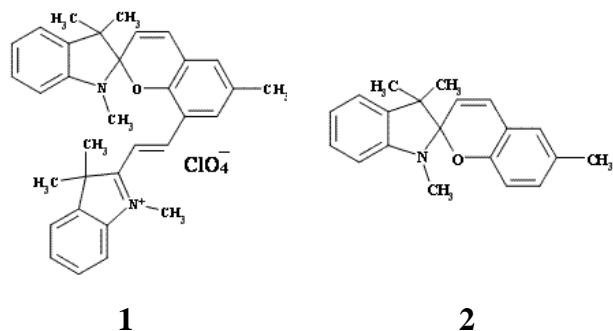
*Научно-исследовательский институт физической и органической химии
Южного федерального университета, Ростов-на-Дону, Россия
lab811@ipoc.sfedu.ru*

Фотофармакология – новая развивающаяся отрасль биомедицины, в которой контроль над биоактивностью осуществляется за счет введения молекул-фотопереключателей в структуру биоактивных препаратов [1,2]. Модифицированное фоторецептором биоактивное вещество (фотофармакологический агент) под воздействием светового облучения изменяет свои свойства, например форму, липофильность, дипольный момент и т. д. Внешний механизм контроля биологической активности препаратов позволяет вызвать фармакологическую реакцию при взаимодействии со строго определенной молекулярной мишенью в организме (конкретный фермент, рецептор, ионные каналы и т.д.), что обеспечивает высокую степень селективности (избирательности) действия биоактивного препарата [3]. В качестве молекул-фотопереключателей для осуществления светового контроля над биоактивностью препаратов с помощью активирующего излучения нами предлагается использовать спиропираны (далее СП) – один из наиболее перспективных и широко изучаемых классов органических фотохромов.

Максимум поглощения открытой формы спиропирана **1** характеризуются длиной волны $\lambda=728$ нм (время жизни 8.4с, ацетонитрил, T=288K). Для ранее изученного соединения **2** [4] максимумы поглощения открытой формы находятся при 396 и 586 нм (время жизни 2.1с).

Увеличение длины цепи сопряжения, реализующееся в мероцианиновых формах спиропирана с конденсированным катионным фрагментом **1**, приводит к батохромному сдвигу полосы поглощения в спектре по сравнению с аналогом **2**, и, следовательно, возможности управления переключателем наименее деструктивным излучением.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента Российской Федерации № МК-439.2017.3.



1. J. Broichhagen, J. A. Frank, D. Trauner. *Acc. Chem. Res.*, 2015, **48**, 1947–1960.
2. W. A. Velema, W. Szymanski, B. L. Feringa. *J. Am. Chem. Soc.*, 2014, **136**, 2178–2191.
3. H. P. Rang, J. M. Ritter, R. J. Flower, J. Henderson. *Rang & Dale's Pharmacology*, Churchill Livingstone, London, 2015.
4. N. A. Voloshin, E. V. Solov'eva, S. O. Bezugliy et al. *Chemistry of Heterocyclic Compounds*, 2012, **48**, 9, 361–1370.

СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ ИЗМЕРЕНИЯ РАСХОДА ФЛЮИДА НА ОСНОВЕ КОРИОЛИСОВА РАСХОДОМЕРА

Хлопотова Е.А., Ситникова К.И.

Тюменский государственный университет, Тюмень, Россия

katya.hlopotova@gmail.com

В современной промышленности для достижения максимальной эффективности производства важную роль играет и получение достоверных данных расхода и количества различных веществ: газов, жидкостей, суспензий. В настоящее время рынок приборов для измерения расхода жидкости достаточно развит, однако методы измерения, применяемые в существующих приборах недостатки [1]: большие массогабаритные характеристики, узкие пределы измерения, ограничение по характеристикам измеряемых сред, изменение проходного сечения трубопровода на контролируемом участке. Эти факторы ставят задачу разработки устройства аккумулирующего свойства существующих приборов, однако не имеющих их недостатков.

Для решения задачи по созданию такого устройства за основу взят Кориолисовый расходомер [2] с линейным участком измерительной трубки. Для регистрации микроколебаний участка поверхности трубопровода, применен прецизионный интерференционный оптический метод. Этот метод позволяет фиксировать минимальные изменения расхода флюида в трубопроводе.

Предлагаемая измерительная система состоит из трубки, генератора колебаний и оптических датчиков. Синусоидальные колебания измерительной трубки, возникающие под действием генератора, фиксируются оптическими датчиками. Интерференционная картина [3], получаемая с датчиков, преобразуется в перемещения поверхности трубопровода, причем наблюдается смещение фазы колебаний на $\Delta\varphi$ из-за действия силы Кориолиса в потоке жидкости [4], на основании чего рассчитывается расход жидкости.

Прототипом датчиков является интерферометр Майкельсона. Датчики формируют интерференционную картину, которая меняется, если трубопровод совершает микроколебания. Изменение интерференционной картины - это смещение полос, по которому можно установить значение положения трубопровода, а значит и расход вещества.

1. П.П. Кремлевский, *Расходомеры и счетчики количества*. 4 изд., Л.: Машиностроение: 1989.
2. В.И. Монахов, *Измерение расхода и количества жидкости, газа и пара*, М. – Л., Госэнергоиздат: 1962.
3. Ю.В. Коломыйцов, *Интерферометры. Основы инженерной теории, применение*, Л.: Машиностроение: 1976.
4. Е.А. Баландин, Т.Н. Баландина, *Разработка чувствительного элемента кориолисового расходомера*, Вестник науки Сибири: 2013.

РАЗДЕЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ АМИНОКИСЛОТ И ВИТАМИНОВ МЕТОДАМИ МОЛЕКУЛЯРНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Мокшина Н.Я.¹, Котенёв А.С.¹, Пахомова О.А.², Панкова М.Г.²

¹ВУНЦ ВВС «Военно-воздушная академия им. проф. Н.Е. Жуковского и Ю.А. Гагарина», Воронеж, Россия

²Елецкий государственный университет им. И.А. Бунина, Елец, Россия

pakhomchik@mail.ru

Аминокислоты и витамины относятся к пищевым факторам, которые, присутствуя в небольших количествах в пище, обеспечивают нормальное протекание биохимических и физиологических процессов путем участия в регуляции обмена целостного организма. Нарушения нормального процесса обмена часто связаны с недостаточным поступлением аминокислот и витаминов в организм, полным отсутствием их в потребляемой пище или нарушениями их всасывания. Объекты исследования – ароматические аминокислоты, аскорбиновая, никотиновая, фолиевая кислоты, витамины группы В.

Цель работы – раздельное определение аминокислот и витаминов в бинарных и тройных смесях методами УФ- и ИК-спектроскопии для контроля их содержания в пищевых продуктах.

Известно, что ароматические аминокислоты и изученные витамины обладают способностью поглощать оптическое излучение только определенной части света. Измеряя коэффициент светопоглощения, можно достаточно точно определить количественное содержание аминокислот и витаминов в исследуемом объекте.

С применением метода Фирордта и градуировочных графиков рассчитаны молярные коэффициенты светопоглощения фенилаланина, тирозина, триптофана, аскорбиновой, никотиновой, фолиевой кислот, витаминов группы В; получены уравнения для расчета концентраций определяемых веществ в смесях.

Секция 1

ИК-спектры образцов регистрировали в диапазоне частот $4000-400\text{ см}^{-1}$ на ИК спектрофотометре Bruker Vertex 70 с Фурье преобразователем методом нарушенного полного внутреннего отражения. Условия сканирования: 32 сканирования, разрешение 4 см^{-1} .

УФ-спектры растворов аминокислот, полимера и водной фазы после экстракции регистрировали на приборе «Suimadzu» (Япония) в кварцевых кюветах толщиной 1 см, в диапазоне 190-300 нм. Параметры регистрации: ширина щели 0,5 мм, режим slow, интервал регистрации 0,5 нм.

На основании смещения характеристических полос поглощения в ИК-спектрах при экстракции аминокислот установлено, что взаимодействие функциональных групп аминокислот и полимеров осуществляется за счет водородных связей. Установлено, что применение полимера с меньшей молекулярной массой приводит к более высоким экстракционным характеристикам, поэтому в предлагаемых нами системах достигается практически полное извлечение ароматических аминокислот при однократной экстракции.

Разработана методика экстракционно-спектрофотометрического определения ароматических аминокислот и витаминов в водном растворе. Она характеризуется экспрессностью (продолжительность анализа 30 – 40 мин), точностью (относительная погрешность в пределах 7 %), экологичностью (отсутствие токсичных и вредодействующих экстрагентов, «зеленая экстракция»). Изученные экстракционные системы применимы для практически полного извлечения аналитов из водно-солевых растворов при анализе сред различного генезиса, в том числе пищевых продуктов, фармацевтических препаратов.

РЕГУЛЯТИВНЫЕ ЭФФЕКТЫ САМООРГАНИЗАЦИИ В РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ КАК СПОСОБ УПРАВЛЕНИЯ КИНЕТИЧЕСКИМИ ПАРАМЕТРАМИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СИСТЕМ

Юдина Н.С.

*Санкт-Петербургский государственный технологический институт
(технический университет), Санкт-Петербург, Россия
electrolyzer@yandex.ru*

Многочисленные исследования влияния ультраслабых регулярных импульсов механического давления на кинетику физических и химических процессов в гетерофазных конденсированных средах проявили регулятивные эффекты, связанные с явлением самоорганизации системы. Обоснование такого действия изложено в теории фоновой акустической резонансной регуляции самоорганизации – ФАРРС [1]. Практически применяемый метод исследования получил название тензоимпульсной регуляции (ТИР).

Метод ТИР позволяет имманентно управлять превращениями, связанными с фазовым переходом вещества. Электрокристаллизация меди из водных растворов ее солей – простой, не сопровождающийся побочными химическими превращениями, процесс, максимально соответствующий закону Фарадея, благодаря чему используется как стандартный кулонометр. Обнаружение изменения кинетических параметров такой системы с применением ТИР показало нелинейность происходящих процессов и маршрутизации химических превращений в зависимости от величины приложенной к системе ЭДС [2].

Регулятивные эффекты ТИР электровосстановления меди из серноокислых водных растворов обнаружены при анализе снимков поверхности медных гальванических покрытий, полученных методом растровой электронной микроскопии. Для режима ТИР характерно выравнивание среднего размера зерна, уменьшение толщины металлического покрытия, снижение пористости (рис.).

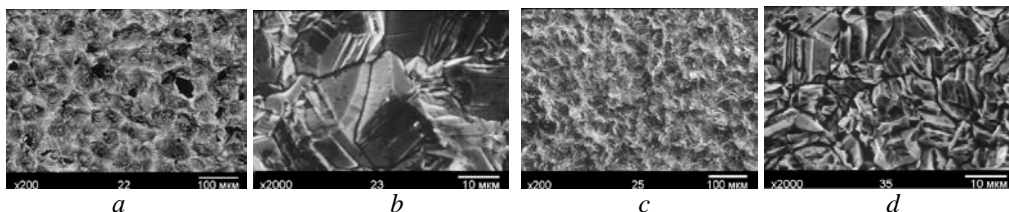


Рис. Планарные фотограммы медных покрытий, полученных в штатном (a, b) и регулятивном (c, d) режимах.

По мере накопления опытных данных использование ТИР дополняется теоретическим и модельным обоснованием применения внутренней регуляции в условиях протекания целевого процесса. Это позволяет спрогнозировать эффективность реализации метода в естественном процессе на реальной системе и определить параметры регулятивного сигнала. Вместе с тем указанный метод может выполнять и инструментальную функцию исследования кинетики неравновесных процессов [1, 2].

1. А.А. Колесников, В.И. Зарембо. *Альтернативная энергетика и экология*, 2011, **6**, 99-108.
2. Н.С. Юдина, А.А. Колесников, Д.В. Зарембо. *Известия СПбГТИ(ТУ)*, 2016, **34(60)**, 12-17.

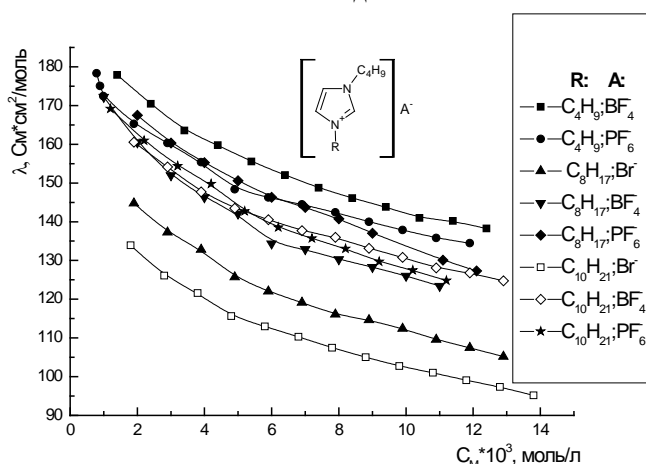
ИЗУЧЕНИЕ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ - ПРОИЗВОДНЫХ 1-БУТИЛ-3-АЛКИЛИМИДАЗОЛИЯ С РАЗЛИЧНЫМИ НЕОРГАНИЧЕСКИМИ АНИОНАМИ - В АЦЕТОНИТРИЛЕ

Журавлев О.Е., Ворончихина Л.И.

Тверской государственной университет, Тверь, Россия

pifchem@mail.ru

Ионные жидкости (ИЖ) – это класс низкотемпературных расплавов солей, для которых характерны низкие температуры плавления (как правило <math><100^{\circ}\text{C}</math>). Зачастую, ионные жидкости состоят из большого органического катиона и неорганического или органического аниона. В настоящее время ионные жидкости находят широкое применение в качестве экстрагентов, растворителей, в синтезе электропроводящих полимеров, в частности, ионные жидкости в смеси с молекулярными растворителями находят применение в качестве каталитических сред, электролитов для батарей и суперконденсаторов. В связи с этим представляется актуальным проведение исследований физико-химических свойств ионных жидкостей и их смесей с молекулярными растворителями.



В настоящей работе в качестве объектов исследования были выбраны ИЖ с катионом 1-бутил-3-алкилимидазолия и различными неорганическими анионами (Br^- , BF_4^- , PF_6^-). Длина алкильного заместителя варьировалась от C_4 до C_{10} . Для изучения поведения ИЖ в растворах нами проведено кондуктометрическое исследование растворов ИЖ. В качестве растворителя был выбран ацетонитрил. На основе кондуктометрических измерений, были построены зависимости эквивалентной электропроводности (ЭП) от концентрации. Были рассчитаны константы ионной ассоциации (K_a), предельные молярные ЭП (λ_0), а также энергия Гиббса

ассоциации ΔG . Для расчета этих параметров по экспериментальным кондуктометрическим данным для коэффициентов активности и электропроводности использовалось второе приближение теории Дебая-Хюккеля и уравнение Ли-Уитона. Установлено, что зависимость ЭП растворов ИЖ в ацетонитриле от концентрации схожа с таковой для водных растворов сильных электролитов. Показано, что эквивалентная ЭП растворов ИЖ в ацетонитриле с одноименным катионом возрастает в ряду $\text{Br}^- < \text{BF}_4^- < \text{PF}_6^-$. С увеличением длины алкильного заместителя в катионе ЭП ионных жидкостей с одноименным анионом снижается. Значения констант ассоциации ИЖ в ацетонитриле зависят от размера и природы как катиона так и аниона в ИЖ. Наиболее ассоциированными ИЖ из изученных нами являются тетрафторборат и бромид 1-бутил-3-октилимидазолия.

РАСТВОРИМОСТЬ ОКСИДА ЦИРКОНИЯ В РАСПЛАВЕ NaF-AlF_3

Филатов А.А.^{1,2}, Молчанова Н.Г.², Першин П.С.², Суздальцев А.В.², Зайков Ю.П.^{1,2}

¹Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия

²Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия
fill.romantic@yandex.ru

В настоящее время растет спрос на алюминиевые сплавы со скандием, цирконием, титаном, кремнием и бором. В частности, сплавы Al-Zr находят применение в электротехнике и авиастроении, а также служат хорошими модификаторами при производстве многокомпонентных сплавов. Получают сплавы Al-Zr механическим смешением компонентов и восстановлением фторидных солей циркония алюминием под слоем солевого флюса [1]. Ввиду ряда недостатков актуальным представляется поиск и разработка альтернативных энергоэффективных способов получения сплавов Al-Zr. Таким способом является восстановление оксида ZrO_2 алюминием в условиях электролиза оксидно-фторидного расплава [1]. Важным условием для практической реализации данного способа является хорошая растворимость ZrO_2 в выбранном расплаве. Она во многом будет определять кинетику и извлечение циркония из его оксида в алюминий.

Целью работы являлось определение растворимости ZrO_2 в расплаве NaF-AlF_3 ($[\text{NaF}]/[\text{AlF}_3] = 1.5$ мол/мол) в условиях естественной конвекции при 800°C . Данный расплав был выбран для исследований,

поскольку является одним из перспективных электролитов для получения алюминия при сниженной температуре (750-800 °С) [2]. Изучение растворимости проводили в графитовой ячейке на воздухе при помощи химического анализа расплава. Для этого в расплав NaF-AlF₃ загружали ZrO₂ (0.5, 1.0 и 1.5 мас. %) и через интервалы времени отбирали пробы расплава на химический анализ.

Из представленных на рисунке результатов можно сделать следующие выводы:

- растворимость ZrO₂ в расплаве NaF-AlF₃ при 800 °С не превышает 1.14 ± 0.04 мас. %;
- практически полное растворение навесок ZrO₂ происходит не более чем за 30-40 мин.

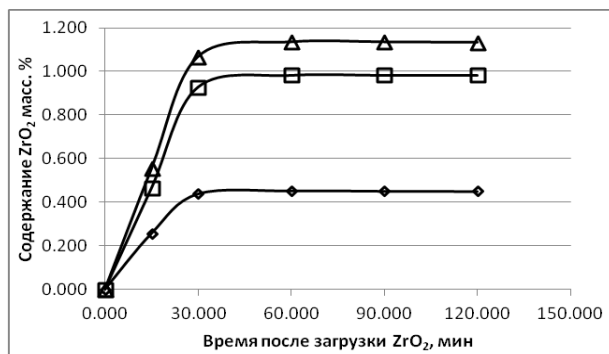


Рис. Изменение содержания ZrO₂ в расплаве NaF-AlF₃ после введения в него 0.5 (◇), 1.0 (□) и 1.5 (△) мас. % ZrO₂ в условиях естественной конвекции при 800 °С.

1. В.И. Напалков, С.В. Махов Легирование и модифицирование алюминия и магния. - М.: МИСиС, 2002, 375 с.
2. H. Yan, J. Yang, W. Li, *Met. & Mat. Trans. B*, 2011, **42**, 1065-1070.

АНОДНАЯ ПОЛЯРИЗАЦИЯ КОМПОЗИТА C-Sc₂O₃ В РАСПЛАВЕ KF-AlF₃

Суздальцев А.В.¹, Зайков Ю.П.^{1,2}

¹Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

²Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия
suzdaltsev_av@mail.ru

Существующие способы получения сплавов Al-Sc неэффективны с точки зрения энерго- и ресурсосбережения [1]. В связи с растущим спросом на данные сплавы актуальными становятся исследования новых способов их получения. Нами разработан способ непрерывного получения сплавов Al-Sc из наиболее дешевого сырья - Sc₂O₃ [2].

В настоящей работе исследована принципиальная возможность получения сплава Al-Sc при анодном растворении композита C-Sc₂O₃.

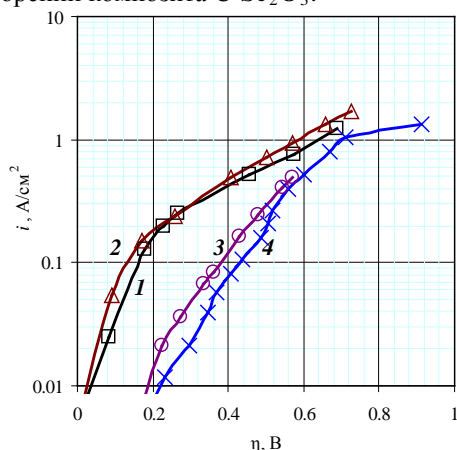


Рис. Стационарные поляризационные кривые на C/Sc₂O₃ (1, 2), стеклоуглероде (3) и спектрально-чистом углеороде (4) в расплаве KF-AlF₃ при 750 °С.

Такой подход позволяет использовать расплавы с меньшей растворимостью оксидов [3], исключить диффузионные затруднения в расплаве и исключить систему автоматической подачи оксида в электролизер. Для сравнительного анализа были получены стационарные поляризационные кривые на анодах из C-Sc₂O₃, стеклоуглерода и спектрально-чистого углерода в расплаве KF-AlF₃ (рис). Анод C-Sc₂O₃ характеризуется наименьшим перенапряжением за счет более развитой и активной поверхности. Проведен лабораторный электролиз расплава KF-AlF₃ с использованием алюминиевого катода и анода C-Sc₂O₃, в результате которого был получен сплав Al-Sc с 0.32 мас. % скандия (ICP) в виде α-Sc (РФА). Дальнейшая работа может заключаться в определении оптимального состава анода C-Sc₂O₃ и расплава.

1. В.И. Напалков, С.В. Махов, Легирование и модифицирование алюминия и магния. - М.: МИСиС, 2002, 375 с.
2. Ю.П. Зайков, А.В. Суздальцев, А.Ю. Николаев и др., Патент РФ №2599312С1, 2015.
3. И.Ф. Ничков, С.П. Распопин, Патент РФ №2450373С2, 2008.

ГЕПТИЛОВЫЙ ЭФИР *n*-ТРИФТОРАЦЕТИЛБЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ – СОЛЬВАТИРУЮЩАЯ ДОБАВКА В МЕМБРАНАХ ИОНОСЕЛЕКТИВНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ, ОБРАТИМЫХ К ДВУХЗАРЯДНЫМ НЕОРГАНИЧЕСКИМ ИОНАМ

Матвейчук Ю.В.

Белорусский государственный университет, Минск, Республика Беларусь

Yu_Matveychuk@mail.ru

Ионоселективные электроды (ИСЭ) на основе высших четвертичных аммониевых солей (ЧАС) относятся к сенсорам, обладающим низкой экстракционной способностью и селективностью по отношению к гидрофильным двухзарядным неорганическим анионам (CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , SeO_4^{2-} и др.), что объясняется их сильной гидратируемостью и стерическими препятствиями со стороны длинноцепочечных углеводородных радикалов ЧАС, препятствующих сближению двух катионов ЧАС с двухзарядным анионом.

В работе [1] на примере CO_3^{2-} -СЭ показано, что введение в мембраны ИСЭ гептилового эфира п-трифторацетилбензойной кислоты (ГЭ п-ТФАБК) в качестве сольватирующей добавки приводит к значительному улучшению аналитических характеристик ИСЭ, в частности, становится возможным определение CO_3^{2-} -ионов в присутствии хлорид-, бромид-, сульфат-ионов.

В данной работе на примере пленочных поливинилхлоридных (33% масс.) сульфат- и селенат-СЭ на основе высших ЧАС (бромид 3,4,5-трис(додецилокси)бензилтрибутиламмония (ТБ) – стерически затрудненного ионообменника и хлорида 5(1,2,3-трилаурилоксибензидиоксипропилтриметиламмония ((оксиэтил)₂ТМ)) – наиболее стерически доступного ионообменника, 5% масс.) показано изменение электродных характеристик ИСЭ в зависимости от наличия или отсутствия в составе мембран ГЭ п-ТФАБК (20% масс.). Пластификатор мембран – дибутилфталат (62 или 42% масс.). Методика изготовления ИСЭ описана в [2]. Коэффициенты селективности определяли методом отдельных растворов в варианте равных потенциалов (в качестве мешающих были выбраны хлорид- и нитрат-ионы).

Для SO_4^{2-} -СЭ на основе ТБ значения $\text{lg}K_{\text{сел}}(\text{SO}_4^{2-}, \text{Cl}^-)$ составляет 2,7 в отсутствие в мембранах ГЭ п-ТФАБК и -0,9 – при его наличии, значения $\text{lg}K_{\text{сел}}(\text{SO}_4^{2-}, \text{NO}_3^-)$ составляет 6,1 и 1,9, соответственно; для SO_4^{2-} -СЭ на основе ((оксиэтил)₂ТМ значения $\text{lg}K_{\text{сел}}(\text{SO}_4^{2-}, \text{Cl}^-)$ 0,4 и -1,7, соответственно, значения $\text{lg}K_{\text{сел}}(\text{SO}_4^{2-}, \text{NO}_3^-)$ 1,6 и 0,2, соответственно.

Для SeO_4^{2-} -СЭ на основе ТБ значения $\text{lg}K_{\text{сел}}(\text{SeO}_4^{2-}, \text{Cl}^-)$ составляют 3,5 в отсутствие в мембранах ГЭ п-ТФАБК и -0,3 – при его наличии, значения $\text{lg}K_{\text{сел}}(\text{SeO}_4^{2-}, \text{NO}_3^-)$ – 7,1 и 2,7, соответственно; для SeO_4^{2-} -СЭ на основе ((оксиэтил)₂ТМ значения $\text{lg}K_{\text{сел}}(\text{SeO}_4^{2-}, \text{Cl}^-)$ – 1,5 и -1,5, соответственно, значения $\text{lg}K_{\text{сел}}(\text{SeO}_4^{2-}, \text{NO}_3^-)$ 3,0 и 0,6, соответственно.

Из представленных данных видно, что введение ГЭ п-ТФАБК приводит, например, в случае обоих ИСЭ на основе ТБ к изменению величины $\text{lg}K_{\text{сел}}(\text{SO}_4^{2-}, \text{NO}_3^-)$ на 4,4 порядка, к изменению величины $\text{lg}K_{\text{сел}}(\text{SO}_4^{2-}, \text{Cl}^-)$ – на 3,8 порядка. Изменение значений $\text{lg}K_{\text{сел}}(\text{SO}_4^{2-}, \text{NO}_3^-)$ для ИСЭ на основе ((оксиэтил)₂ТМ составляет 3,6 порядка, для значений $\text{lg}K_{\text{сел}}(\text{SO}_4^{2-}, \text{Cl}^-)$ – 3 порядка. Наклон электродной функции для всех ИСЭ находился в пределах 25–31 мВ/декада.

Следует отметить, что наличие ГЭ п-ТФАБК в мембранах (на основе одной и той же ЧАС) уменьшает нижний предел обнаружения на 0,2–0,5 порядка.

1. Jae Ho Shin, Jae Seon Lee, Han Jin Lee, Junho Chu, Hyung-Jung Pyun, Hakhyun Nam, Geun Sig Cha. *J. Electroanal. Chem.*, 1999, **468**, 76–84.
2. Б.П. Никольский, Е.А. Матерова. *Ионоселективные электроды*. Л.: Химия, 1980, 240 с.

СИНТЕЗ ВЫСОКОГИДРОФОБНЫХ ТРЕТИЧНЫХ АМИНОВ – ПЕРСПЕКТИВНЫХ ЭЛЕКТРОАКТИВНЫХ КОМПОНЕНТОВ *n*-СЕЛЕКТИВНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ

Матвейчук Ю.В., Окаев Е.Б., Егоров В.В.

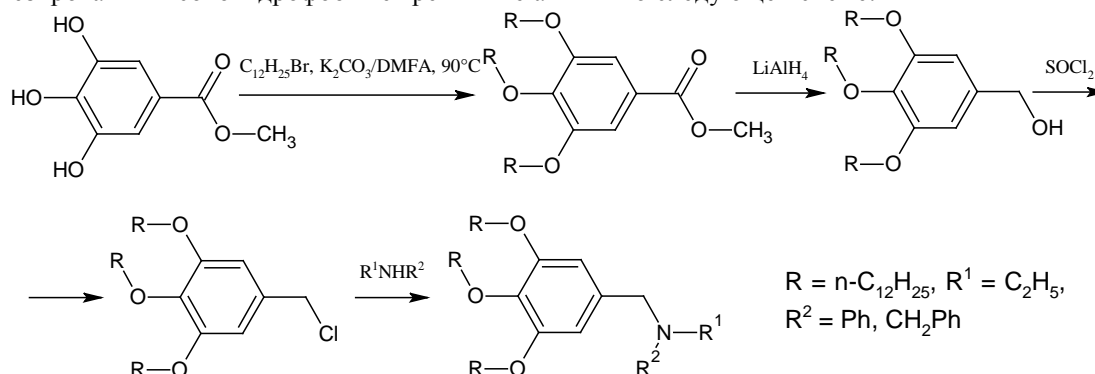
Белорусский государственный университет, Минск, Республика Беларусь

Yu_Matveychuk@mail.ru

Стекланные электроды, традиционно используемые для определения рН, наряду со многими достоинствами, такими, как широта интервала рабочих концентраций, низкая стоимость, долговечность, имеют также ряд недостатков, в числе которых невозможность использования в системах, разрушающих стекло (в частности, фторидсодержащих кислотных растворах) и неприменимость для измерений *in vivo*. Применяемые в качестве альтернативы электроды на основе третичных аминов предназначены для работы либо в средах от нейтральной до умеренно щелочной (электроды на основе трис(додецил)амины), либо от кислой до слабощелочной

Секция 1

(электроды на основе 4-нонадецилпиридина). Следовательно, существует практическая потребность в создании электроактивных компонентов, пригодных для определения pH в сильноокислых или сильнощелочных средах. Как предсказывает теория [1, 2], рабочий диапазон pH-селективного электрода для сильноокислых сред контролируется основностью ионофора, смещаясь для более основных аминов в область щелочных значений pH, а для менее основных – в область кислотных. С целью расширения рабочего интервала электродов на сильноокислую среду нами были синтезированы высокогидрофобные третичные амины по следующей схеме:



Суммарный выход продуктов составлял 50-55% на 4 стадии, при этом их выделение и очистка на заключительной стадии от примесей неаминного характера осуществлялись экстракционными методами, без использования хроматографии. Следует отметить, что наработка исходных веществ может быть легко проведена в мультиграммовых масштабах.

Синтезированные соединения были успешно использованы [3] для изготовления pH-селективных электродов, работающих в диапазоне кислых и сильноокислых сред.

1. V.V. Egorov, Yu.V. Sin'kevich. *Talanta*, 1999, **48**, 23-38.
2. V.V. Egorov, Ya.F. Lushchik, Yu.V. Sin'kevich. *Russ. J. Electrochem.*, 1998, **34**, 1336-1344.
3. А.В. Семенов, Е.Б. Окаев, А.Д. Новаковский, Е.М. Рахманько, В.В. Егоров. *Аналитика РБ-2017: сб. тез. докл. Пятой республиканской конф. по аналит. химии с междунар. участием*, Минск, 19-20 мая 2017 г. С. 54.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ В СИСТЕМЕ ЖЕЛЕЗО(II)-ЖЕЛЕЗО(III)-ГЛИЦИН-ВОДА

Эшова Г.Б., Давлатшоева Дж. А., Рахимова М.М., Квятковская Л.В.
Таджикский национальный университет, химический факультет, г. Душанбе

Известно, что железо относится к «металлам жизни», постоянно присутствующим в живых организмах в виде всевозможных комплексных соединений с различного рода органическими лигандами, в том числе и аминокислотами (глицином). Способность образовывать прочные комплексы с металлами как бы запрограммирована в самой структуре аминокислот, а изучение процессов комплексообразования позволяет моделировать механизм биологического окисления в живых организмах.

Целью настоящего исследования было изучение процессов комплексообразования в системах: железо(II) - железо(III) – глицин – вода методом окислительного потенциала Кларка-Никольского, который является высокочувствительным и достоверным.

Эксперименты выполнены при эквимолекулярных концентрациях железа(II) и железа(III) ($C_{\text{Fe(II)}}=C_{\text{Fe(III)}}$) равных $1 \cdot 10^{-3}$ и $1 \cdot 10^{-4}$ и трех концентрациях глицина (C_{Gly}) $1 \cdot 10^{-3}$, $2 \cdot 10^{-3}$ и $3 \cdot 10^{-3}$ моль/л при температуре 298.16 К. При этом, значения pH в растворах варьировались в пределах $\text{pH}=0.5 \div 8.0$.

Согласно теории метода оксрeдметрии, ядерность координационных соединений железа(II) и железа(III) устанавливается анализом частных зависимостей величины ЭДС от концентраций окисленной- $pC_{\text{Fe(II)}}$ ($-\lg C_{\text{Fe(II)}}$) или восстановленной формы $-pC_{\text{Fe(III)}}$ ($-\lg C_{\text{Fe(III)}}$). Число молекул глицина, входящих во внутреннюю координационную сферу, как лиганд, устанавливалось на основании совместного рассмотрения экспериментальных зависимостей $E - pC_L$ ($-\lg C_{\text{HL}}$).

Для расчёта констант образования координационных соединений использовалась окислительная функция Юсупова. Методом итерации экспериментальной и теоретической окислительной функций рассчитаны истинные значения констант образования комплексов. Совпадение кривых зависимости экспериментальной - f_3 и теоретической - f_1 окислительной функций от pH указывает на достоверность определенного состава и рассчитанных значений констант устойчивости образующихся координационных соединений.

Секция 1

Вычисленные численные значения констант образования установленных координационных соединений, а также равновесные концентрации свободных и связанных в комплексе ионов железа, рассчитанные методом последовательного приближения, позволили рассчитать их молярные доли (степени накопления- α).

В исследованной нами системе при $C_{\text{Fe(II)}}=C_{\text{Fe(III)}}=1 \cdot 10^{-4}$ моль/л, $C_{\text{Gly}}=1 \cdot 10^{-3} \div 3 \cdot 10^{-3}$ моль/л последовательно образуются до 9 координационных соединений трех- и двухвалентного железа с цитрат-ионом и анионом глицина отличающихся составом, устойчивостью и областями доминирования комплексов по шкале pH. Диаграммы наглядно показывают, что, гетеровалентное координационное соединение $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}(\text{HL})_2(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_6]^+$ (100%) имеет наибольшую область доминирования. В изучаемой системе наблюдается конкурентное комплексообразование между глицином ($[\text{Fe}^{\text{III}}\text{HL}(\text{H}_2\text{O})_5]^{3+}$, $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{HL})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{3+}$, $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{HL})_3(\text{H}_2\text{O})_4]^{3+}$, $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{HL}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$) и ионами гидроксила за обладание места во внутренней координационной сфере, что приводит к образованию смешаннолигандных гидроксоглицинатных комплексных соединений ($[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{HL})(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$, $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{HL})(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_4]^+$, $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{HL})_2(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_3]^+$, $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{HL})(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_3]^0$).

КОНДУКТOMETРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ РАСТВОРОВ АММОНИЕВЫХ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ, СОДЕРЖАЩИХ ГИДРОКСИЭТИЛЬНУЮ И ГИДРОКСИПРОПИЛЬНУЮ ГОЛОВНЫЕ ГРУППЫ

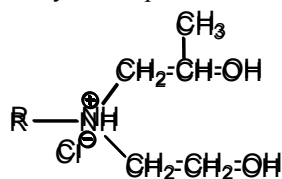
Асадов З.Г.¹, Ахмедова Г.А.¹, Рагимов Р.А.^{1,2}, Абилова А.З.¹

¹Институт нефтехимических процессов Национальной академии наук Азербайджана, Баку, Азербайджан

²Российский университет дружбы народов, Москва, Россия
revan_chem@mail.ru

Поверхностно-активные вещества (ПАВ) привлекают значительное внимание ввиду их широкого применения в промышленности, сельском хозяйстве, медицине и быту. Амфифильность молекул ПАВ способствует образованию мицелл в водных системах. Критическая концентрация мицеллообразования (ККМ), при которой начинают формироваться мицеллы, является одним из важнейших параметров поверхностной активности и мицеллообразования ПАВ.

На основе алкиламинов и пропиленоксида получены алкилизопропилоламины, а затем взаимодействием алкилизопропилоламинов с этиленхлоргидрином синтезированы ПАВ аммониевого типа. Структуру синтезированных ПАВ можно изобразить таким образом:



$R = C_8H_{17}; C_9H_{19}; C_{12}H_{25}; C_{16}H_{33}$.

Полученные вещества идентифицированы ¹H, ¹³C ЯМР- и ИК-спектроскопическими методами. Кондуктометрические измерения удельной электропроводности (УЭП) растворов ПАВ проводили кондуктометром "Анион 4120" (Россия). Диапазон электрокондуктометрических измерений составляет 10⁻⁴-10 См/м, температура в интервале 0 - 100 °С, относительная погрешность не превышает $\pm 2\%$. Были приготовлены 30-40 мл растворов ПАВ в диапазоне концентраций 0,001-5%. Измерения проводили при различных температурах (20, 25, 30 и 35 °С). Эти растворы термостатировали на водяной бане и перед измерениями перемешивали. Обнаружено, что УЭП водных растворов полученных ПАВ (до 60 мкСм/см) значительно выше, чем у дистиллированной воды (2.0-2.5 мкСм/см). По измеренным значениям были построены графики зависимости УЭП растворов ПАВ от концентрации и была рассчитана степень связывания противоионов мицеллами: $\beta=1-\alpha$, где α – степень диссоциации мицеллы, $\alpha=S_2/S_1$, а S_1 и S_2 – тангенс угла наклона прямой соответственно до и после ККМ. Повышение температуры усиливает движение ионов и молекул в среде раствора, что уменьшает количество противоионов в мицеллах. Таким образом, с повышением температуры степень диссоциации увеличивается. Очевидно, что значение α снижается с удлинением алкильной цепи. Это объясняется уменьшением плотности поверхностного заряда в мицеллах. ПАВ, имеющие более длинные алкильные цепи, благоприятны для мицеллообразования, где отношение поверхности к объему меньше. Это означает, что головные группы более плотно упакованы и связаны большей долей противоионов. Кроме того, значение α немного возрастает с увеличением количества гидроксиэтильных фрагментов в головных группах. Это также связано с уменьшением плотности заряда поверхности мицеллы при увеличении объема головной группы ПАВ.

Работа выполнена при финансовой поддержке Института Нефтехимических Процессов и Минобрнауки России (Соглашение № 02.а03.21.0008).

ПОЛИОКСОВОЛЬФРАМАТ-АНИОНЫ В ВОДНО-ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРАХ

Пойманова Е.Ю.¹, Медведь А.О.¹, Белоусова Е.Е.¹, Панюшкин В.Т.²
¹ГОУ ВПО «Донецкий национальный университет», Донецк, Украина
²Кубанский государственный университет, Краснодар, Россия
 poymanovahe@gmail.com

Введение органического растворителя оказывает стабилизирующее действие на ряд ИПВА, в первую очередь, на гексавольфрамат-анион со структурой Линдквиста и декавольфрамат-анион, построенный из лакунарных производных W_5O_{18} структуры Линдквиста. Соли с анионами $W_6O_{19}^{2-}$ и $W_{10}O_{32}^{4-}$ находят широкое применение в качестве экологически безопасных, возобновляющихся, легко активируемых селективных катализаторов реакций окисления в органическом синтезе, а продукты их термолитического разложения используются в нанотехнологии при создании композиций для радиоэлектроники. Однако систематического исследования условий образования этих анионов и связи состава анионов в водно-органических растворах с выделяемыми в составе солей проведено не было. Именно поэтому результаты, полученные в диссертационной работе, представляют, как научную, так и практическую ценность с точки зрения получения новых справочных данных по термодинамическим характеристикам образования ИПВА в водно-диметилформамидных (водно-ДМФА), водно-диметилсульфоксидных (водно-ДМСО), водно-ацетонитрильных (водно-АН) растворах, установления условий целенаправленного синтеза монокристаллических декавольфраматов и характеристики их строения.

В данной работе по экспериментальным зависимостям $pH = f(Z)$ для растворов $Na_2WO_4 - HCl - NaCl - H_2O - Solvent$ (Solvent=ДМФА, ДМСО, CH_3CN) ($t=25,0^\circ C$) подобрана модель комплексообразования, которая включает реакции образования изополивольфрамат-анионов $W_6O_{20}(OH)_2^{6-}$, $H_xW_7O_{24}^{(6-x)-}$ ($x=0-1$), $H_xW_{12}O_{40}(OH)_2^{(10-x)-}$ ($x=0-3$), $W_{12}O_{38}(OH)_2^{6-}$, $H_xW_{10}O_{32}^{(4-x)-}$ ($x=0-3$), построены диаграммы распределения ИПВА в интервале кислотности $Z = \nu(H^+) / \nu(WO_4^{2-}) = 0,00 - 2,50$.

Изучено состояние ИПВА в водно-органических растворах, рассчитаны логарифмы концентрационных, термодинамических констант и стандартные энергии Гиббса реакций образования ИПВА из WO_4^{2-} при разных составах растворителя. Эти величины могут пополнить базы данных «Термические константы веществ» и «Standard Reference Data, NIST» и быть рекомендованными в качестве справочных данных, а также для прогнозирования и оценки вероятности протекания реакций; предложены схемы переходов ИПВА при разных составах растворителей.

Установлено, что разная природа растворителей проявляется не только в неспецифических взаимодействиях между молекулами растворителя и ИПВА, но и в специфических взаимодействиях. Наиболее адекватно зависимость константы от содержания растворителя описывает трехпараметровое уравнение Камлета-Тафта, что подчеркивает важность кислотно-основных взаимодействий между молекулами растворителя и растворенного вещества.

Объяснено стабилизирующее действие ДМФА, ДМСО и АН на декавольфрамат-анион и смещение равновесия в сторону образования декавольфрамат-аниона $5 W_{12}O_{38}(OH)_2^{6-} + 6 H^+ \rightleftharpoons 6 W_{10}O_{32}^{4-} + 8 H_2O$.

Образование декавольфрамат-аниона наиболее чувствительно к основности растворителя, которая увеличивается с ростом доли ДМФА, ДМСО или АН, что приводит к стабилизации этого иона.

АКУСТИЧЕСКАЯ РЕГУЛЯЦИЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ ПОДГОТОВКИ АЛЮМИНИЕВОЙ ФОЛЬГИ ДЛЯ ОКСИДНЫХ КОНДЕНСАТОРОВ

Зарембо Д.В.

Санкт-Петербургский государственный технологический институт
 (технический университет), Санкт-Петербург, Россия
 ndz@list.ru

В настоящей работе применен принципиально новый подход к регуляции процессов травления и окисления алюминиевой фольги для электролитических конденсаторов, а именно, при сохранении неизменными всех параметров технологии, на установку дополнительно подавался регулятивный акустический сигнал, который создавался с помощью генератора импульсов тока, позволяющего путем электромагнитно-акустического преобразования [1] формировать на поверхности выносной короткозамкнутой бифилярной петле-антенне слабые ультразвуковые колебания со средней амплитудой давления 150 Па.

В центральной заводской лаборатории предприятия ЗАО «Элеконд» (г. Сарапул), которое специализируется на выпуске различного типа конденсаторов, имеются макеты линий травления и окисления с периодическими и независимыми режимами работы для тестирования и корректировки

Секция 1

параметров технологического процесса. На макетах дифференциальным способом (в контрольном режиме и при воздействии импульсов давления с частотой 1 МГц) проводились исследования по влиянию слабых акустических полей. Регулятивный сигнал подводился путем механического примыкания к электроду (в обоих процессах это анод) петли-антенны. С помощью генератора импульсов электрического тока через петлю пропускался заданный высокочастотный сигнал. Это создавало в скин-слое проводника акустическое давление, которое передавалось физическим (механическим) контактом через электрод в раствор, на корпус ванны и образцы.

Исследование морфологии полученных после травления и оксидирования образцов алюминиевой фольги осуществлялось на растровом электронном микроскопе в режиме вторичных электронов, который дает изображение, несущее информацию о рельефе и форме поверхности. Снимки автоматически обрабатывались с помощью программы визуальных измерений VideoTest. По данным морфометрического анализа снимков были получены гистограммы распределения по размеру образованных впадин и кратеров на поверхности образцов после травления и формирования оксидного слоя.

Акустическая регуляция электрохимического травления способствует снижению среднего размера впадин примерно в два раза при увеличении их общего количества, что свидетельствует об улучшении равномерности травления. В регулятивном режиме формирования оксидного слоя произошло выравнивание неровностей и частично их сглаживание. Проведенные испытания электрических свойств анодированной фольги (емкость и токи утечки) не выявили каких-либо изменений, но исследования механических свойств показали увеличение на 30% прочности на изгиб конечного продукта, полученного в условиях акустического воздействия.

1. М.И. Каганов, А.Н. Васильев. *Успехи физических наук*, 1993, **163**, №10, 67-80.

MAPPING THE SURFACE PROPERTIES OF HYDROXYAPATITE AND BRUSHITE DURING SORPTION OF AMINO ACIDS

*Golovchenko, K.K., Chikanova E.S., Golovanova O.A.
Omsk state University of F. M. Dostoyevsky, Omsk, Russia
apulong@gmail.com*

Calcium phosphates are part fusogenic and pathogenic mineral formations. It is known that hydroxylapatite is the main mineral component of bone tissue, tooth enamel, and dentin. However, in the body of animals and humans will brushite, occurs mainly in conjunction with other FC in the composition of pathogenic mineral formations. Interaction of organic and mineral components is of great importance in such processes of biogenic crystallization, as the formation of bone matrix mammals, as well as the emergence and growth of pathogenic entities. There are some assumptions, according to which the basis of the processes of mineralization lies to the adsorption interaction of free amino acids and associated protein molecules with inorganic components in body fluids and emerging phases. However, the mechanism of their interaction is not entirely understood. This work aims to compare the characteristics of adsorption of amino acids on the surfaces of calcium phosphates at varying pH of the solution. In this study, we investigated the adsorption of amino acids such as glycine, alanine, arginine, aspartic and glutamic acid. It was a definition of the sign of the charge of the particles of the sols of calcium phosphates by the method of capillary analysis. The results are shown in the table.

Amino acid	Without amino acid	Glycine			Alanine			Aspartic acid			Glutamic acid			Arginine					
		5	6,5	8	5	6,5	8	5	6,5	8	5	6,5	8	5	6,5	8			
pH																			
The sign of the surface charge	Brushite	+	+	+	+	+	+	+	+	-	-	-	-	-	-	-	+	+	+
	Hydroxy lapatite	+	+	+	+	+	+	+	+	-	-	-	-	-	-	-	+	+	+

As can be seen from table 1, without amino acids brushite the surface of hydroxyapatite and positively charged. During sorption of amino acids on the surfaces of both calcium phosphates obtained the same charges. With the addition of glycine does not change the sign of the charge of the surface, because may is the incorporation of glycine into the structure of calcium phosphates. Adding alanine does not occur recharge the surface, as in physical adsorption and contact its positive and negative groups at the ends and the resulting uncharged side group does not affect the surface charge. Also, occurs with arginine. However, the addition of aspartic and glutamic acids, it is clear that there is a recharge area, as by adsorption on the surface is present a negatively charged side group.

Секция 1

The work is executed with partial financial support of the Russian Foundation for basic research (grant No. 15-29-04839 ofi_m and no 16-33-00684 mol_a).

1. O.A. Golovanova, K.K. Golovchenko. *Butlerov communications*. 2017. **50**. No. 6.
2. O.A. Golovanova, K.K. Golovchenko. *Butlerov communications*. 2017. **51**. No. 7.

OXALIC ACID ELECTROLYTE FOR COPPER-TIN ALLOY PRECIPITATION

Loginova E.S., Nikol'skiy V.M.
Tver State University, Tver, RUSSIA
jeniatver@inbox.ru, p000797@mail.ru

A method of precipitating a copper-tin alloy is proposed, which makes it possible to eliminate the partial oxidation of tin (in comparison with the electrolyte according to RU 2487967 C1, published on July 20, 2013) by introducing a stronger complexing agent-ecologically ethylenediamine succinic acid (EDDS) [1,2].

The proposed oxalate electrolyte for the deposition of the copper-tin alloy [3] consists of the following components, mol/l: copper sulfate five-way - $(8-10) \cdot 10^{-2}$; Tin sulfate - $(1-5) \cdot 10^{-2}$; Ammonium oxalate - $(3-4) \cdot 10^{-1}$; Sodium acetate - $(1.81-2.00) \cdot 10^{-1}$; Gelatin - $(1-5) \cdot 10^{-6}$; Vanillin - $(1-5) \cdot 10^{-3}$; Ethylenediamine succinic acid - $(5-100) \cdot 10^{-5}$.

Such a composition makes it possible to ensure a uniform supply of copper and tin precipitated metals in the process of electrolysis from the corresponding stable copper and tin complexes with EDDYAK to produce high-quality mirror-bright coatings firmly adherent to the substrate while eliminating environmental contamination.

Table.

Dependence of the change in the concentration of tin on the concentration of ethylenediamine succinic acid.

Concentration of additive, mol/l	0	1	5	10	14
0	0.02	0.02	0.06	0.09	0.1
$5 \cdot 10^{-5}$	0	0.012	0.035	0.038	0.038
$2,5 \cdot 10^{-4}$	0	0.005	0.0076	0.0076	0.0075
$5 \cdot 10^{-4}$	0	0.002	0	0	0.002
$1 \cdot 10^{-3}$	0	0	0	0	0

Ethylenediaminedisuccinic acid in the aqueous solution of these components provides for the formation of coordination compounds, where copper-tin ions act as complexing ions, and the ligand is ecologically safe ethylenediamine-succinic acid, which prevents the hydrolysis of salts and, thus, prevents even partial oxidation of the metal salts included in the electrolyte (For example, $\lg \beta_{\text{CuEDDS}} = 18.46$) [4].

This composition can be used for deposition of protective-decorative, corrosion-resistant coatings, as well as as a sublayer.

1. S. Metsarinae, T. Tuhkanen, R. Aksela. *Chemosphere*, 2001, **45**, 949-955.
2. V.M. Nikol'skiy, L.N. Tolkacheva, A.A. Yakovlev, Y.M. Khalyapina, T.I. Smirnova, *European Researcher*, 2013, **63**, №11-2, 2675-2680.
3. V.M. Nikol'skiy, E.S. Loginova, T.V. Saprunova, D.A. Guseva, *RF patent "Oxalic acid electrolyte for copper-tin alloy precipitation"* №2613838, pub. 21.03.2017, №9.
4. V.A. Babich, I.P. Gorelov, *Journal of Analytical Chemistry*, 1971, **26**, No. 10, 1943-1946.

ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СОРБЕНТОВ НА ОСНОВЕ ПРИРОДНОГО СЫРЬЯ

Мамедов У.А., Джабаров Э.Э., Агаева З.Р., Ягубов А.И.
Институт катализа и неорганической химии им. акад. М.Ф. Нагиева НАНА
ulvi-hissler@mail.ru

Интенсивное загрязнение окружающей среды токсичными веществами создает предпосылки разработки новых адсорбционных технологий с использованием эффективных и дешевых наполнителей адсорберов и фильтров, сохраняющих свои свойства при различных условиях обезвреживания токсичных элементов. В этом аспекте, наряду с традиционными способами утилизации, дается предпочтение использованию различных сорбентов на основе природного сырья. Такие сорбенты получили широкое распространение при очистке многообразных сред от загрязнителей различного класса. Целью данной работы явилось исследование физико-химических свойств природных бентонитовых глин и изучение их сорбционной

Секция 1

активности: месторождения Таузкого, Хызинского, Алибайрамлинского и Абшеронского районов нашей республики. Наличие в структуре бентонитов окон, полостей и пор молекулярных размеров обеспечивает возможность селективного поглощения молекул малых размеров. Обработка бентонитов солями различных металлов ионами Na^+ , K^+ , Ca^{++} , Mg^{++} позволила регулировать размеры входных окон в полости бентонитов. С помощью изотерм Ленгмюра и Фрейндлиха графическим способом были определены параметры сорбции. Было установлено, что изотермы на бентонитах имеют одинаковый характер, что обусловлено схожим строением их кристаллической решетки и, следовательно, подобным процессом сорбции. Все изотермы имели вид кривых сорбции Ленгмюра с резко возрастающим участком на начальных концентрациях. Это явление соответствует заполнению внешних пор минералов, после чего происходит постепенное насыщение поверхности. Максимальное значение сорбционной обменной емкости зафиксировано для бентонитов натриевой и кальциевой формы (60-65 мг/г). Хуже на исходных материалах извлекались ионы магния. Предположительно, что кальциевый и натриевый бентонит эффективно использовать для получения нового сорбционно-ионообменного материала. Регулирование активных центров на поверхности сорбентов способствует применению указанных сорбентов в различных отраслях промышленности.

СОРБЦИОННО-КОАГУЛЯЦИОННАЯ ОЧИСТКА ПОЛИВНЫХ ВОД ОТ ФЕНОЛА И КАТИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ

Курбанова Л.Г., Ягубов А.И., Салимова Т.А.

АзНИИ Водных проблем, г. Баку, lamiye.gunduzqizi@gmail.com

НАНА, Институт катализа и неорганической химии им. академика М.Ф.Нагиева, г. Баку, chemistry-bsu@mail.ru

Развитие различных отраслей промышленности приводит к увеличению водоотвода и усложнению свойств как природных, так и сточных вод. Большинство неорганических и органических компонентов, попадая в реки, ограничивают их применение в сельском хозяйстве. Для создания малоотходных технологий целесообразно большую часть поливных вод подвергать очистке с последующим использованием в сельском хозяйстве. В связи с этим изучены воздействия донных отложений реки Аракс и прилегающих каналов на окружающую среду. Установлено, что показатели, определяющие гидрохимический состав (общая минерализация, общая жесткость) используемых вод, высокий. В образцах донных отложений используемых в исследовании, был выявлен достаточно высокий уровень фенола и его производных, Fe^{3+} , Mn^{2+} , Ti^{2+} и низкое количество Cu^{2+} катионов металлов. Донные отложения имеют большую адсорбционную способность, в которых накапливаются токсичные вещества, способные повторно загрязнять воду. Использование воды с таким составом без очистки для целей бытового, промышленного и сельскохозяйственного назначения не рекомендуется.

В связи с этим исследована возможность проведения сорбционно-коагуляционной очистки поливных вод от фенола и его производных и выше указанных сопутствующих неорганических компонентов применением бентонитовых сорбентов и флококоагулянтов «Гянджа» полученной из белого шлама.

Установлена высокая эффективность применяемого метода очистки. Определены факторы, влияющие на степень очистки поливных вод.

В результате экспериментальных исследований выявлено, что проблемы снижения концентрации фенола и его производных, катионов тяжелых металлов в очищаемых поливных водах до уровня, определенного предельно допустимыми концентрациями (ПДК), перспективен с использованием сорбционно-коагуляционного метода на основе бентонитовых сорбентов.

ВЛИЯНИЕ КАТАЛИЗАТОРОВ ФАЗОВОГО ПЕРЕНОСА НА ОКИСЛЕНИЕ УГЛЕВОДОРОДОВ

Кашкай А.М.

Институт катализа и неорганической химии имени академика М. Нагиева НАН Азербайджана, г.Баку kashkay@mail.ru

Исследованы закономерности окисления углеводородов (додекан, этилбензол, кумол, лимонен) (RH) и разложения углеводородов в микрогетерогенных системах, формирующихся при добавках поверхностно-активных веществ и твердых микродисперсных систем в углеводородную среду.

Установлено ярко выраженное влияние природы ПАВ на механизм трансформации. Ионогенные мицеллообразующие ПАВ, включающие линейный углеводородный фрагмент, каталитически ускоряют разложение ROOH, тогда как растворимые в RH неионогенные ПАВ и твердые оксиды практически не влияют на скорость реакции. Детальное исследование кинетических закономерностей разложения в

Секция 1

присутствии анионных алкилсульфатов и катионного ЦТАБ [1] показало, что ускоряющее действие ПАВ связано с их коллоидными свойствами, а именно, с образованием совместных агрегатов типа обращенных мицелл, в которых облегчается распад пероксидной связи.

Впервые установлен синергизм ингибирующего действия смесей алкилсульфатов натрия с фенольными антиоксидантами при окислении различных углеводов. При окислении этилбензола с небольшими добавками (<1%) додецилсульфата натрия (ДДС) установлен уникальный случай эффективного самоторможения, механизм которого включает две позиции: гидропероксид – главный источник свободных радикалов гетеролитически разлагается в совместных с ДДС микроагрегатах, распад происходит селективно с образованием ацетальдегида и фенола; фенол, будучи акцептором свободных радикалов, тормозит окисление этилбензола.

Сравнение результатов кинетических исследований, анализа продуктов при окислении с добавками ПАВ выявили ряд химических аналогий в действии микроагрегатов ПАВ и кислотных цеолитных и суперкислотных катализаторов, а именно: образование олефинов при окислении додекана и изопропилбензола, структурная специфичность при разложении ROOH, изомеризация и дегидрирование лимонена в инертной атмосфере; сходное влияние воды на каталитическую активность – промотирование микроколичествами и дезактивация при полном заполнении активной поверхности; близкие размерные характеристики. Данные по трансформации RH и ROOH в агрегатах анионных ПАВ хорошо согласуются с карбониево-ионным механизмом конденсации, перегруппировок и расщепления RH на цеолитах, но в обращенных мицеллах, что весьма привлекательно, эти реакции протекают при значительно более низких температурах.

На основе полученных результатов выдвинута гипотеза о сходном строении каталитического микрореактора трансформации RH и ROOH в обращенных мицеллах–микроэмульсиях ионогенных ПАВ и в микропорах цеолитов, существенной роли геометрического и объемного фактора, кривизны поверхности раздела псевдоваз в каталитическом превращении.

1. А.М.Кашкай, Т.В.Максимова, О.Т.Касаикина, *Нефтехимия*, 2001, **41(5)**, 389-393.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ СИСТЕМ ЖЕЛЕЗО-ПЛАТИНА В КИСЛЫХ ЭЛЕКТРОЛИТАХ

Лобанов А.А.¹, Емельянова В.С.¹, Воропай А.А.²

¹ Кемеровский государственный университет, Кемерово, Россия

² Институт углехимии и химического материаловедения СО РАН, Кемерово, Россия
sayga@ngs.ru

В настоящее время перспективным направлением в области материаловедения, является создание двухкомпонентных металлических систем, а так же разработка методов анализа их структурных особенностей. Особый интерес представляют тонкопленочные наноразмерные системы на основе железа и платины. Это перспективные материалы для магнитных носителей, кроме того, биметаллические наночастицы Fe-Pt, могут быть использованы в медицинской диагностике и лечении онкологических заболеваний. Большие возможности не только при получении, но и при выполнении анализа пленок имеют электролитические методы, которые отличаются простотой реализации и экономичностью. Метод позволяет регулировать толщину пленки, её состав, кроме того, продукты синтеза обладают высокой степенью чистоты. Целью работы является: исследование электрохимического отклика электролитических тонкопленочных и наноструктурированных порошковых образцов на основе железа и платины индивидуально и в составе двойной системы вольтамперометрическими методами.

Работа проводилась с использованием потенциостата/гальваностата Versastat 3 в трехэлектродной ячейке, индикаторным и вспомогательным являлись стеклоуглеродные электроды, электродом сравнения – хлоридсеребряный. Экспериментально осуществлен выбор условий формирования электролитических осадков платины и железа на поверхности инертного электрода из стеклоуглерода, показано, что для этих целей может быть использован смешанный сульфат-хлоридный электролит с pH от 1 до 2,4. Пик окисления железа при индивидуальном осаждения находится в области потенциалов – 0,7, В пика окисления платины наблюдать не удается, косвенным признаком наличия платины являются пики сорбции/десорбции ионов водорода в области потенциалов от -0,4 до -0,6 В. В двойной системе окисление железа выражается увеличением суммарного тока в области потенциалов, предшествующих пикам десорбции. Методом циклической вольтамперометрии изучен электрохимический отклик бинарной системы Fe-Pt в виде наноструктурированных порошков различного состава, полученных методом жидкофазного восстановления соединений железа и платины (образцы предоставлены сотрудниками лаборатории неорганических наноматериалов ИУХМ СО РАН). Закрепление порошков проводилось путем нанесения на поверхность цилиндрического стеклоуглеродного электрода с

Секция 1

использованием раствора полимера ЛФ4СК-И. На полученных в различных фоновых электролитах циклических вольтамперных кривых наблюдаются значительные по величине анодный и катодный пики сорбции/десорбции ионов водорода, косвенно свидетельствующие о присутствии металлической платины в образце, так же присутствуют парные пики, принадлежащие окислению/восстановлению функциональных групп на поверхности стеклоуглерода (0-0,4В) и широкий анодный максимум в области потенциалов 0,4÷0,7 В, предположительно, соответствующий окислению кислородсодержащих соединений железа (II). Картина анодного окисления меняется в зависимости от состава образца, времени его хранения и условий синтеза. *Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 16-33-00829 мол_а*

ИССЛЕДОВАНИЕ ХАРАКТЕРА КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ МЕЖДУ ИОНАМИ КАЛЬЦИЯ И АМИНОКИСЛОТАМИ РАЗЛИЧНОГО СТРОЕНИЯ

Томашевский И.А., Голованова О.А., Анисина С.В., Кобзарь Е.О.
Омский государственный университет им. Ф.М. Достоевского, Россия
golovanoa2000@mail.ru

Изучение природы взаимодействия биогенных составляющих в организме человека, в том числе ионов кальция и аминокислот, является одной из важнейших современных проблем. Это обусловлено образованием органоминеральных агрегатов (ОМА) в организме человека при влиянии факторов, нарушающих физиологическое протекание в организме человека в норме [1,2]. Вместе с этим, в настоящее время единой теории, объясняющей природу взаимодействия минеральной и органической составляющих ОМА, в литературе не существует. В связи с этим, целью данной работы являлась разработка методики установления характера комплексообразования между Ca^{2+} и аминокислот, участвующих в обмене веществ в организме человека. В качестве метода анализа использовалось потенциометрическое титрование. Объектом исследования являлись несколько аминокислот (изолейцин, аспарагиновая кислота, аргинин), различных по своему строению. Из приготовленных по исходным навескам растворов данных аминокислот ($C_{\text{АК}} = 10^{-2}$ моль/л) и $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ($C_{\text{Ca}(\text{NO}_3)_2} = 10^{-3}$ моль/л) отбирали аликвоты по 10,0 мл и переносили в мерную колбу на 100 мл. После длительного перемешивания отбиралось 20 мл рабочего раствора смеси для титрования, этот объем подкислялся до $\text{pH}=3$ и титровался свежеприготовленным раствором 0,10М NaOH с измерением ЭДС с помощью иономера И-160-МИ и подключенных к нему Ca^{2+} -селективного электрода и электрода сравнения. Полученные кривые титрования представлены на рисунке.

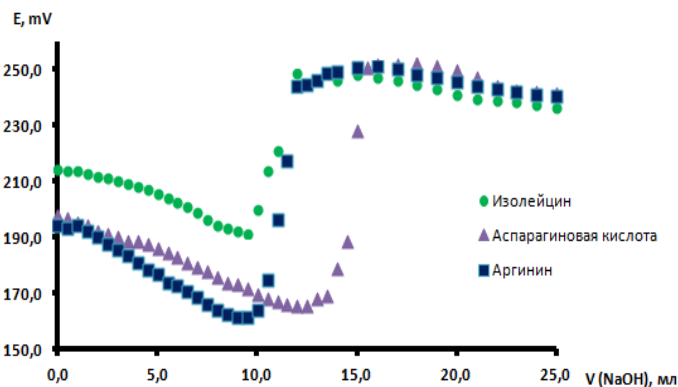


Рис. Кривые потенциометрического титрования $C_{\text{Ca}(\text{NO}_3)_2} = 10^{-3}$ моль/л и ряда аминокислот ($C_{\text{АК}} = 10^{-2}$ моль/л)

Видно, что т. экв. на кривой по величине объема затраченного титранта располагаются в следующем порядке: $V_{\text{Ile}} < V_{\text{Arg}} < V_{\text{Asn}}$, причем, V_{Ile} и V_{Arg} различаются незначительно, а V_{Asn} затрачивается больше. Поскольку в т. экв. разрушается 50% молекул комплексных соединений от общего числа изначально образованных, можно судить о том, что комплекс Ca^{2+} с аспарагиновой кислотой более устойчив, чем с изолейцином и аргинином. Аналогичные данные возможно получить и по другим аминокислотам, получив сравнительную базу.

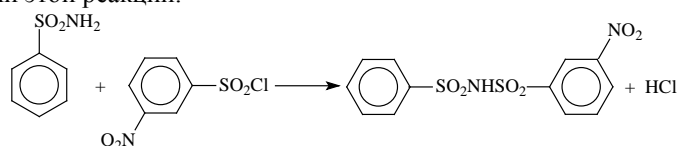
1. Т.А.Ларина, Т.А. Кузнецова, Л.Ю. Королева, *Ученые записки Орловского государственного университета. Научные труды научно-исследовательского центра педагогики и психологии*, 2006, **7**, 135-138
2. D.G. Assimos, R.P. Holmes. *Urol. Clin.* 2000, **27(2)**, 255-268.

КИНЕТИКА АРЕНСУЛЬФОНИЛИРОВАНИЯ АМИДА БЕНЗОЛСУЛЬФОНОВОЙ КИСЛОТЫ В РАСТВОРИТЕЛЕ ВОДА–1,4-ДИОКСАН

Агафонов М.А., Круглякова А.А., Кустова Т.П.
Ивановский государственный университет, Иваново, Россия
agafonov_m.a@mail.ru

Амид бензолсульфоновой кислоты, или бензолсульфонамид, находит применение в составе многих противомикробных лекарственных средств [1]. В настоящее время в литературе имеется крайне мало данных о закономерностях ацилирования амидов ароматических карбоновых и сульфоновых кислот производными аренсульфоновых кислот, а кинетические исследования процесса полностью отсутствуют, поэтому выбранная нами тема исследования представляется актуальной.

В настоящей работе изучено взаимодействие бензолсульфонамида с 3-нитробензолсульфонилхлоридом (3-НБСХ) в растворителе вода (20 масс.%) – 1,4-диоксан в температурном диапазоне 298-318 К. Ниже представлено уравнение этой реакции.



Кинетику реакции исследовали кондуктометрическим методом на измерителе иммитанса Е7-14, снабженном кольцевым платиновым электродом ОК-9023, на частоте 1 кГц. Параллельно с основной реакцией в растворителе вода – 1,4-диоксан протекает также и побочный процесс – гидролиз 3-НБСХ, который учитывался в расчёте константы скорости ацилирования амида ($k_{\text{ац}}$). Кинетические характеристики изученных реакций (основной и побочной) приведены в таблице.

Таблица

Кинетические характеристики реакции амида бензолсульфоновой кислоты с 3-НБСХ в растворителе
вода – 1,4-диоксан ($\omega_{\text{H}_2\text{O}} = 20$ масс. %)

№	T, К	$k_{\text{ац}} \cdot 10^3$, л·моль ⁻¹ ·с ⁻¹	$k_{\text{г}}$ · 10 ⁴ , с ⁻¹	Активационные параметры ацилирования	
				$\Delta H^{\ddagger}_{298}$, кДж·моль ⁻¹	$-\Delta S^{\ddagger}_{298}$, Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹
1	298	3,37 ± 0,17	1,70 ± 0,04	53 ± 2	115 ± 7
2	303	4,71 ± 0,24	2,29 ± 0,03		
3	308	7,19 ± 0,36	3,11 ± 0,03		
4	313	9,95 ± 0,50	4,16 ± 0,02		
5	318	13,35 ± 0,67	5,53 ± 0,03		

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ.

1. М.Д. Машковский Лекарственные средства. М.: Новая Волна, 2006, 1206.

ВОЗМОЖНОСТИ ОПИСАНИЯ КОНЦЕНТРАЦИОННОЙ ЗАВИСИМОСТИ ТЕПЛОЕМОСТИ НА ОСНОВЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЙ ОБ ИОННОЙ АССОЦИАЦИИ НА ПРИМЕРЕ СИСТЕМЫ NaI–ИЗОПРОПАНОЛ–ВОДА

Ахапкина Т.Е., Соловьева И.Н.
Российский химико-технологический университет им. Д.И.Менделеева, Москва, Россия
snsol@muctr.ru

Представления об ионной ассоциации плодотворны при описании свойств растворов электролитов, в частности концентрационной зависимости теплоемкости.

В работе представлены результаты измерения теплоемкости растворов NaI в изопропанол, смесях изопропанол – вода, содержащих 90,0; 80,0 и 60,0 масс.% спирта, при различных концентрациях растворов электролита. Часть экспериментального материала обработаны в рамках представлений простейшей модели ионной ассоциации, основанной на предположении наличия в растворе равновесия между ионами и ионной парой одного вида. Кажущаяся мольная теплоемкость ионизированной части электролита описывается величиной $\varphi_{\text{и}}$, а ассоциированная часть (ионная пара) – величиной $\varphi_{\text{ип}}$. Смысловое содержание этих величин не раскрывается, в методике фигурирует лишь их разница,

Секция 1

концентрационной зависимостью этих величин пренебрегают, степень ассоциации электролита при минимальной концентрации 0,0500 м принималась равной нулю.

К уравнениям, описывающим разницу кажущейся теплоемкости электролита при переходе от минимальной концентрации к текущей, добавляются уравнения, выражающие равенство термодинамических констант ассоциации ионных пар в растворах. Решение системы уравнений на основе измерения теплоемкости растворов трех концентраций дает разницу $\Phi_{ин} - \Phi_n$ и два значения константы ассоциации.

Для каждой системы были выполнены измерения теплоемкости растворов 8-ми концентраций, шесть из них были включены в обработку, найдены константы ассоциации, а по ним для двух оставшихся концентраций рассчитаны теплоемкости растворов и сопоставлены с экспериментом. Все данные представлены в таблице.

Система	Моляльность раствора	$\Phi_{Ср};$ Дж/моль·К	$\Phi_{Ср};$ Дж/моль·К расчет	$C_p;$ Дж/г·К	$C_p;$ Дж/г·К расчет
NaI – изопропанол	0,755	137	134	2,550 ± 0,020	2,55
	1,10	131	133	2,471 ± 0,020	2,47
NaI – изопропанол – вода (90/10)	0,980	87	85	2,805 ± 0,026	2,79
	1,46	72	75	2,646 ± 0,022	2,65
NaI – изопропанол – вода (80/20)	1,08	42	45	2,845 ± 0,025	2,85
	1,45	25	23	2,71 ± 0,02	2,70
NaI – изопропанол – вода (60/40)	0,805	31	28	3,34 ± 0,03	3,34
	1,58	-11	-13	2,99 ± 0,03	2,99

Как видно, совпадение расчетных и экспериментальных значений более чем удовлетворительное.

ВЛИЯНИЕ ДОБАВКИ ГЕКСИЛДИМЕТИЛАМИНА НА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ МЕДИ

Касач А.А., Курило И.И., Радченко С.Л., Жарский И.М.

*Белорусский государственный технологический университет, Минск, Беларусь
september@tut.by*

Гальваническое (электролитическое) меднение – процесс, при котором формируется токоведущий слой печатной платы, определяющий ее эксплуатационные свойства. В настоящее время в Республике Беларусь для осуществления процесса электролитического меднения используют борфтористые и серноокислые электролиты. Борфтористые электролиты имеют высокую стоимость, их сложно утилизировать. Серноокислые электролиты, содержащие только сульфат меди и серную кислоту, просты в эксплуатации, однако характеризуются низкой рассеивающей способностью, что связано с невысокой поляризуемостью катода в стационарных условиях. Введение в такие электролиты специальных добавок приводит к улучшению их рабочих характеристик и качества катодного осадка [1 – 3]. Целью данной работы является исследование влияния гексилдиметиламина на кинетику катодного восстановления меди из серноокислого электролита. Исследования осуществляли в серноокислом электролите меднения состава, моль/дм³: CuSO₄ – 0,63; H₂SO₄ – 1,63; NaCl – 6,84·10⁻⁴, – в который вводили предварительно подготовленные кислые растворы гексилдиметиламина до содержания 10⁻³ – 10⁻⁵ моль/дм³.

Исследование электрохимических процессов на границе электрод–электролит проводили в потенциостатическом режиме с использованием потенциостата IPC Pro в комплексе с персональным компьютером. В качестве рабочего и вспомогательного электрода применяли односторонний фольгированный медью диэлектрик марки М1 площадью 1 см². Потенциал рабочего электрода измеряли относительно хлорсеребряного электрода сравнения и пересчитывали в шкалу стандартного водородного электрода. Время установления бестокового потенциала – 5 мин, температура опытов – 20°C. Рассеивающую способность по металлу определяли по ГОСТ 9.309–86 в щелевой ячейке Молера (плотность тока – 1 А/дм²). Энергию активации катодного процесса электрохимического осаждения меди определяли температурно-кинетическим методом. Поляризационные кривые снимали при температурах электролита 25, 30, 35, 40, 45, 50 и 55°C. Термостатирование осуществляли термостатом марки U2^c с точностью ±0,1°C. Пластичность покрытий исследовали методом испытания на изгиб.

Проведенные исследования показали, что введение в серноокислый электролит меднения добавки гексилдиметиламина в количестве 10⁻³ – 10⁻⁵ моль/дм³ увеличивает рассеивающую способность электролита по металлу на 9 – 13 единиц, при этом возрастают поляризация катода и значения

Секция 1

эффективных энергий активации катодных процессов. Анализ микрофотографий осажденных медных покрытий, а также изучение их физико-механических свойств показало, что введение добавки третичного амина в серноокислый электролит меднения способствует осаждению более равномерных, пластичных, микрокристаллических осадков меди и не приводит к существенному увеличению их микротвердости. Исследованные электролиты с добавкой гексилдиметиламина могут быть рекомендованы для гальванического наращивания токоведущих слоев печатных плат и меднения других сложнопрофильных деталей.

1. А.И. Соколова *Известия Калининградского государственного технического университета*, 2010, **17**, 94–98.
2. A. Vicenzo, P. Cavalotti *Appl. Electrochem*, 2002, **32**, 7, 743–753.
3. R. Barauskas *Metal Finish*, 2004, **102**, 4A, 199–211.

СОПОСТАВЛЕНИЕ ПОВЕРХНОСТНЫХ СВОЙСТВ БРУШИТА И ГИДРОКСИЛАПАТИТА ПРИ СОРБЦИИ АМИНОКИСЛОТ

Головченко К.К., Чиканова Е.С., Голованова О.А.

Омский государственный университет им. Ф.М.Достоевского, Омск, Россия
apulong@gmail.com

Фосфаты кальция входят в состав физиогенных и патогенных минеральных образований. Известно, что гидроксилапатит - является основной минеральной составляющей костной ткани, зубной эмали и дентина. Однако в организме животных и человека брушит, встречается главным образом, совместно с другими ФК в составе патогенных минеральных образований. Взаимодействие органической и минеральной составляющих имеет большое значение в таких процессах биогенной кристаллизации, как формирование костного матрикса млекопитающих, а также зарождение и рост патогенных образований. Существует ряд предположений, согласно которым в основе процессов минерализации лежит адсорбционное взаимодействие свободных аминокислот и связанных в белковые молекулы с неорганическими компонентами биожидкостей и формирующимися фазами. Однако механизм их взаимодействия до конца не изучен. Целью данной работы является сравнение особенностей адсорбции аминокислот на поверхностях фосфатов кальция при варьировании значения рН раствора. В данной работе исследована адсорбция таких аминокислот, как: глицин, аланин, аргинин, аспарагиновая и глутаминовая кислоты. Было проведено определение знака заряда частиц золь фосфатов кальция методом капиллярного анализа. Полученные результаты приведены в табл.

Аминокислота		Без аминокислоты			Глицин			Аланин			Аспарагиновая кислота			Глутаминовая кислота			Аргинин		
		5	6,5	8	5	6,5	8	5	6,5	8	5	6,5	8	5	6,5	8	5	6,5	8
Знак заряда поверхности брушита	Брушит	+	+	+	+	+	+	+	+	+	-	-	-	-	-	-	+	+	+
	Гидроксилапатит	+	+	+	+	+	+	+	+	+	-	-	-	-	-	-	+	+	+

Как видно из таблицы, без аминокислот поверхность брушита и гидроксилапатита положительно заряжена. При сорбции аминокислот на поверхностях обоих фосфатов кальция получают одинаковые заряды. При добавлении глицина не происходит изменения знака заряда поверхности, потому что, возможно, идет встраивание глицина в структуру фосфатов кальция. При добавлении аланина не происходит перезарядки поверхности, так как при физической адсорбции связываются его положительная и отрицательная группы на концах и в результате незаряженная боковая группа не влияет на заряд поверхности. Также происходит с аргинином. Однако при добавлении аспарагиновой и глутаминовой кислот, видно, что происходит перезарядка поверхности, т.к. вследствие адсорбции на поверхности присутствует отрицательно заряженная боковая группа.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 15-29-04839 офи_м и № 16-33-00684 мол_а).

1. О.А. Голованова, К.К. Головченко. Бутлеровские сообщения. 2017. **50**. №6.
2. О.А. Голованова, К.К. Головченко. Бутлеровские сообщения. 2017. **51**. №7.

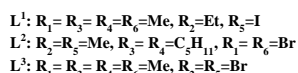
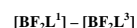
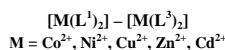
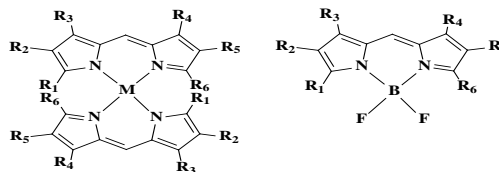
КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ d-МЕТАЛЛОВ И БОРА(III) С МОНОИОД- И ДИБРОМЗАМЕЩЕННЫМИ ДИПИРРОМЕТЕНАМИ

Нуранеева Е.Н., Гусева Г.Б., Антипа Е.В.

Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия

vhk-90@bk.ru

В настоящее время одной из главных целей фотоники дипиррометеновых красителей является изучение эффекта «тяжелых» атомов галогенов, введение которых в молекулярные системы обуславливает изменение фотофизических параметров люминофоров и позволяет усиливать безызлучательные интеркомбинационные переходы, подавляя флуоресценцию и усиливая фосфоресценцию. В связи с этим, нами получены комплексы Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II) и B(III) с моноиод- и дибромзамещенными дипиррометенами и изучено влияние природы комплексообразователя, числа и позиций введения иода или брома и свойств среды на их спектрально-люминесцентные характеристики, термодинамическую устойчивость, фото- и термостабильность. Комплексы состава $[M(L^{1-3})_2]$ и $[BF_2(L^{1-3})_2]$ получены впервые, молекулярная структура хелатов подтверждена методами 1H ЯМР, РСА, элементного анализа, ИК-, масс-спектропии, квантово-химического моделирования. Красители обладают интенсивными хромофорными свойствами ($\lg \epsilon \sim 40000-170000$) с максимумом поглощения интенсивной полосы в области 500–535 нм. Сольватохромный эффект для хелатов проявляется в небольшом (до 12 нм) батахромном сдвиге λ_{max}^{abs} в неполярных средах по сравнению с полярными. Комплексы $[Cd(L^{1-3})_2]$, $[Zn(L^{1-3})_2]$, и $[BF_2(L^{1-3})_2]$ флуоресцируют в растворах органических растворителей с квантовым выходом от 0.7% до 46.6%. При этом, флуоресценция люминофоров Zn(II) и Cd(II) высоко чувствительна к свойствам среды. Квантовый выход флуоресценции (ϕ^f) максимален в растворах предельных углеводородов, а в полярных электронодонорных средах флуоресценция тушится практически до нуля. Наряду с флуоресценцией хелаты $[Zn(L^{2-3})_2]$ и $[BF_2(L^{1-3})_2]$ проявляют фосфоресценцию в области ~744–802 нм. Исследование процессов координации галогензамещенных дипиррометенов ионами Zn^{2+} и Cd^{2+} в среде ДМФА показало, что, в сравнении с 4-моноиод- и 4,4'-дибромзамещенными хелатами, наличие атомов брома в 5,5'-позициях дипиррометеновых лигандов существенно увеличивает термодинамическую устойчивость $[M(L^2)_2]$ хелатов за счет дополнительных координационных взаимодействий $M^{\delta+}-Br^{\delta-}$. Сравнительный анализ фото- и термостабильности хелатов показал, что в растворах бензола и циклогексана фотостабильность комплексов бора(III) до 22 раз выше и менее чувствительна к особенностям галогенирования, чем для $[Cd(L^{1-3})_2]$ и $[Zn(L^{1-3})_2]$. Термодеструкция дипиррометенов $[Cd(L^{1-3})_2]$, $[Zn(L^{1-3})_2]$, и $[BF_2(L^{1-3})_2]$ в зависимости от природы лигандов начинается в диапазонах 230–270 °С, 229–266 °С и 179–260 °С соответственно за счет внутримолекулярных red-ox реакций с участием атомов галогенов. Несимметричное замещение иодом атома водорода при C_{β} -атоме одного пиррольного цикла лиганда дает наибольший эффект понижения термостабильности $[M(L^1)_2]$ красителей в сравнении с симметрично замещенными аналогами $[M(L^{2-3})_2]$. Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 16-33-00611-мол_а.



МОЛЕКУЛЯРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ БИС(ДИПИРРОМЕТЕНАТОВ) ЦИНКА(II) С БЕНЗОЛОМ, ТОЛУОЛОМ И КСИЛОЛАМИ

Ксенофонтов А.А., Гусева Г.Б., Антипа Е.В.

Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия

ivalex.09@mail.ru

Выбросы и стоки опасных ароматических углеводородов приобрели большие масштабы вследствие увеличения объемов добычи нефти, газа и производства из аренов многих органических соединений. Поэтому, в настоящее время ведется поиск флуоресцентных методов быстрого детектирования ароматических токсикантов в различных средах. Одной из наиболее перспективных платформ для разработки новых люминесцентных сенсоров являются бис(дипиррометенаты) цинка(II) состава $[Zn_2L_2]$. Эти соединения обладают ~ 100% квантовым выходом флуоресценции (ϕ) в неполярных средах и заметном снижении ϕ (до 70%) в ароматических средах. Сделано предположение, что причиной тушения

Секция 2

флуоресценции $[Zn_2L_2]$ является образование молекулярных комплексов посредством π -стекинга ароматических π -систем растворителя и геликата. В связи с этим, целью работы стало получение и изучение состава, структурной организации, спектрально-люминесцентных свойств, термо- и энергетической стабильности сольватов бис(дипиррометенатов) цинка(II) с бензолом, толуолом и ксилолами (X). В качестве объектов исследования выбраны геликаты с тетра-, окта- и декаметилзамещенными 3,3'-бис(дипиррометенами) состава $[Zn_2L_2]$. Твердые образцы сольваток комплексов с растворителями $[Zn_2L_2X_n]$ были получены медленной выкристаллизацией из насыщенных растворов $[Zn_2L_2]$ в бензоле, толуоле, *m*-, *o*-, *p*-ксилоле при температуре ~ 300 К. Состав, стабильность и спектрально-люминесцентные свойства сольватов $[Zn_2L_2X_n]$ изучались методами РФА, ИК-спектроскопией, ТГА, масс-спектральным и квантово-химическим анализом, спектрофлуориметрией. По сравнению с $[Zn_2L_2]$, максимумы полос испускания спектров растворов $[Zn_2L_2X_n]$ в циклогексане смещены bathochромно на 1–4 нм, а квантовый выход флуоресценции ниже в 1.5–3.9 раза. Эффективность тушения флуоресценции $[Zn_2L_2]$ усиливается с уменьшением ароматичности молекулярных лигандов, т.е. при замене бензола на толуол и ксилолы. Сольваток комплексы $[Zn_2L_2X_n]$ ($n=1, 2$) устойчивы до ~ 369 –477 К, выше которых разрушаются с энthalпиями термодиссоциации ~ 37 - 74 кДж/моль. Термостабильность $[Zn_2L_2X_n]$ возрастает с уменьшением числа алкильных заместителей в пиррольных кольцах дипиррометеновых доменов. Анализ результатов свидетельствует, что в сольваток комплексах $[Zn_2L_2X_n]$ π -система терминальных пиррольных ядер геликатов выступает акцептором π -электронной плотности по отношению к π -системе X. Полученные доказательства тушения флуоресценции $[Zn_2L_2]$ в присутствии ароматических углеводородов вследствие π -стекинга создают научную базу для разработок на основе $[Zn_2L_2]$ новых флуоресцентных сенсоров ароматических токсикантов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 16-33-00852 мол_а). Выражаем благодарность Межведомственному суперкомпьютерному центру РАН (г. Москва) за предоставленные ресурсы на кластере МВС 100К.

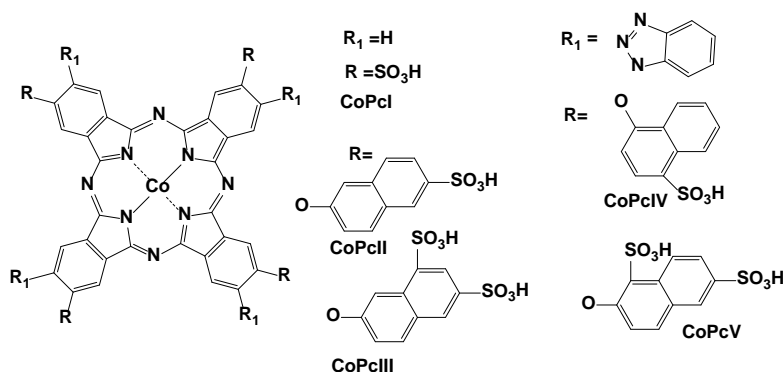
КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПЛЕКСОВ КОБАЛЬТА С ЗАМЕЩЕННЫМИ ФТАЛОЦИАНИНАМИ

Вашурин А.С., Голубчиков О.А.

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

Комплексы металлов с фталоцианинами, имеющими в периферических и непериферических положениях различные по природе функциональные заместители проявляют ряд практически полезных свойств, среди которых следует выделить каталитическую способность в процессах с участием органических субстратов [1]. Использование металлофталоцианинов в тонком органическом синтезе, например, дисульфидов, позволяет проводить процесс в более мягких условиях по сравнению с неорганическими катализаторами, что приводит к повышению чистоты целевого продукта. Кроме того использование фталоцианиновых катализаторов позволяет повысить селективность протекания реакции и избежать побочных процессов [2].

В настоящей работе рассматривается вопрос о влиянии природы терминальных групп металлофталоцианина на его каталитическую активность в жидкофазном окислении серосодержащих органических соединений.



Установлено, что ряд каталитической активности исследуемых макроциклов при окислении карбаматов и меркаптанов совпадает $CoPcIII > CoPcIV > CoPcI \geq CoPcV > CoPcII$ и не находится в прямой

зависимости с устойчивостью димерных ассоциатов в растворе [3]. Каталитическая активность фталоцианинатов коррелирует с устойчивостью их молекулярных комплексов с N-лигандами состава 1:1, что отражает первоочередную роль устойчивости формирующегося аддукта при взаимодействии димер-лиганд (субстрат), которое реализуется в процессе катализа.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента РФ (МК-161.2017.3).

1. A.B. Sorokin. *Chem. Rev.* 2013, **113**, 8152-8191.
2. J. C. Bricker, L. Laricchia. *Topics Catal.*, 2012, **55**, 1315-1323.
3. А.С. Вашурин. *Изв. АН. Сер. Химическая*, 2016, №9, 220-228.

ВЛИЯНИЕ ТЕТРААЗА- И БЕНЗОЗАМЕЩЕНИЯ В ПОРФИРИНАТАХ КОБАЛЬТА И ЦИНКА НА ИХ СПОСОБНОСТЬ К ЭКСТРАКООРДИНАЦИИ

Кайгородова Е.Ю.^{1,2}, Мамардашвили Г.М.¹

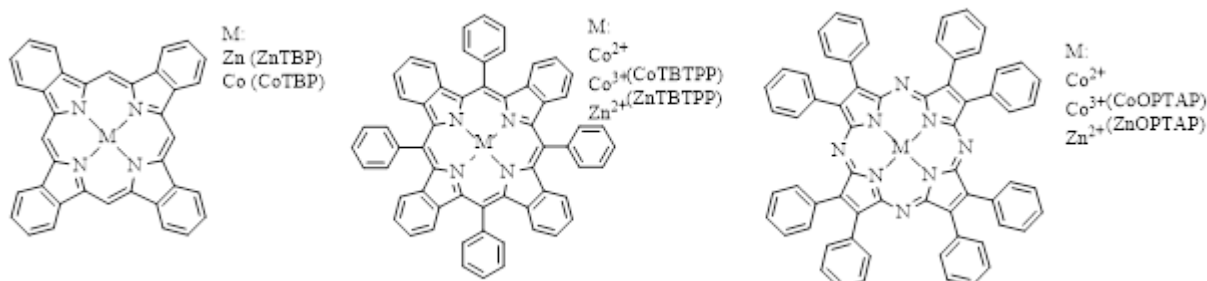
¹*Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия*

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

Одним из важнейших свойств порфириновых молекул является их способность аксиально координировать дополнительные молекулярные лиганды. Ведь именно это свойство обеспечивает большинство их полезных свойств – каталитических, распознавательных, рецепторных. На прочность аксиального связывания оказывают влияния самые разнообразные факторы: природа порфирина, природа лиганда, среда.

Целью работы было исследовать связывающую способность порфиринов кобальта и цинка по отношению к органическим основаниям от природы порфиринового макроцикла, валентности катиона кобальта и среды.

Методом спектрофотометрического титрования были изучены процессы экстраординации органических лигандов – производных пиридина и имидазола на липофильных порфиринах Zn(II), Co(II) и Co(III): тетрабензопорфиринате Zn(II) (Zn(II)ТВР) и Co(III) (Co(III)ТВР); тетрафенилтетрабензопорфиринате Zn(II) (Zn(II)ТРТВР), Co(II) (Co(II)ТВТРР) и Co(III) (Co(III)ТВТРР); октафенилтетраазпорфиринате Zn(II) (Zn(II)ОРТАР), Co(II) (Co(II)ОРТАР) и Co(III) (Co(III)ОРТАР).



Изучение процессов аксиальной координации проводилось в органическом растворителе – толуоле, при температуре 25°C.

Исследования показали, что в составе аннелированного порфиринового макроцикла, за счёт тетрабензозамещения, катион кобальта может находиться только в состоянии (III), при этом, если тетрабензозамещение в случае Zn-комплекса повышает его способность к аксиальной координации органических лигандов, то связывающая способность Co(III)-комплекса по отношению к органическим основаниям, по сравнению с неаннелированными макроциклами, наоборот, уменьшает.

Тетрабензотетрафенилпорфириновый макроцикл, как и тетрафенилпорфирин с катионами кобальта образует два вида комплексов - Co(II) и Co(III). Конечными продуктами взаимодействия с органическими лигандами в случае обоих комплексов является диаксиальный комплекс Co(III)ТВТРР(L)₂.

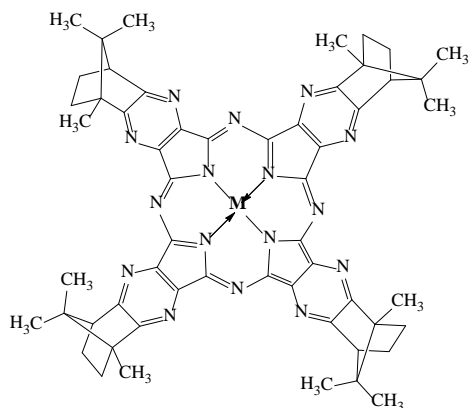
Обнаружено, что Co(II) в составе октафенилтетраазпорфирина при взаимодействии с органическими основаниями не меняет своей валентности, в отличие от тетрафенилтетрабензопорфирината Co(II), образуя моноаксиальный Co(II)-октафенилтетраазпорфирин, устойчивость которого соизмерима с устойчивостью аналогичных моноаксиальных комплексов Zn(II)-октафенилтетраазпорфирина.

СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА И СЕЛЕКТИВНОСТЬ БИНАРНЫХ СОРБЕНТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИСИЛОКСАНА И МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСОВ КАМФОРАЗАМЕЩЕННОГО ТЕТРАПИРАЗИНОПОРФИРАЗИНА

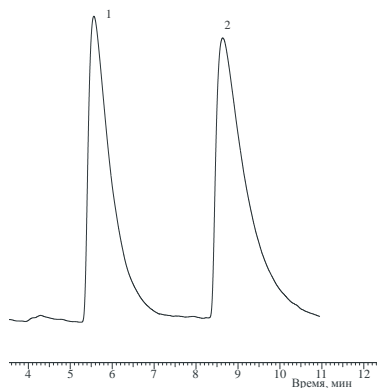
Кувшинов Г.В.

Ивановский государственный химико-технологический университет,
НИИ Макрогетероциклических соединений, Иваново, Россия
sofya.kuv@yandex.ru

Эффективное разделение близкокипящих органических веществ методом газовой хроматографии во многом обеспечивается высокими сорбционными и селективными свойствами адсорбентов. Интерес к макрогетероциклическим соединениям в газовой хроматографии обусловлен высокой термической стабильностью и, в случае металлокомплексов, способностью к образованию лабильных координационных связей между лигандом и катионом металла с возникновением координационных соединений или комплексов. Сорбент для газовой хроматографии представляет собой твердый носитель, на который нанесена стационарная фаза. В качестве твердого носителя использовали Хезасорб АW-NMDS, пропитанный 5% силикона ХЕ-60, в качестве модификаторов – Cu(II), Ni(II), Pd(II) комплексы камфоразамещенного тетрапиразинопорфиразина. Эксперимент проводили на газовом хроматографе Shimadzu GC-2014. Установлено, что оптимальное содержание макрогетероцикла составляет 5%.



M = Cu, Ni, Pd



Хроматограмма смеси 3,4-лутидина и 3,5-лутидина при 140 °С (1 – 3,5-лутидин, 2 – 3,4-лутидин)

Изучено перераспределение изомеров лутидина, пиколина, ксилола, ряда спиртов, пиридина, бензола, циклогексана и некоторых др. углеводородов в бинарной стационарной фазе на основе силикона ХЕ-60 и камфоразамещенного тетрапиразинопорфиразина и его металлокомплексов. Определены и сопоставлены характеристики удерживания исследуемых сорбатов, рассчитаны и проанализированы термодинамические параметры растворения летучих органических. Значения экспериментальных данных по относительному удерживанию сорбатов были использованы для расчета факторов разделения, а также для оценки эффективности и производительности колонок. Рассчитаны константы устойчивости (связывания) комплексов сорбат – металлофталоцианин и термодинамические параметры этого процесса. Обсуждается влияние природы металла на сорбционные и термодинамические свойства сорбентов, а также на их эффективность и производительность при разделении близкокипящих органических веществ.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (соглашение № 14-23-00204 П).

УСТОЙЧИВОСТЬ И КИНЕТИКА ОБРАЗОВАНИЯ ГИДРАЗОНОВ, ОБРАЗОВАННЫХ ПИРИДОКСАЛЬ-5-ФОСФАТОМ И 2-ФУРОГИДРАЗИДОМ, ТИОФЕН-2-КАРБОГИДРАЗИДОМ В ВОДНОМ РАСТВОРЕ

Гамов Г.А.¹, Завалишин М.Н.¹, Хохлова А.Ю.¹, Шарнин В.А.¹

¹Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия
georgegamov38@gmail.com

3-Гидрокси-2-метил-5-[(фосфонокси)метил]-4-пиридинкарбоксальдегид (пиридоксаль-5-фосфат, PLP) является одним из важнейших коферментов в живых организмах. Его производные катализируют множество метаболических процессов с участием аминокислот, жиров и углеводов, а также играют определяющую роль в биосинтезе гормонов, нейротрансмиттеров и гема. Связывание свободного PLP в устойчивое основание

Секция 2

Шиффа при помощи соединений с NH_2 -группой инактивирует кофермент по отношению к биохимическим реакциям. Это может быть использовано для целенаправленного подавления жизнедеятельности нежелательных клеток или микроорганизмов. В качестве связывающих агентов для пиридоксаль-5-фосфата в настоящей работе были использованы 2-фуругидразид (F2H), тиофен-2-карбогидразид (Т2Н). Константы устойчивости гидразонов, а также константы скорости их образования в водном растворе в интервале значений pH, имитирующих здоровые и патологические ткани, были определены спектрофотометрическим методом. Результаты исследования гидразонов сведены в таблицу:

Таблица. Константы устойчивости и скорости образования и гидролиза гидразонов, производных пиридоксаль-5-фосфата и 2-фуругидразида, тиофен-2-карбогидразида

Соединение	Характеристика	pH		
		6.6	7.0	7.4
PLP-F2H	lg K	5.67 ± 0.18	5.25 ± 0.14	5.02 ± 0.15
	k_1 , л/моль мин	57.16 ± 0.32	29.14 ± 0.97	23.99 ± 1.03
	k_2 , 1/мин	$(1.2 \pm 0.4) \cdot 10^{-4}$	$(1.6 \pm 0.5) \cdot 10^{-4}$	$(2.3 \pm 0.7) \cdot 10^{-4}$
PLP-T2H	lg K	5.67 ± 0.18	5.11 ± 0.10	4.87 ± 0.17
	k_1 , л/моль мин	75.90 ± 0.80	47.74 ± 0.50	33.58 ± 0.41
	k_2 , 1/мин	$(1.6 \pm 0.6) \cdot 10^{-4}$	$(3.7 \pm 0.8) \cdot 10^{-4}$	$(4.5 \pm 1.5) \cdot 10^{-4}$

Из данных таблицы следует, что повышение pH среды от 6.6 до 7.4 способствует уменьшению как устойчивости исследуемых гидразонов, так и скорости их образования. При этом, результирующее изменение константы равновесия в равной степени определяется замедлением реакции образования (в ~2 раза при переходе от pH 6.6 до 7.4) и ускорением гидролиза основания Шиффа (также в ~2 раза). При любом изученном значении pH среды, тиофен-2-карбогидразид является более реакционноспособным, чем 2-фуругидразид. В то же время, при pH 7.0 и 7.4 гидразон, производный Т2Н менее устойчив, чем основание Шиффа PLP-F2H.

Работа выполнена в НИИ термодинамики и кинетики химических процессов ИГХТУ при финансовой поддержке РФФИ (проект № 16-33-60017) и Совета по грантам при Президенте Российской Федерации (проект № 14.Z56.16.5118-МК).

КОМПЛЕКСЫ КУКУРБИТУРИЛОВ И СТИРИЛОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ С СУЛЬФОНАТОАЛКИЛЬНЫМИ ЗАМЕСТИТЕЛЯМИ: ФОТОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Лач Е.А.¹, Лобова Н.А.^{1,2}, Александрова Н.А.², Ведерников А.И.², Громов С.П.^{1,2}

¹Московский физико-технический институт, Долгопрудный, Россия

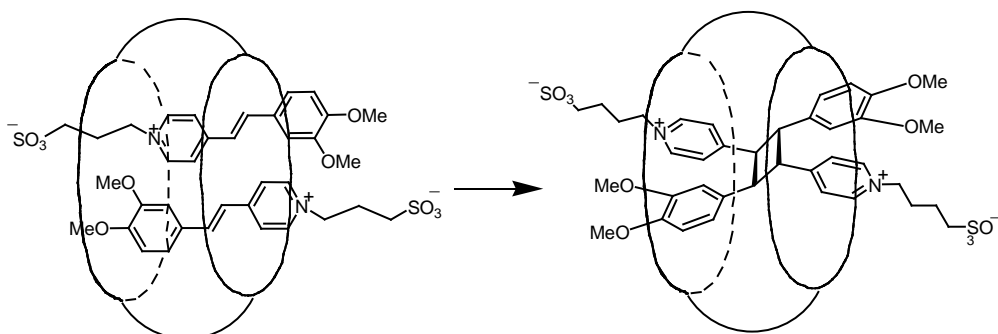
²Центр Фотохимии ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, Москва, Россия

lizette_latch@email.su

Известно, что стироловые красители способны образовывать комплексы включения с кукурбитурилами в воде. Кукурбит[8]урилы (СВ[8]) – макроциклические кавитанды, состоящие из восьми гликольурильных фрагментов. В настоящее время представляют особенный интерес для супрамолекулярной химии как молекулы-«хозяева» в комплексообразовании. В качестве молекул-«гостей» в данной работе изучаются сульфonatoалкильные производные стироловых красителей **1-3**, имеющие бетаиновую структуру.



Эти соединения обладают лучшей растворимостью в воде по сравнению с их катионными аналогами и образуют с кавитандами устойчивые комплексы включения составов 1:1 и 2:1 в водных растворах. В последнем случае, молекулы красителя, помимо транс-цис-изомеризации, способны димеризоваться и вступать в реакцию [2+2]-фотоциклоприсоединения при облучении видимым светом внутри кукурбитурила. В ходе реакции образуется единственный изомер производного циклобутана из 11 возможных. [1]



Нами были проварьированы длина N-заместителя и стерический объем заместителя в бензольном кольце с целью оценки влияния этих факторов на протекание реакций транс-цис-изомеризации и [2+2]-фотоциклоприсоединения.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 15-13-00163).

1. S.P. Gromov, A.I. Vedernikov, L.G. Kuz'mina, D.V. Kondratuk, S.K. Sazonov, Y.A. Strelenko, M.V. Alfimov, J.A.K. Howard. *Eur J. Org. Chem. Theory*, 2010, **13**, 2587-2599.

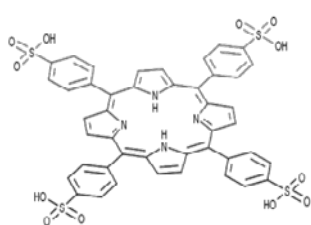
КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ, СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ДИАКСИАЛЬНЫХ КОМПЛЕКСОВ ПОРФИРИНАТОВ Sn(IV) С АНТИОКСИДАНТНЫМИ МОЛЕКУЛАМИ

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

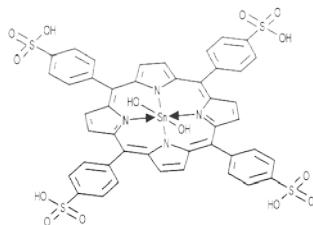
Федеральное государственное учреждение Институт химии растворов РАН
им. Г.А. Крестова, Россия, Иваново, Академическая, 1

ovt@isc-ras.ru

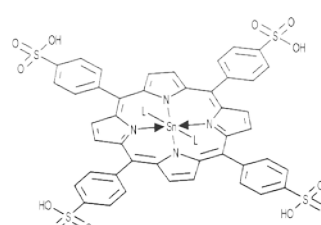
Важными задачами химии и наук о материалах являются фотодинамическая терапия рака и создание флуоресцентных биометок, а также дизайн средств селективной доставки лекарственных препаратов. С этой точки зрения, интересными объектами являются металлокомплексы порфиринов, в частности, флуоресцирующие металлопорфирины.



H_2TPPS_4

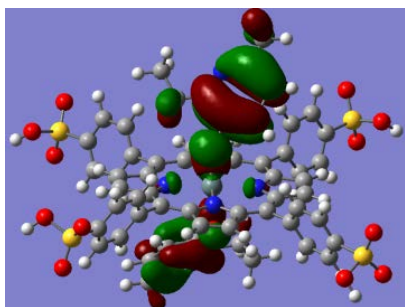


$SnTPPS_4(OH)_2$

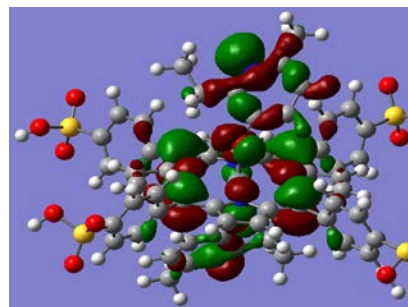
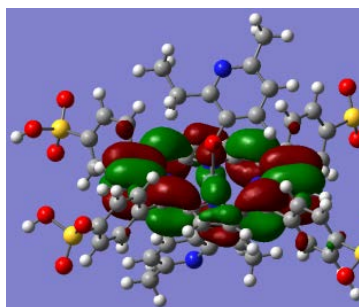


$SnTPPS_4-L_2$

Способность порфиринов олова(IV) образовывать шести-координированные комплексы с двумя транс-расположенными лигандами различной природы были подтверждены квантово-химическими расчётами.



Вид МО $SnTPPS_4-L_2$:
слева – ВЗМО; справа - НСМО



Вид МО $SnTPPS_4-L_2$ с энергией
 $E_{MO} = -0.22757 \text{ эВ}$, $\Delta E = 0.09943 \text{ эВ}$.

Оптимизирована геометрия комплексов, изучены их геометрические параметры. Проведен анализ молекулярных орбиталей оптимизированных структур. На основе данного анализа объяснены различия в квантовом выходе комплексов.

Секция 2

Структуры синтезированных нами комплексов подтверждены методами ^1H ЯМР спектроскопии. О связывании молекул антиоксидантов Sn-порфиринами свидетельствуют характерные сдвиги протонов порфирина и антиоксиданта в составе комплексов в область сильного поля. Особенно сильное смещение наблюдается в случае сигналов протонов арильных фрагментов аксиальных лигандов, которые располагаются в непосредственной близости от порфиринового макроцикла.

Работа выполнена с привлечением оборудования центра коллективного пользования "Верхневолжский региональный центр физико-химических исследований".

НАПРАВЛЕННОЕ КАТАЛИТИЧЕСКОЕ АРИЛИРОВАНИЕ 1,3,7-ТРИМЕТИЛКСАНТИНА МЕЗО-(БРОМФЕНИЛ)ЗАМЕЩЁННЫМИ ПОРФИРИНАМИ

Киселёв А. Н.¹, Григорова О. К.², Черниченко Н. М.²,

Мурашкина А. В.², Угаров В. С.³, Сырбу С. А.¹, Белецкая И. П.²

¹Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия

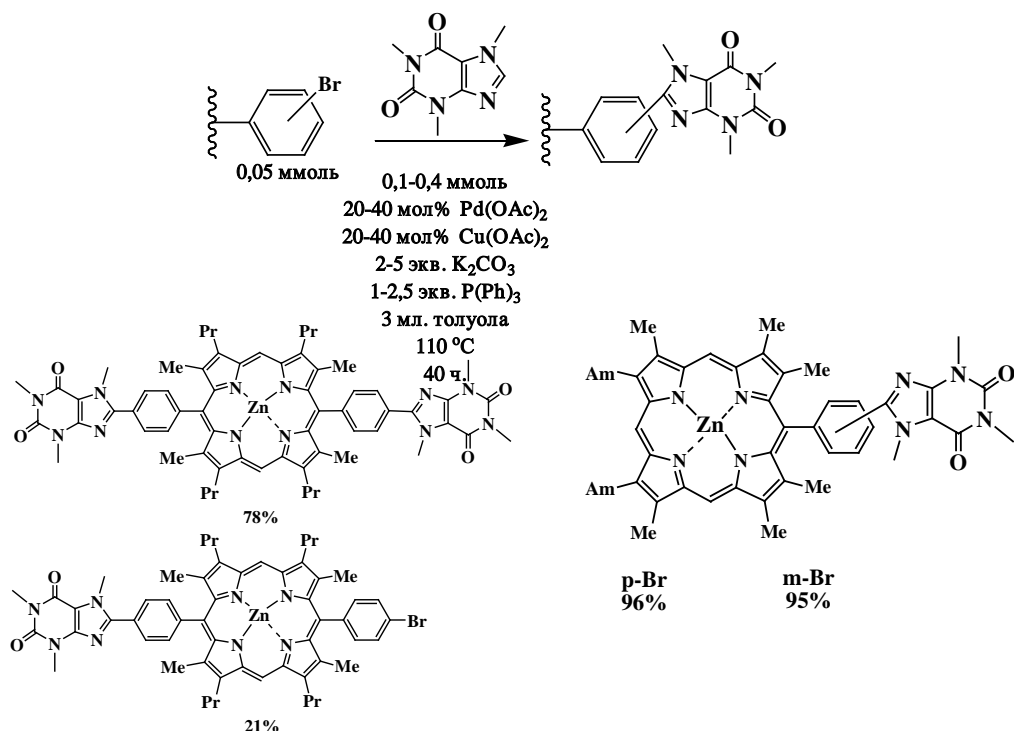
²Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, Москва, Россия

³Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

e-mail : Scatol@yandex.ru

Катализ комплексами переходных металлов довольно широко используется для модификации макрогетероциклических соединений [1]. Целью настоящей работы является введение в порфириновую молекулу гетероциклического фрагмента - 1,3,7-триметилксантина с использованием метода C-H-активации [2].

1,3,7-Триметилксантин сам по себе является биологически активным соединением, а в виде диады с порфирином должен обладать рядом интересных свойств. Оптимизация условий реакции позволила получить по реакции мезо-бромфенилпорфиринов и дибром-мезо-фенилпорфиринов с 1,3,7-триметилксантином моно- и дизамещённые производные с высоким для порфиринов выходом продуктов.



Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 16-33-00175 мол_а

1. Irina P. Beletskaya, Vladimir S. Turin, Alexei Uglov, Christine Stern, Roger Guilard. In *Handbook of Porphyrin Science*, Vol. 23 (Eds: K. M. Kadish, K. M. Smith, R. Gulard), World Scientific Publishing, Singapore, 2012, Chap. 81.
2. Ilya V. Seregin, Vladimir Gevorgyan, *Chem. Soc. Rev.*, 2007, 36, 1173–1193.

**СИНТЕЗ И ФИЗИКОХИМИЯ РАСТВОРОВ МЕТИЛФЕОФОРБИДА *a*
И ПРОИЗВОДНЫХ ДЕЙТЕРОПОРФИРИНА IX И ХЛОРИНА ϵ_6
С ГИДРОФИЛЬНЫМИ ГРУППАМИ**

С.О. Кручин^{1,2}, А.В. Кустов¹⁻³, Д.Б. Березин²

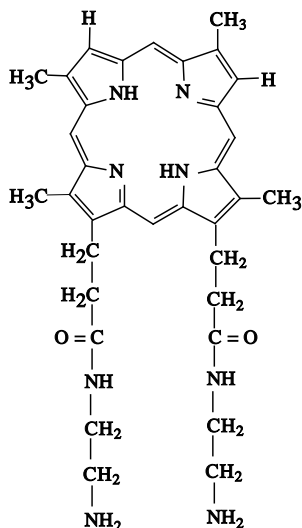
¹Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново, Россия,

²Ивановский государственный химико-технологический университет,

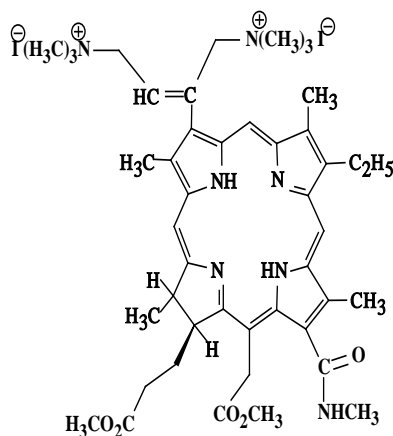
НИИ Макрогетероциклических соединений, Иваново, Россия

³Ивановская государственная медицинская академия Минздрава РФ, Иваново, Россия

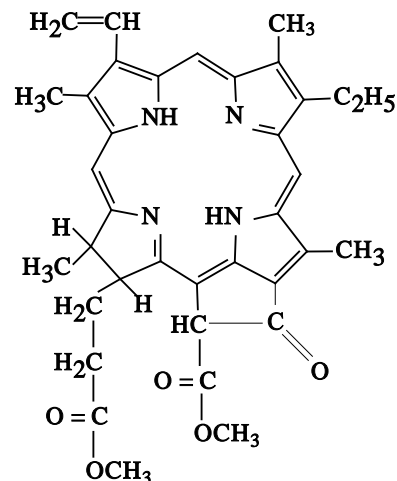
Баланс между гидрофобностью и гидрофильностью является одной из ключевых характеристик, определяющих терапевтическую активность сенсibilизаторов при проведении фотодинамической терапии (ФДТ), способствуя эффективному проникновению препаратов через мембраны и их накоплению в клеточных структурах. Исследование коэффициентов распределения между водной и липидной фазами и их температурной зависимости дает важную информацию о степени гидрофобности фотосенсibilизаторов и их способности к пассивному транспорту через клеточные мембраны. Нами были получены, очищены и спектрально идентифицированы метилфеофорбид *a*, а также замещённые производные хлорина ϵ_6 и дейтеропорфирина IX. Исследована способность веществ к генерации синглетного кислорода и распределение макроциклов между липидной и водной фазами, моделями для которых служили 1-октанол и фосфатный буфер (pH=7.4), соответственно. Измерения проводились в герметичной термостатируемой ячейке со спектрофотометрическим контролем в интервале температур 25 - 45 °С.



13(2),17(2)-диаминоэтиламин
дейтеропорфирина-IX (I)



3(1),3(2)-бис-(2-NNN-
триметиламинометил)амид хлорина
 ϵ_6 дийодид (II)



Метилфеофорбид *a* (III)

Полученные результаты свидетельствуют о низкой гидрофильности соединений I и III, которые накапливались почти полностью в липидной фазе. В свою очередь, дизаряженное производное обнаруживает высокое сродство к воде, которое практически не зависит от температуры. Все исследованные препараты генерируют в неводных средах синглетный кислород и потенциально могут быть использованы в ФДТ. Для соединений I и III необходимы системы доставки, соединение II может быть использовано самостоятельно.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ (проект № 15-13-00096)

ДСК ИССЛЕДОВАНИЕ СИСТЕМЫ ПОЛИЭТИЛЕН НИЗКОЙ ПЛОТНОСТИ - ТИМОЛ

Антина Л.А., Баско А.В., Лебедева Т.Н., Почивалов К.В.

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

ala@isc-ras.ru

В последние годы наблюдается значительный рост использования различных бактерицидных и фунгицидных добавок в полимерах в медицине и в пищевой промышленности. Биологически активные модифицирующие добавки (консерванты), придающие пищевой упаковке «активные» свойства, должны

Секция 2

отвечать целому ряду требований, в том числе иметь совместимость и способность «мягко» закрепляться в полимерной матрице, быть гигиенически и экологически безопасными, предотвращать рост болезнетворных микроорганизмов в массе изделия и на его поверхности. В связи с этим появились работы по разработке антимикробных пленок для хранения пищевых продуктов на основе полиэтилена низкой плотности (ПЭНП) и 2-изопропил-5-метил-фенола (тимола). Но в основном эти исследования носят прикладной характер и дают мало информации о термодинамике взаимодействия компонентов, особенности которой отражает диаграмма состояния. Для построения такой диаграммы мы использовали метод ДСК с некоторыми традиционно принимаемыми допущениями. Полученные в ходе нагрева ДСК термограммы приведены на рис.1, а значения фиксируемых ими характеристических температур нанесены на диаграмму состояния (рис.2), построенную с помощью существенно более трудоемкого оптического метода. Сопоставление данных, полученных ДСК и оптическим методом, позволяет заключить следующее.

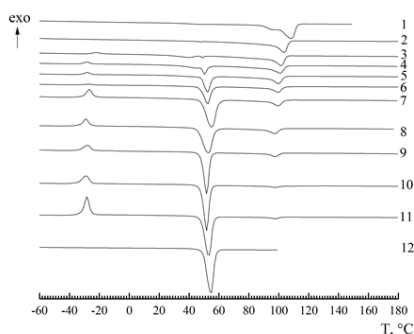


Рис. 1. ДСК термограммы, полученные при втором нагреве ПЭНП (1), тимола (12) и их смесей, содержащих $\omega_2 = 0,887$ (2); 0,781 (3); 0,643 (4); 0,514 (5); 0,420 (6); 0,277 (7); 0,232 (8); 0,188 (9); 0,150 (10); 0,790 (11) масс. долей ПЭНП.

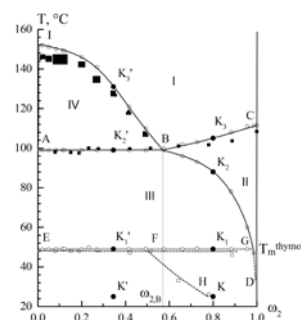


Рис.2. Диаграмма состояния системы, полученная оптическим методом (светлые точки), методом ДСК (темные квадраты)

1. Данные, полученные методом ДСК, позволяют лишь приближенно построить линию ABC, отражающую зависимость температуры плавления последних кристаллов ПЭНП от количества растворенного в нем тимола.
2. Не возможно оценить температуры завершения процесса растворения тимола в ПЭНП, поэтому с помощью ДСК невозможно построить пограничную кривую BD, соответствующую границе превращения исходной двухфазной системы в однофазную.
3. Поскольку чувствительность калориметра не позволяет фиксировать тепловой эффект смешения возникающих в интервале составов $\omega_2 < \omega_{2B}$ фаз, по данным ДСК нельзя построить фрагмент бинадали (IV) жидкостного равновесия в смеси.
4. ДСК позволяет построить линию FH, отражающую плавление тимола, кристаллы которого меньше, чем в собственной фазе, т.е. уточнить структурные особенности системы, возникающей после охлаждения гомогенной смеси компонентов.

ТЕРМИЧЕСКАЯ МОДИФИКАЦИЯ КОМПОЗИТА НА ОСНОВЕ КАРБОНАТГИДРОКСИЛАПАТИТА И ЖЕЛАТИНА

Измайлов Р.Р.^{1,2}

¹Институт проблем переработки углеводов СО РАН, Омск, Россия

²Омский государственный университет им.Ф.М. Достоевского, Омск, Россия

r.r.izmailov@gmail.com

Биокомпозиты на основе полимерных связующих, таких как желатин, коллаген, хитозан и др., где в качестве минеральной составляющей выступают индивидуальные фосфаты кальция (ФК), либо их смеси, в настоящее время являются динамически развивающейся областью научных исследований. Интерес к подобным структурам обусловлен тем, что нативная костная ткань человека представляет собой природный полимерный композит из высокомолекулярного белка коллагена и карбонатгидроксилапатита. Данная группа соединений находит широкое применение в травматологии и ортопедии для замещения костных дефектов. Цель работы изучение изменений химического состава гранулированного композита на основе ФК и желатина после термического воздействия. Количественное содержание фосфора, кальция, магния в образцах определяли методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (АЭС-ИСП) на спектрометре Varian 710-ES «Agilent

Секция 2

Technologies». Образцы предварительно растворяли в концентрированной азотной кислоте (10 мл.) при незначительном нагревании. Далее полученные растворы переносили в мерные колбы вместимостью 50 мл и доводили объем растворов до метки бидистиллированной водой. Условия измерений: мощность плазмы – 1,25 кВт, давление распылителя – 200 кПа, плазмообразующий поток аргона – 15,0 л/мин, аксиальный поток аргона – 1,5 л/мин, аналитические длины волн – 373.690 нм (Ca), 279.800 нм (Mg), 177.434 нм (P). Установлено, что с увеличением температуры воздействия изменяется состав композита, так при 400 °С происходит неполное выгорание желатина и удаление слабосвязанной адсорбированной воды, в температурного диапазоне 400 - 600 °С наблюдается удаление кристаллизационной воды из структуры неорганической фазы, практически полное выгорание желатина. Интервал 600 - 800 °С характеризуется удалением карбонат-ионов из структуры минеральной фазы, формированием Mg-замещенного вилокита, что хорошо согласуется с данными РФА, ИК, растровой микроскопии.

Таблица 1 Изменение химического состава композита, содержащего 10% мас. желатина

T, °C	Ca, мас. %	Mg, мас. %	P, мас. %	Ca/P
25	12,42±0,01	1,06±0,01	11,20±0,01	1,43
400	17,99±0,01	1,85±0,02	17,35±0,03	1,34
600	22,26±0,03	2,40±0,02	26,39±0,3	1,09
800	24,27±0,2	2,43±0,03	28,03±0,19	1,12

Таким образом, выяснено, что в результате температурного воздействия возможно получение бифазных композитов содержащих в своём составе гидроксилалатит и более растворимую фазу Mg-замещенного вилокита. Установлено, что соотношение Ca/P, характеризующее кристалличность получаемых образцов в интервале 600 - 800 °С имеет приблизительно одинаковое значение, что можно использовать для получения композитов, содержащих в своем составе карбонатсодержащие фазы.

НАНОПОРИСТЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ИНТЕРПОЛИМЕРНОГО КОМПЛЕКСА АЛЬГИНАТ - ХИТОЗАН

Вальчук Н.А.¹, Бровко О.С.¹, Паламарчук И.А.¹, Бойцова Т.А.¹, Боголицын К.Г.^{1,2},
Ивахнов А.Д.², Чухчин Д.Г.²

¹Федеральный исследовательский центр комплексного изучения Арктики имени
Н.П. Лаверова Российской академии наук, Архангельск, Россия

²Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова, Архангельск, Россия
valchuk.natalia@mail.ru

Создание новых композиционных материалов на основе полимеров в настоящее время является важнейшим направлением в химии и технологии высокомолекулярных соединений. Преимуществами полимерных материалов является возможность относительно легкого управления их физическими и эксплуатационными свойствами. Одним из эффективных методов формирования и управления надмолекулярной структурой является метод интерполимерного комплексообразования. Интерес к данному методу в значительной степени обусловлен способностью интерполимерных комплексов (ИПЭК) к изменению состава, структуры и свойств в зависимости от условий проведения интерполимерных реакций, а также от физико-химических свойств исходных полимеров. Таким образом, целью настоящей работы является разработка способов получения нанопористых материалов на основе ИПЭК альгинат натрия - хитозан с регулируемыми физико-химическими свойствами.

Для получения ИПЭК в качестве катионоактивного компонента в работе использовали хитозан (ХТ) с молекулярной массой (ММ) 150 кДа и степенью деацетилирования 0,87, выделенный из панцирей крабов. В качестве анионоактивного компонента был выбран альгинат натрия (АЛNa) с ММ 70 кДа, выделенный из бурых водорослей Белого моря. Определены области существования различных физических форм ИПЭК АЛNa-ХТ. Показано, что комплексообразование в изучаемой системе происходит по механизму электростатического взаимодействия между противоположно заряженными группами взаимодействующих полисахаридов, а также за счет многочисленных водородных связей и дисперсионных взаимодействий. Установлено влияние блочной структуры альгинатов на формирование ИПЭК.

На основе ИПЭК АЛNa-ХТ при различном мольном соотношении методом сверхкритической сушки в среде диоксида углерода получены аэрогели. Установлено, что изменение степени связывания АЛNa и ХТ существенно влияет на формирование внутренней поверхности аэрогелей на их основе. Показано, что наиболее развитая пористая структура получена, когда в системе образуется более плотный гель. Площадь удельной поверхности полученных аэрогелей достигает 3400 м².

Важно отметить, что в зависимости от структуры исходных ИПЭК АЛNa-ХТ возможно получение как монолитов аэрогелей, так и отдельных частиц. Таким образом, результаты работы свидетельствуют о перспективности использования метода интерполимерного комплексообразования для создания аэрогельных материалов с регулируемыми физико-химическими свойствами.

ФАЗОВОЕ ПОВЕДЕНИЕ СМЕСЕЙ ПОЛИ-3,3-БИС-(АЗИДОМЕТИЛ)ОКСЕТАНА С 2,4-ДИНИТРО-2,4-ДИАЗАПЕНТАНОМ

Баско А.В., Лебедева Т.Н., Антина Л.А.

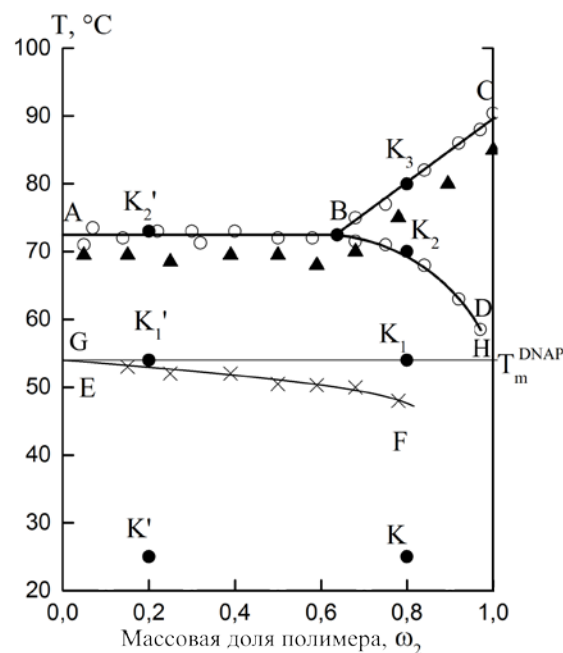
Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия

В последнее время возрос интерес к созданию энергетических композиций на основе полимеров азидосодержащих оксетанов. Одна из таких практически интересных систем – поли-3,3-бис-(азидометил)оксетан (ПБАМО) – 2,4-динитро-2,4-диазапентан (ДНАП). Низкомолекулярное соединение в данной системе представляет собой неспособное к сублимации кристаллическое вещество с температурой плавления $T_m = 54 \pm 1^\circ\text{C}$ и выполняет роль пластификатора. В то же время в литературе, насколько нам известно, отсутствуют сообщения, посвященные анализу фазового равновесия в подобных системах.

Таким образом цель работы – исследовать фазовое равновесие в системе ПБАМО – ДНАП и построить её полную диаграмму состояния. Для построения последней применяли оптический метод, который заключается в наблюдении качественных изменений состояния смеси, помещенной в запаянную ампулу при ступенчатом повышении температуры, а также метод ДСК.

Приведенная на рисунке диаграмма содержит три пограничные линии. ABC представляет собой зависимость температуры плавления последних кристаллитов полимера от концентрации пластификатора в исходной смеси. Линия BD отражает осмотическое равновесие и по сути является температурной зависимостью растворимости ДНАП в аморфных областях частично кристаллического полимера. Горизонтальная линия GH соответствует переходу ДНАП из кристаллического в жидкое состояние. Следует отметить, что из-за неспособности к сублимации ниже этой линии пластификатор не растворяется в полимере.

Из сопоставления диаграммы, построенной оптическим методом с данными ДСК (треугольники на диаграмме) очевидно, что метод ДСК в силу того, что является кинетическим, и ряда других недостатков применительно к полимерным системам, позволяет лишь приближенно построить одну из пограничных кривых (ABC). Кроме того, методом ДСК получена не меняющая термодинамический смысл диаграммы линия EF плавления малых кристаллов ДНАП, выделяющихся в порах капиллярно-пористого тела в процессе термически индуцированного разделения фаз. Точками К обозначены зафиксированные в ходе получения диаграммы ситуации, отражающие состояние системы при различных температурах и подробно обсужденные в докладе.



ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРНЫХ И СОЛЬВАТАЦИОННЫХ ФАКТОРОВ НА СПЕКТРАЛЬНЫЕ И ФОТОФИЗИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ РЯДА МЕЗО-ЗАМЕЩЕННЫХ КОМПЛЕКСОВ ДИПИРРИНОВ В РАСТВОРАХ И ПОЛИМЕРНЫХ МАТРИЦАХ

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

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

Изучение спектрально-люминесцентных, фотофизических и фотохимических свойств борфторидных комплексов дипиринов или BODIPY является одним из успешно развивающихся направлений современной химии. Благодаря тому, что данные соединения обладают высокой термической и фотохимической устойчивостью, интенсивным поглощением, а также ярко выраженными флуоресцентными свойствами, они применяются в качестве лазерно-активных сред, накопителей энергии в солнечных батареях, органических светоизлучающих устройствах, нелинейной оптике, в определении различных характеристик молекулярного окружения флуорофора, а так же в молекулярной сенсорике: в качестве маркеров в биологических системах или сенсоров катионов, анионов и нейтральных молекул[1,2,3,4].

В рамках данной работы были исследованы спектральные характеристики ряда BODIPY-флуорофоров, содержащих донорные атомы азота и кислорода в составе периферийных мезо-заместителей. Соединения, содержащие в своем составе данные группировки, позволяют получить спектрально фиксируемые отклики на изменение pH среды и сольватного окружения. Данные соединения исследованы в индивидуальных растворителях: C₆H₁₄, C₆H₁₂, CCl₄, C₆H₆, CH₂Cl₂, C₂H₅OH; и смешанных - в смеси этанол-вода (1:1) в условиях варьирования кислотности среды (в качестве титранта были использованы водные растворы кислот HCl: c = 0,1 и 1 моль/л). Показано, что флуоресцентные свойства исследуемых соединений зависят от концентрации ионов водорода в растворе; определены константы кислотности исследуемых соединений. Так же было показано влияние сольватного окружения на флуорофор: в неполярных растворителях по сравнению с полярными, квантовый выход значительно возрастает.

Актуальной в настоящее время является задача иммобилизации исследуемых соединений в полимерные органические и неорганические матрицы, что позволяет добиться как улучшения эксплуатационных характеристик материалов, так и повысить устойчивость люминофоров в их составе. В этой связи на следующем этапе работ были получены и исследованы гибридные материалы на основе оксида кремния (SiO₂), его аминопропильного аналога, а также органического полимера – полиметилметакрилата (ПММА), содержащие в своем составе исследуемые BODIPY. Тонкопленочные материалы были получены золь-гель методом и методом налива и использованы в качестве сенсора на pH-среды и сенсора на изменение сольватного окружения. Детально результаты проведенного исследования будут представлены в докладе.

Выполнено при поддержке гранта РФФИ (16-03-01028), а также гранта Президента РФ для молодых ученых кандидатов наук (МК-8835.2016.3).

1. A. Loudet, K. Burgess // *Chem. Rev.* 2007., **107.**, 4891-4932
2. В.-х. Shen, Y. Qian // *Sensors and Actuators* . 2017., **239.**, 226–234.
3. M. Strobl, A. Walcher, T. Mayr, I. Klimant and S. Borisov // *Analytical Chemistry*. - 2017. DOI: 10.1021/acs.analchem.6b04045
4. Vanessa Saura A., Isabel Burguete M., Galindo F. and Santiago V. Luis // *Org. Biomol. Chem.* 2017. DOI: 10.1039/c7ob00274b

ИССЛЕДОВАНИЕ АГРЕГАТИВНОЙ УСТОЙЧИВОСТИ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ И ХИТИНА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Мартаков И. С.¹, Торлопов М. А.¹, Михайлов В. И.¹, Кривошапкин П.В.^{1,2}

¹Институт химии Коми научного центра Уральского отделения Российской академии наук, Сыктывкар,

²Университет ИТМО, Санкт-Петербург, Россия

gmartakov@gmail.com

В настоящее время повышенное внимание привлекает возможность использования биополимерных частиц в качестве наполнителей, носителей лекарств, сорбентов, компонентов плёнок, эмульсий и различных композиций. Подобные частицы нанометрового размера получают из различных полисахаридов методами контролируемой деструкции. Нанокристаллические полисахариды (НКП) представляют наибольший практический интерес благодаря доступности, возобновляемой ресурсной базе и биodeградируемости исходного сырья. Для систем на основе НКП, обнаруживаются принципиально новые качества, которые отсутствуют у материалов на основе макроскопических полисахаридов.

Агрегативная устойчивость наночастиц является центральной проблемой коллоидной химии и имеет огромное значение как с фундаментальной, так и с практической точки зрения. В дисперсионных средах вокруг частиц НКП образуется двойной электрический слой (ДЭС). При низкой ионной силе, электростатическое отталкивание развитого ДЭС вокруг стержнеобразных частиц НКП стабилизирует их дисперсии в воде. В большинстве случаев практического применения предполагается присутствие в гидрозолях НКП электролитов (приготовление композитов, дисперсий, биологическая жидкость при транспорте лекарств, сорбционные процессы). Изменение концентрации электролита оказывает сильное влияние на агрегативную устойчивость золей НКП. Данная особенность диктует необходимость изучения факторов, влияющих на коллоидно-химические характеристики гидрозолей НКП и их агрегативную устойчивость в водных растворах электролитов.

В данной работе с применением расчётно-экспериментальных подходов проанализирована агрегативная устойчивость золей НКП (целлюлоза и хитин) в водных растворах электролитов.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 16-33-00108 мол_а.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ КАЛОРИМЕТРИЧЕСКИХ ИЗМЕРЕНИЙ ДЛЯ ХАРАКТЕРИЗАЦИИ КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА НА БАЗЕ НАНОЧАСТИЦ МЕДИ

Никитин Д.И.^{1,2}, Титов В.А.¹, Шукуров А.Л.², Плескунов П.Л.^{2,3}, Мадкоур Ш.⁴, Шонхалз А.⁴, Бидерман Х.²

¹*Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия*

²*Faculty of Mathematics and Physics, Charles University, Prague, Czech Republic*

³*Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия*

⁴*Bundesanstalt für Materialforschung und –prüfung (BAM), Berlin, Germany
daniilnikitin92@gmail.com*

Полимерные нанокомпозитные тонкие плёнки, получаемые с использованием низкотемпературной плазмы, представляют интерес с точки зрения функционализации поверхности без изменения объемных свойств материала. Внедрение в объем полимера наночастиц металлов (серебро, медь) позволяет создавать материалы, проявляющие антибактериальную активность.

Важным параметром, определяющим возможность использования тонких полимерных плёнок, является температура стеклования T_g , ниже которой значительно изменяются механические свойства материала. Определение температуры фазового перехода позволяет установить температурную область применимости композиционных материалов. Разновидность дифференциальной сканирующей калориметрии, называемая АС-калориметрия, является современной методикой определения температуры фазовых переходов в тонких пленках. Этот метод уже был успешно использован для исследования тонких пленок высокомолекулярного соединения на основе полиэтиленоксида (ПЭО), полученных при помощи плазменно-иницированного термического испарения в вакууме [1]. В данной работе было исследовано влияние наночастиц меди, внедренных в объем плёнки ПЭО, на температуру фазового перехода. Сферические наночастицы меди (средний диаметр – 40 нм) получены с помощью источника, основанного на магнетронном распылении металлической мишени с последующей агрегацией наночастиц в атмосфере охлажденного инертного газа. Многослойные покрытия были нанесены непосредственно на микрочипы путем последовательного осаждения полимерной плёнки и наночастиц без нарушения вакуума. Процедура включала нанесение следующих слоев: 1) 5 нм слой ПЭО для повышения адгезии частиц к подложке; 2) первый слой наночастиц меди; 3) прослойка ПЭО с регулируемой толщиной; 4) второй слой наночастиц; 5) верхний слой ПЭО толщиной 10 нм. Калориметрические измерения выполнены при скорости нагрева/охлаждения 2 К/мин при нескольких фиксированных частотах. Было обнаружено, что включение наночастиц накладывает ограничения на конформационную динамику макромолекулярных цепей ПЭО, полученного в плазмохимическом процессе. Эффект наиболее выражен при малых толщинах слоя, разделяющего наночастицы. При этом наблюдается смещение температуры фазового перехода в область больших значений.

1. S. Madkou, I. Melnichuk, A. Choukourov, I. Krakovsky, H. Biederman, A. Schönhalz. *J. Phys. Chem. B*, 2016, **120**, 3954-3962.

ОЦЕНКА СТЕПЕНИ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОГО СРОДСТВА АЛКИЛБЕНЗОЛОВ К ПОЛИЭТИЛЕНУ НИЗКОЙ ПЛОТНОСТИ НА ОСНОВЕ ДИАГРАММ СОСТОЯНИЯ ИХ СМЕСЕЙ

Шилов А.Н., Баско А.В., Ильясова А.Н.

Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия

Традиционно степень термодинамического сродства компонентов в смесях частично кристаллических (ЧК) полимеров с низкомолекулярными веществами оценивают по данным об упругости паров над растворами, давлении набухания, характеристической вязкости, значениям вторых вириальных коэффициентов и параметров растворимости по Гильдебранду а также с помощью расчетов по методу групповых вкладов. Однако данные, полученные различными методами, зачастую значительно отличаются друг от друга и не позволяют сделать вывод даже о термодинамическом качестве растворителя по отношению к одному и тому же полимеру.

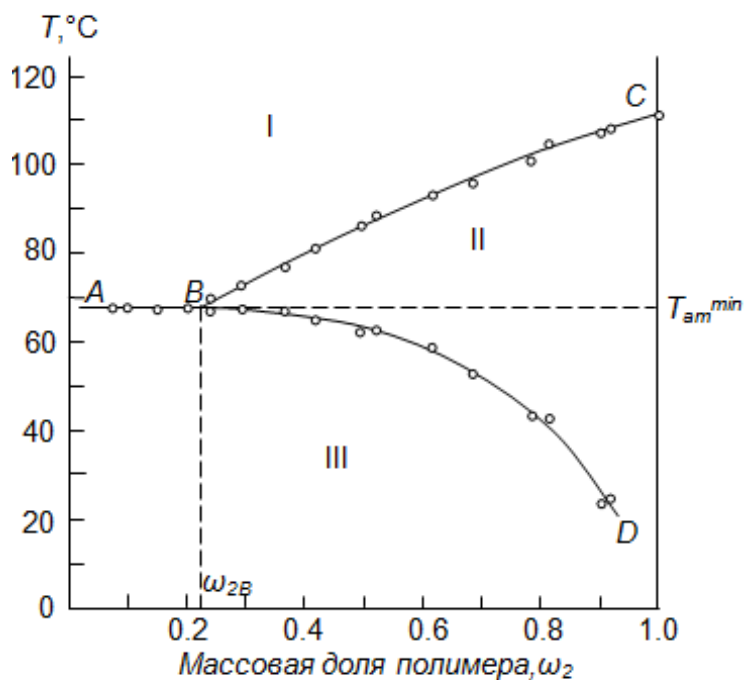
В данной работе предложен новый способ оценки термодинамического сродства компонентов смеси с помощью параметров, связанных с координатами фигуративной точки, появившейся на впервые построенных нами диаграммах состояния систем ПЭНП – алкилбензолы (толуол, этилбензол, *o*-ксилол, *m*-ксилол, *p*-ксилол). На рисунке в качестве примера приведена одна из подобных друг другу диаграмм состояния смеси ПЭНП – *o*-ксилол. Она содержит две пограничные кривые, отделяющие 3 области.

Линия ABC отражает зависимость температуры плавления последних кристаллитов полимера от количества алкилбензола в исходной смеси.

Линия BD – температурную зависимость растворимости низкомолекулярного компонента в аморфных областях ЧК полимера. В области I существует молекулярная смесь компонентов, в области II – однофазный физический гель, раствор алкилбензола в ЧК полимера. В области III такой гель сосуществует с чистой жидкостью или раствором в ней фракций полимера, не участвующих в образовании кристаллитов.

Для оценки степени термодинамического сродства компонентов использовали параметры $\beta = T_{am}^{min}/T_m$ (T_m – температура плавления чистого полимера и $(1 - \omega_{2B})$).

Из сопоставления значений этих параметров, рассчитанных для различных систем, можно сделать вывод о незначительном возрастании термодинамического качества растворителей по отношению к ПЭНП в ряду этилбензол – *p*-ксилол – *m*-ксилол – *o*-ксилол – толуол.



ОКИСЛЕНИЕ КИСЛОТ ПЕРОКСИДОМ ВОДОРОДА В ВОДНОЙ СРЕДЕ В СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ ФЛЮИДНЫХ УСЛОВИЯХ

Аетов А.У., Мазанов С.В., Усманов Р.А., Гумеров Ф.М.

Казанский Национальный исследовательский технологический университет,

Казань, Россия

aetovalmaz@mail.ru

Окисление в сверхкритической водной среде (СКВО) – относительно новый метод, но он уже нашёл своё применение в решении многих химико-технологических задач. Так, продукты окисления неорганических соединений, в основном остатки катализаторов нефтехимических производств и др., в сверхкритической воде меняют свою растворимость и выпадают в осадок, как правило, из целевых растворов СКВО при атмосферном давлении. То есть, процессы СКВО, помимо прочего, удобны для выделения ценных металлов и неорганических соединений.

На сегодняшний день существующие методы очистки органических отходов (механическая, биологическая, физико-химическая и другие) не дают полной очистки окружающей среды от промышленных стоков. В то время как метод СКВО демонстрирует высокий эффект.

На кафедре теоретических основ теплотехники ФГБОУ ВО «КНИТУ» авторами создана экспериментальная установка СКВО непрерывного действия.

В качестве модельной жидкости для осуществления процесса СКВО на экспериментальных установках выбран 10% водный раствор уксусной кислоты в присутствии 30% пероксида водорода, выступающего в качестве жидкого окислителя, количество которого рассчитано исходя из значения химического потребления кислорода исследуемой жидкости.

Для экспериментального исследования эффективности процесса СКВО нами была выбрана модельная химико-технологическая система окисления уксусной и олеиновой кислот пероксидом водорода. Выбор данных карбоновых кислот в качестве модельных, помимо практической значимости, был обусловлен тем, что в нашей статье [1] ранее уже были подробно квантово-химически исследованы элементарные акты

Секция 2

окислительного акватермолиза с участием пероксида водорода и требовалось качественное экспериментальное подтверждение описанных реакций триглицеридов жирных кислот, имеющих место при воздействии на них водных растворов пероксида водорода в сверхкритических флюидных средах.

Окисление уксусной кислоты на установке периодического действия было проведено при $T = 673$ К, $P = 25$ МПа и длительности реакции 10-30 минут. Исследование реакции окисления олеиновой кислоты пероксидом водорода проведено на установке периодического действия при объемных соотношениях вода – олеиновая кислота – пероксид водорода (30%) 6:1:1. Важно было выяснить, насколько эффективней является непрерывный процесс в сравнении с периодическим. В этой связи непрерывный процесс был исследован на примере тестовой 10% уксусной кислоты. Непрерывный процесс был осуществлен на проточной установке при $T = 673, 698, 748$ К и $P = 25$ МПа.

1. А.Н. Курдюков, А.Р. Габитова, Ф.М. Гумеров, Е.Н. Офицеров, Д.Л. Егоров. *Бутлеровские сообщения*, 2015, **44**, 153-160.

РЕАКЦИИ КРОСС-СОЧЕТАНИЯ, КАТАЛИЗИРУЕМЫЕ ОКСИДОМ ТИТАНА

Морозов Р.С., Авдин В.В., Большаков О.И.

Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия

Реакции кросс-сочетания широко используются в органическом синтезе и являются важным инструментом, позволяющим получать сложные молекулярные структуры из более простых частей. В таких реакция происходит формирование связи С-С между двумя органическими фрагментами. К реакциям кросс-сочетания относятся реакции между: винил- и арилгалогенидами с терминальными алкинами (реакция Соногаширы), арил- и винилборными кислотами с арил- или винилгалогенидами (реакция Сузуки) арил-, алкенил-, алкинил- и алкилстаннанатами с арил- или алкенилгалогенидами (реакция Стилле), алкил- и арилгалогенидами с алкенами, (реакция Хека). Данные реакции используются для получения лекарственных средств, оптических устройств.

Недостатками данных реакций является то, что в качестве катализатора используются комплексы палладия, которые дороги и не подвержены регенерации, что наносит вред окружающей среде. Кроме того, данные реакции протекают при высоких температурах.

TiO₂, в противоположность комплексам палладия, обладает рядом преимуществ – это дешевый, нетоксичный, химически стойкий фотокатализатор. Фотокаталитический механизм активирования TiO₂ не требует высоких температур для протекания реакции. Несмотря на то, что TiO₂ уже был применен для формирования связей С-С [1] работ по кросс-сочетанию арилгалогенидов и азот-содержащих гетероциклов на TiO₂ еще не опубликовано.

В данной работе предлагается новый «пероксо» метод синтеза сферических частиц TiO₂ без использования дорогих и токсичных алкоксидов, темплатов и высокотемпературной гидротермальной обработки. Полученные частицы имеют сферическую морфологию. Диаметр около 150 нм и удельную поверхность 160 м²/г.

Полученный материал применен для фотокаталитического кросс-сочетания арилгалогенидов и азот-содержащих гетероциклов. Ключевыми условиями протекания данной реакции является использование апротонного растворителя и инертной атмосферы. Подобные условия реакции позволяют сделать ее более дешевой и экологичной.

1. High-surface-area TiO₂ and TiN as catalysts for the C-C coupling of alcohols and ketones

ChemSusChem 2008, **1**, 444 – 449

МОДИФИКАЦИЯ ВОДОРАЗБАВЛЯЕМОЙ ГРУНТОВКИ ВКФ-093 ДЛЯ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ СИККАТИВАМИ

Морохина А.К., Беспалова Г.Н., Ларин А.Н., Агеева Т.А., Койфман О.И.

Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

kraska@isuct.ru

Водоразбавляемые лакокрасочные материалы образуют покрытия, обладающие высокой стойкостью к действию воды и химических реагентов, хорошими электроизоляционными, физико-механическими и декоративными свойствами. Одним из серьезных недостатков данных материалов является высокая температура формирования покрытий на их основе (180°C и выше) и, следовательно, повышенная

Секция 2

энергоёмкость производства. В связи с этим модификация водоразбавляемых лакокрасочных материалов с целью снижения температуры отверждения покрытий является актуальной задачей. Объектом для исследований была выбрана грунтовка ВКФ-093 для анодного электроосаждения, представляющая собой суспензию пигментов в водоразбавляемом лаке ВА-133. В качестве модификаторов были опробованы ацетат и резинат кобальта. Наличие в их составе иона поливалентного металла позволило предположить возможность снижения температуры структурирования полимерных пленок за счет ускорения процесса окислительной полимеризации. При введении ацетата кобальта композиция неустойчивая и неработоспособная, при электроосаждении которой получают покрытия низкого качества с многочисленными дефектами. Количество вводимого резината кобальта составило $(3...9) \times 10^{-4}$ г/дл. Оптимальная концентрация кобальта в композиции не превышает значения 3×10^{-4} г/дл, при этом агрегативная и седиментационная устойчивость водной композиции не нарушена. В ходе исследований была проведена оптимизация процесса окрашивания полученных композиций на стальную поверхность. Качественный вид покрытий наблюдался при времени осаждения 60 с и напряжении 90 В. Все последующие испытания проводились с образцами, окрашенными при указанном режиме. Сравнительная оценка кинетики процесса отверждения покрытий представлена в таблице.

Таблица. Кинетика процесса отверждения покрытий

Композиция ВКФ-093	Режим формирования покрытия					
	180 °С			160 °С		
	10 мин.	15 мин.	30 мин.	10 мин.	15 мин.	30 мин.
	Содержание гель-фракции в покрытии G, %					
Без модификатора	69,3	71,4	71,5	60,6	67,9	68,5
Резинат кобальта $C_{Co(II)} = 3 \cdot 10^{-4}$ г/дл	76,6	77,1	83,6	66,7	71,0	76,9

Исследования показывают возможность использования резината кобальта в качестве катализирующего агента в водных композициях для электроосаждения. Оценка физико-механических и противокоррозионных свойств электроосажденных покрытий – прочность пленки на удар, на изгиб, твердость, адгезию и на водостойкость – проводилась по стандартным методикам, принятым в лакокрасочной технологии. Как показали результаты исследований снижение температуры отверждения модифицированных покрытий до 160 °С против стандартных 180 °С не ухудшает физико-механические и противокоррозионные свойства покрытий.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, соглашение № 14-23-00204.

ГИДРОТЕРМАЛЬНЫЙ СИНТЕЗ, ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И АДсорбЦИОННЫЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОРОШКОВ НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ АЛЮМИНИЯ И ЖЕЛЕЗА

Михайлов В.И.¹, Масленникова Т.П.², Кривошапкин П.В.³.

¹Институт химии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар, Россия

²Институт химии силикатов РАН, Санкт-Петербург, Россия

³Университет ИТМО, Санкт-Петербург, Россия

system14@rambler.ru

На сегодняшний день одной из наиболее актуальных глобальных задач является извлечение вредных веществ из сточных вод. Одними из наиболее распространенных загрязнителей природных вод являются соединения шестивалентного хрома Cr(VI), проявляющие выраженный канцерогенный эффект, а также органические красители, используемые в химической, текстильной и бумажной промышленности. Так, присутствие в сточных водах стабильного и практически не поддающегося биохимическому разложению метилового оранжевого (МО) приводит к снижению уровня фотосинтеза. Кроме того, МО может вызывать аллергию и гиперчувствительность.

Известны различные технологии очистки сточных вод, но одной из самых перспективных является адсорбция, так как она характеризуется невысокой стоимостью, простотой и высокой эффективностью. Адсорбент, применяемый для очистки, также должен быть недорогим, стабильным и эффективным. В данной работе гидротермальным методом получены композиционные порошки на основе оксидов (оксигидроксидов) алюминия и железа (III) с использованием в качестве прекурсоров водных растворов солей (хлоридов, нитратов, сульфатов) соответствующих металлов в присутствии карбамида, а также золь гидроксидов алюминия и железа (III).

Секция 2

Проведено исследование адсорбционных характеристик синтезированных образцов по отношению к Cr(VI) и MO. Отмечено, что в условиях эксперимента частицы адсорбентов имеют положительный электрокинетический потенциал, что позволило им эффективно и в течение короткого промежутка времени адсорбировать противоположно заряженные анионные формы Cr(VI) (например, HCrO_4^-) и MO. Изотермы адсорбции Cr(VI) для всех образцов удовлетворительно описываются моделью Ленгмюра, что свидетельствует о монослойной адсорбции. С использованием модели Дубинина-Радушкевича проведена оценка средней свободной энергии адсорбции Cr(VI), значение которой не превышало 8 кДж/моль, что свидетельствует о физическом характере адсорбции. Экспериментальным путем подтверждена возможность десорбции Cr(VI) с поверхности оксидов при увеличении pH среды. Использование комбинированного золь-гель-гидротермального подхода позволило получить продукты, имеющие более высокую сорбционную емкость по сравнению с продуктами классического гидротермального синтеза из растворов солей. Отмечено также, что в большинстве случаев сорбционная емкость порошков, состоящих одновременно из алюмо- и железоксидных фаз, выше, чем только для алюмо- или железоксидных. Сравнение полученных в данной работе результатов с имеющимися в литературе аналогами показало, что полученные нами продукты обладают сопоставимой, а зачастую и более высокой сорбционной емкостью.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 16-33-00066 мол_а). Исследования выполнены с использованием оборудования ЦКП «Химия» Института химии Коми НЦ УрО РАН

ОРГАНО-НЕОРГАНИЧЕСКИЕ СОРБЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ В СФЕРЕ ОЧИСТКИ РАСТВОРОВ ТРИГЛИЦЕРИДОВ

Нагорнов Р.С., Разговоров П.Б., Строганова Ю.И., Кириллов В.С.

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

Неорганические сорбционные материалы широко применяются в промышленности, обеспечивая необходимую степень очистки водных и различных органических сред, в частности, растворов триглицеридов. За счет активации, в том числе с использованием органических кислот, на поверхности сорбентов образуются дополнительные центры; при этом эффективность их поглощающих свойств существенно повышается.

В настоящей работе изучали свойства органо-неорганических материалов на базе отмученной и просеянной розовой глины (ООО НПФ «МедикоМед», Москва), содержащей, на основании данных рентгенофазового анализа [1, 2], каолинит, монтмориллонит и розовый кварц. Материалы получали путем обработки 6%-м раствором щавелевой кислоты (ЩК, $K_{\text{дис}} = 5,6 \cdot 10^{-2}$), а также ЩК и карбонатом натрия (Т : Ж = 1 : 10). Состояние поверхности таких материалов изучали с применением сканирующего электронного микроскопа (VEGA 3 SBH, с приставкой для элементного анализа и распылительной установкой для нанесения углеродного покрытия*). Выявлено, что исходный

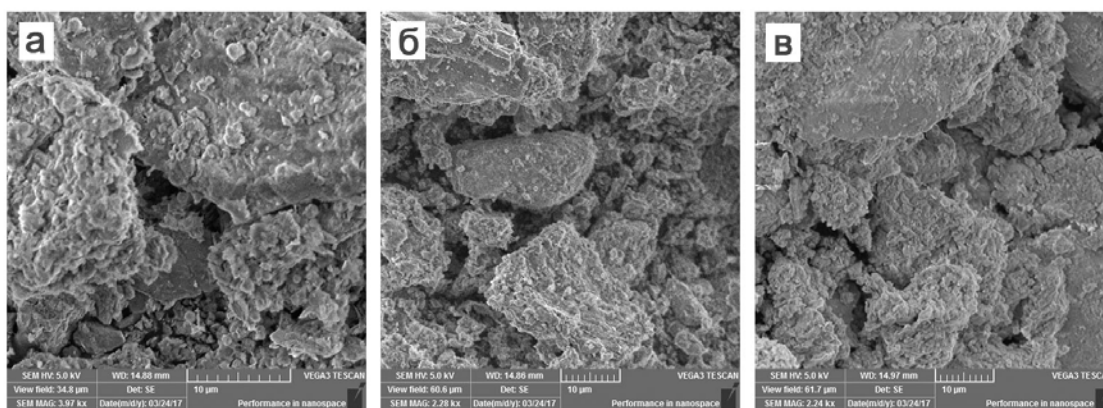


Рисунок 1. Электронные микроснимки поверхности порошка розовой глины (а), подвергнутого кислотной активации щавелевой кислотой (б) и кислотно-щелочной активации (в, щавелевая кислота + карбонат натрия), разрешение 10 мкм

материал содержит, в основном, мезопоры размером 3–8 нм; обработка его поверхности (рис. 1 а) раствором ЩК приводит к повышению общей пористости (рис. 1 б), тогда как активация по схеме «раствор ЩК + карбонат натрия» обеспечивает образование и дополнительных пор меньшего размера (рис. 1 в).

Секция 2

Выявлено, что сорбционные свойства органо-неорганических материалов, получаемых в результате кислотно-щелочной обработки, существенно повышаются в отношении примесных свободных жирных кислот, перекисных соединений и отдельных красящих компонентов, содержащихся в растворах триглицеридов – природных маслах.

1. П.Б. Разговоров, Р.С. Нагорнов, М.П. Разговорова, О.В. Гречин. *Изв. вузов. Сер.: Химия и хим. технология*, 2015, **58**, 10, 58-63.
2. П.Б. Разговоров, Р.С. Нагорнов, Ю.Н. Гришина, А.Д. Силантьева. *Изв. вузов. Сер.: Химия и хим. технология*, 2016, **59**, 5, 59-64.

Результаты экспериментальных исследований получены при содействии Центра коллективного пользования научным оборудованием ФГБОУ ВО «ИГХТУ».

МОДИФИКАЦИЯ ВОДНОГО КОМПОЗИТА МОЛ-110 АЦЕТАТОМ КОБАЛЬТА

Баранов А.П., Беспалова Г.Н.

*Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия
baranovandrew95@mail.ru*

Исследована возможность использования ацетата кобальта в качестве катализирующего агента при отверждении покрытий, полученных из водных композиций для катодного электроосаждения [1]. Сравнительные результаты определения величины гель-фракции покрытий, отверждённых при температурах 120 и 100 °С представлены в табл. 1.

Таблица 1. Влияние ацетата кобальта на процесс отверждения электроосаждённых покрытий

Режимы отверждения		Содержание G-фракции (%) в покрытиях на основе:	
Температура, °С	Время, мин	МОЛ-110	МОЛ-110 + $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
120	30	79,9	100
100	30	0	72,4

Сравнительная оценка величины G-фракции покрытий, полученных из модифицированных и немодифицированных композиций показывает, что введение модификатора существенно влияет на процесс отверждения покрытий. Не модифицированные покрытия не способны отверждаться при температуре 100°С (G-фракция равна нулю) при введении модификатора при той же температуре отверждения величина G-фракции больше 70%. Результаты представлены на рис. 1.

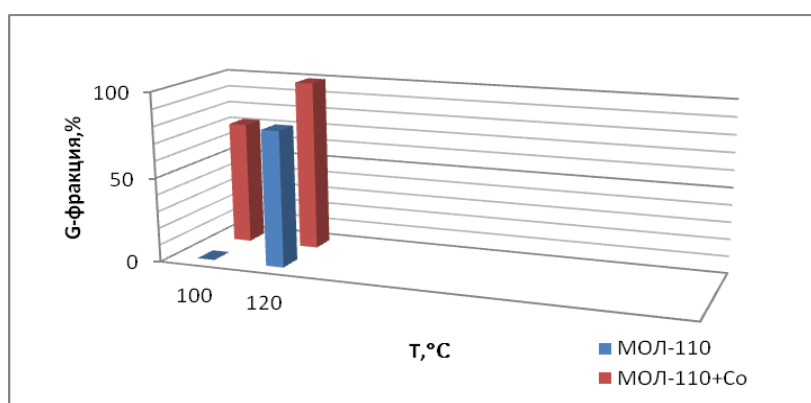


Рис. 1. Диаграмма зависимости G-фракции покрытий от температуры отверждения (время отверждения 30 мин) водной композиции МОЛ-110 и модифицированной кобальтом.

Результаты исследования показывают перспективность использования ацетата кобальта в качестве модификатора водоразбавляемых композиций и полученных из них полимерных покрытий.

Г.Н. Беспалова, А.Н.Ларин, Т.А. Агеева, А.К. Морохина, К.Е. Моисеева, О.И. Койфман. Модификация водных полимерных композиций для электроосаждения металлопорфиринами. *Химия и технология органических веществ. Тонкие химические технологии*. **11**, №3, 2016.79-85.

**ИЗУЧЕНИЕ АНТИМИКРОБНЫХ СВОЙСТВ ПОЛИЭФИРНЫХ ТКАНЕЙ
ПРИ МОДИФИЦИРОВАНИИ НАНОРАЗМЕРНЫМ ДИОКСИДОМ ТИТАНА**

Ерзунов К.А.¹, Кумеева Т.Ю.², Пророкова Н.П.²

¹Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия
²Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук, Иваново, Россия
erzunovk@mail.ru

Для материалов, эксплуатируемых в закрытых помещениях, достаточно привлекательным является придание свойств самоочищения по фотокаталитическому механизму. Такие свойства могут придать материалу наночастицы TiO₂. Важным дополнительным аргументом в пользу его использования является способность наночастиц TiO₂ не только обеспечивать деструкцию органических загрязнений, но и эффективно ингибировать жизнедеятельность патогенных бактерий при облучении светом видимого и УФ-диапазонов [1,2]. Хотя представления о процессе воздействия наночастиц TiO₂ на *грам*-положительные и *грам*-отрицательные бактерии до сих пор не являются полными и детальными, можно считать доказанным, что ингибирование бактерий осуществляется по фотокаталитическому механизму. Его основой является дезактивация бактерий под действием различных радикалов, которые образуются в присутствии полупроводникового фотокатализатора при участии как фотоэлектронов из зоны проводимости, так и фотодырок из валентной зоны. Таким образом, материалы с покрытием на основе наноразмерного TiO₂ могут обеспечить деструкцию попадающих на него окрашенных и вызывающих неприятные запахи органических загрязнений, а также инактивацию адсорбированных покрытием микроорганизмов.

Целью настоящей работы являлась оценка возможности придания модифицированной полиэфирной (ПЭФ) ткани способности подавлять жизнедеятельность болезнетворных бактерий при использовании наноразмерных частиц TiO₂, допированных железом и серебром.

Оценку влияния модифицированного волокнистого материала на жизнедеятельность патогенных микроорганизмов проводили с использованием типичных тестовых культур: *Staphylococcus aureus* - золотистый стафилококк, *Escherichia coli* - кишечная палочка, *Candida albicans* - дрожжеподобные микроскопические грибы. Применяли два метода, используемых для оценки эффективности антимикробной отделки текстильных материалов - «счетный» тест и тест основан на определении зоны задержки роста микроорганизмов вокруг образца.

Анализ свойств ПЭФ ткани, модифицированной малым количеством наноразмерных частиц TiO₂, показывает, что такая ткань не обладает способностью подавлять жизнедеятельность болезнетворных бактерий. При замене модификатора на TiO₂, допированный металлами ткань, приобретает способность инактивировать *грам*-отрицательные бактерии. Лучшие биоцидные свойства проявляет ПЭФ ткань, модифицированная наночастицами TiO₂, допированными серебром, которая, как показали исследования, обладает наиболее высокой фотохимической активностью.

1. P. Fernandez, J. Blanco, C. Sichel, S. Malato Water disinfection by solar photocatalysis using compound parabolic collectors // *Catal. Today*. 2005. **102**. № 3-4. 345-352.
2. J.M.C. Robertson, P.K.J. Robertson, L.A. Lawton A comparison of the effectiveness of TiO₂ photocatalysis and UVA photolysis for destruction of three pathogenic microorganisms // *J. Photohem. Photobiol. A: Chem*. 2005. **175**. № 1. 51-56.

**СТРУКТУРНЫЕ, ТЕКСТУРНЫЕ И АДСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА TiO₂-ПИЛЛАРНОГО
МОНТМОРИЛЛОНИТА**

Беликов Д.В.¹, Овчинников Н.Л.¹, Карасев Н.С.¹, Кочкина Н.Е.,² Бутман М.Ф.¹

¹Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия
²Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия
dima.belikov.37@yandex.ru

В последнее время интенсивно развиваются исследования по созданию новых полифункциональных материалов на основе различных слоистых алюмосиликатов и в, частности, монтмориллонита (ММ). Одной из наиболее многообещающих его модификаций является пилларный (или столбчатый) ММ, который получают интеркаляцией полигидроксикомплексов различных металлов в его межплоскостное пространство с последующей термической активацией, приводящей к образованию кластероподобных образований из оксидов металлов – пилларов, сшивающих раздвинутые силикатные слои. Особый интерес как потенциальные сорбенты и фотокатализаторы представляют столбчатые материалы,

Секция 2

содержащие в межслоевом пространстве наноразмерные частицы TiO_2 . Известно, что у полученных традиционным способом синтеза – гидролизом TiCl_4 столбчатых материалах TiO_2 -pillары обычно аморфны или очень плохо закристаллизованы. С целью повышения степени кристалличности TiO_2 -pillаров и улучшения текстурных характеристик некоторые исследователи при pillарировании ММ используют различные методы физического воздействия.

Целью настоящей работы является изучение влияния гидротермальной обработки, а также температуры прокаливания на структурные, текстурные и адсорбционные свойства TiO_2 -pillарного ММ. Обогащенный ионами натрия ММ, выделенный из природного Даш-Салахлинского бентонита был использован как исходный материал. Интеркалирующие растворы готовили гидролизом TiCl_4 в HCl . Ti-интеркалированный ММ был получен ионным обменом поликатионов титана $[(\text{TiO})_8(\text{OH})_{12}]^{4+}$ с использованием гидротермальной активации (изотермическая выдержка при 115°C в течение 5 часов глинистой суспензии и раствора поликатионов титана) на стадии интеркаляции. TiO_2 -pillарный ММ получали прокалкой Ti-интеркалированного ММ при $300 - 800^\circ\text{C}$. Методами рентгенофазового анализа, ДСК/ТГ, ИК-спектроскопии и низкотемпературной адсорбции/десорбции азота охарактеризованы структурные и текстурные свойства TiO_2 -pillарного ММ. Адсорбционные свойства pillарных материалов были оценены по адсорбции водорастворимого красителя метиленового голубого. Полученные TiO_2 -pillарные материалы, обладали микро- и мезопористой структурой и характеризовались высокими базальным расстоянием d_{001} (~ 4.0 нм), площадью удельной поверхности (до $258 \text{ м}^2/\text{г}$) и суммарным объемом пор (около $0.2 \text{ см}^3/\text{г}$). Установлено, что варьирование температуры прокалки приводит к существенному изменению структурных и текстурных характеристик pillарных материалов. Применение гидротермального воздействия позволило получить TiO_2 -pillарный ММ с более высокой степенью кристалличности pillаров и пористостью по сравнению с образцами, приготовленными традиционным способом гидролиза TiCl_4 . Показано, что эффективность адсорбции красителя для pillарных материалов определяется как зарядовым состоянием (ζ -потенциалом) тактоидов в суспензиях, так и текстурными свойствами адсорбентов.

Работа поддержана грантом РФФИ 16-03-01016 а. Исследование проведено с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ФГБОУ ВО «ИГХТУ»

МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ ЭМИССИИ ИОНОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ Al_{30} -ПИЛЛАРНОГО МОНТМОРИЛЛОНИТА

Карасёв Н.С., Моталов В.Б., Бутман М.Ф., Овчинников Н.Л.

Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

kns92@lenta.ru

Pillarные алюмосиликаты – 2D-наноматериалы, обладающие уникальными текстурными и структурными свойствами, которые позволяют использовать их в качестве катализаторов и фотокатализаторов, сорбентов, молекулярных сит, электрохимических и оптических устройств. Наиболее хорошо процесс создания pillarной структуры изучен для алюминия, продуктами гидролиза которого являются, в частности, ионы $[\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{7+}$ (так называемые ионы Кеггина). Методом гидротермального синтеза в реакторе под давлением можно получить высшие гидролитические формы поликатионов алюминия – «гигантские» ионы $[\text{Al}_{30}\text{O}_8(\text{OH})_{56}(\text{H}_2\text{O})_{24}]^{18+}$ - аддукты ионов Кеггина и гидроксида алюминия. В качестве исходной матрицы, как правило, используется природный монтмориллонит (ММ), выделяемый из бентонитовых глин, силикатные слои, которого заряжены отрицательно, а положительные зарядокompенсирующие ионы (противоионы) могут перемещаться в 2D-межслоевом пространстве.

В данной работе методом масс-спектрометрии в интервале температур $770 - 930 \text{ K}$ изучена термическая эмиссия ионов щелочных металлов с поверхности Al_{30} -pillarного монтмориллонита в сравнении с его исходной природной формой. Измерения выполнены на секторном магнитном масс-спектрометре с ординарной фокусировкой МИ-1201 (угол 90° , радиус кривизны 200 мм) с системой регистрации ионных токов на основе вторично-электронного умножителя R595 (Hamamatsu) и пикоамперметра 6485 (Keithley). Для природного монтмориллонита (выделен из бентонита Даш-Салахлинского месторождения) плотности эмиссионных токов (j) убывают в масс-спектре в следующей последовательности ($T=805 \text{ K}$, $\text{A}/\text{см}^2$): K^+ ($4.55 \cdot 10^{-14}$), Cs^+ ($9.72 \cdot 10^{-15}$), Rb^+ ($1.13 \cdot 10^{-15}$), Na^+ ($1.75 \cdot 10^{-16}$), Li^+ ($3.37 \cdot 10^{-17}$). Для Al_{30} -pillarного монтмориллонита термоионная эмиссия претерпевает температурно-временные изменения. В области низких температур исследованного интервала ($770 - 805$) величина j существенно возрастает для всех ионов по сравнению с природным монтмориллонитом ($T=805 \text{ K}$, $\text{A}/\text{см}^2$): Cs^+ ($6.47 \cdot 10^{-13}$), K^+ ($9.44 \cdot 10^{-14}$), Na^+ ($3.34 \cdot 10^{-15}$), Rb^+ ($1.77 \cdot 10^{-15}$), Li^+ ($4.59 \cdot 10^{-16}$). В области температур $805-832 \text{ K}$ наблюдается обратимая аномалия: с увеличением температуры величина j

Секция 2

щелочных ионов скачкообразно падает. Этот эффект нарастает с увеличением ионного радиуса M^+ . После длительного прогрева данная аномалия исчезает и зависимость $\ln j - 1/T$ приобретает классический линейный вид. При этом величины j для ионов с малым радиусом увеличиваются, а с большим - уменьшаются по сравнению с исходным ММ ($T=805$ К, A/cm^2): Li^+ ($4.47 \cdot 10^{-16}$), Na^+ ($2.97 \cdot 10^{-16}$), K^+ ($3.98 \cdot 10^{-17}$), Cs^+ ($1.80 \cdot 10^{-17}$), Rb^+ (ниже предела чувствительности). Результаты интерпретированы с точки зрения зависимости эффективности термоионной эмиссии от фазовых превращений пилларов, структура поверхности которых в межслоевом пространстве монтмориллонита определяет скорость миграции щелочных ионов к эмитирующей поверхности модифицированного минерала.

Авторы благодарят РФФИ за финансовую поддержку исследований (грант № 16-03-01016).

ШПИНЕЛЕОБРАЗУЮЩАЯ СВЯЗКА: СИНТЕЗ И ПРИМЕНЕНИЕ

Савичева А.Д., Филатова Н.В., Косенко Н.Ф.

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

Шпинели используют в различных областях промышленности. Например, часто печи футеруют шпинельными огнеупорами; компоненты шпинелей содержатся в термоядерных реакторах; нередко встречается в качестве изолирующего материала в электронной промышленности. Разнообразие областей применения обусловлено многочисленными замещениями в составе шпинелей с общей формулой AB_2O_4 , где А – Mg^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} ; В – Al^{3+} , Mn^{3+} , Fe^{3+} , V^{3+} , Cr^{3+} , Ti^{4+} . Наибольший интерес среди них представляет алюмомагнезиальная шпинель благодаря высокой температуре плавления ($2135^\circ C$), твердости, прочности и химической стойкости, сохраняющимся при высокой температуре.

До настоящего времени основным методом получения шпинелей остается твердофазный синтез, несмотря на то, что лежащая в его основе реакция взаимодействия оксидов протекает с достаточной скоростью и хорошим выходом лишь при очень высоких температурах ($1415-1700^\circ C$). В связи с этим внимание исследователей сосредоточено на понижении температуры синтеза шпинелей.

Большой научный и практический интерес представляет не только сама шпинель, но и шпинелесодержащие композиты. При этом соединение можно вводить как в состав наполнителя/заполнителя, так и в матрицу. К сожалению, последние до настоящего времени практически не изучены. В связи с этим была поставлена цель работы: разработать методику получения шпинелеобразующей связки и исследовать возможность получения композиционных материалов на ее составе.

Готовили связки двух типов. Первую связку, которая представляла собой гомогенный раствор, готовили простым смешением растворов солей алюминия и магния в соотношении, соответствующем стехиометрии шпинели.

Вторая связка являлась микрогетерогенной суспензией; была получена смешением растворов солей алюминия и магния (хлоридов, нитратов) и осаждением раствором аммиака до образования устойчивой суспензии (рН 8-10).

Для синтеза шпинели полученные связки сушили при температуре $60^\circ C$, а затем тонкодисперсные осадки прокаливали при $1000^\circ C$. На основании полученных дифрактограмм установили, что продуктом обжига является в основном шпинель (около 90 %) с небольшой примесью оксида алюминия. Лучше закристаллизован шпинельный продукт, полученный из нитратной связки.

Материалы, содержащие шпинель, имеют практическое значение в технологии керамики и огнеупоров, поскольку характеризуются высокой огнеупорностью, устойчивостью и прочностью. На основе синтезированных связок и наполнителей глиноземистого (глинозем Г00) и магнезиального (периклаз) синтезированы композиционные материалы, которые после обжига при $1400^\circ C$ имеют прочность 60-70 МПа. Таким образом, шпинелеобразующая связка является перспективной для синтеза композиционных материалов.

ФОРМИРОВАНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В ТРОЙНЫХ СИСТЕМАХ, СОДЕРЖАЩИХ ХЛОРИД НИКЕЛЯ (II) И СМЕШАННЫЙ ОРГАНИЧЕСКИЙ РАСТВОРИТЕЛЬ

Субботин А.А., Богачев Н.А., Скрипкин М.Ю.

*Санкт-Петербургский государственный университет, институт химии,
кафедра общей и неорганической химии
subbotinaa-1204@yandex.ru*

Экспериментальное изучение многокомпонентных растворов солей переходных элементов имеет большое значение для химии растворов, что вызвано отсутствием единой описательной модели, подходящей как для описания процессов, происходящих в таких системах, так и для прогнозирования

строения сольватов, кристаллизующихся в таких системах. Так, например, влияние состава смеси растворителей с очень схожими физико-химическими свойствами на состав и структуру кристаллизующихся из насыщенных трехкомпонентных растворов соединений может быть выявлено только путем непосредственного эксперимента, что в свою очередь помогает лучше понять способы направленного синтеза соединений с заданными свойствами из подобных других систем.

В данной работе проведено исследование влияния состава смешанного кислород-донорного растворителя на строение твердых фаз в тройных системах $\text{NiCl}_2\text{-Solv(1)-Solv(2)}$ ($\text{Solv(1), Solv(2) = DMCO, DMA, DMF, 1,4-диоксан}$). Индивидуальные и смешанно-лигандные сольваты, получаемые из таких систем, могут найти применение как обладающие высокой растворимостью прекурсоры для синтеза металл-органических каркасных структур (MOF) и позволяющие в широких пределах варьировать топологию этих структур, привлекающих большой исследовательский интерес за счет сорбционных и каталитических свойств. Для указанных систем получены диаграммы равновесия раствор – твердая фаза, определены области кристаллизации сольватов разного состава, методом рентгеноструктурного анализа определены структуры кристаллических соединений. Результаты обсуждены с точки зрения теории жестких и мягких кислот и оснований.

Работа выполнена при содействии ресурсных центров «Образовательный ресурсный центр по направлению химия» и «Рентгенодифракционные методы исследования» Научного парка СПбГУ.

ПОЛУЧЕНИЕ МОДИФИЦИРОВАННОГО МАТЕРИАЛА ДЛЯ ОЧИСТКИ МАСЛОСОДЕРЖАЩИХ СРЕД

Строганова Ю.И., Нагорнов Р.С., Разговоров П.Б., Кириллов В.С

*Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия
stroganova-y@bk.ru*

Алюмосиликатные материалы относятся к эффективным и недорогим сорбентам. Благодаря наличию в составе слоистых силикатов – таких, как монтмориллонит, обладающих расширяющейся кристаллической решеткой и позволяющих проводить модифицирование крупными органическими молекулами, расширяется область применения порошковой голубой глины (ООО НПФ «Медикомед, Москва» [1]. В данной работе с помощью инфракрасной (ИК) спектроскопии изучены свойства модифицированных материалов [2, 3], получаемых из указанной голубой глины в результате обработки 6%-м раствором щавелевой кислоты. Методика получения модифицированного материала предусматривает равномерное распределение на его поверхности раствора органической кислоты (в массовом отношении 1:1), взятой в указанной концентрации и выдержку в сушильном шкафу при температуре 100–120°C до постоянной массы. Дрейф температуры в шкафу поддерживали на уровне $\pm 2^\circ\text{C}$. ИК спектры снимали на приборе Avatar 360 FT-IR ESP в диапазоне волновых чисел 4000–400 cm^{-1} . Анализ ИК спектра модифицированного материала (рис. 1, кривая 2) обнаруживает, по сравнению с исходным образцом (рис. 1, кривая 1), новую полосу поглощения в области 1740 cm^{-1} , подтверждающую наличие на поверхности твердой фазы «привитых»

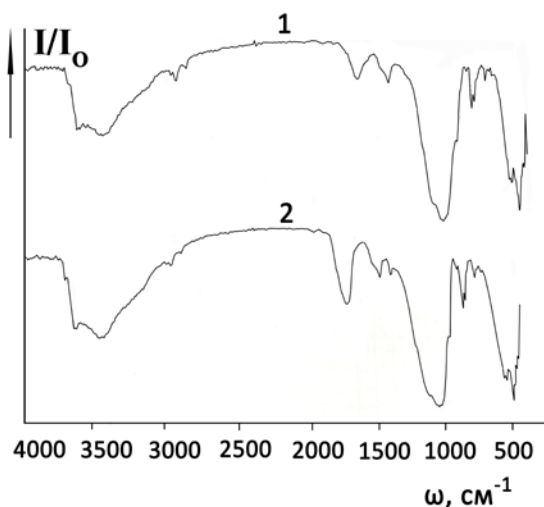


Рис. 1. Инфракрасные спектры, снятые для образцов природной голубой глины (1) и модифицированной 6%-м раствором ЩК (2)

СООН-групп кислоты, что должно отражаться на сорбционных свойствах. Применение такого материала в сфере очистки неводных сред (подсолнечное, льняное и оливковое масла) указывает на повышение его поглотительной способности в отношении примесных соединений тяжелых металлов и других ингредиентов щелочного характера.

1. В.Ю. Прокофьев, П.Б. Разговоров, О.Н. Захаров, А.П. Ильин. *Изв. вузов. Сер.: химия и хим. технология*, 2008, **51**, 7, 65-69.
2. Т.З. Лыгина, О.А. Михайлова, А.И. Хацринов, Т.П. Конохова. *Технологии химической активации неорганических природных минеральных сорбентов: монография*. Казань: Казан. гос. технол. ун-т, 2009, 120 с.
3. Т.З. Лыгина, О.А. Михайлова. *Физико-химические и адсорбционные методы исследования неорганических природных минеральных сорбентов: учеб. пособие*. Казань: Казан. гос. технол. ун-т, 2009, 80 с.

АЛКОКСОАЦЕТИЛАЦЕТОНАТЫ МЕТАЛЛОВ КАК ПЕРСПЕКТИВНЫЕ КОМПОНЕНТЫ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ЧЕРНИЛ ДЛЯ ПЕЧАТНОЙ ЭЛЕКТРОНИКИ

Симоненко Н.П.^{1,3}, Дивицкая Д.А.², Власов И.С.³, Мокрушин А.С.¹, Волков И.А.³, Симоненко Е.П.^{1,3}, Thomas Maeder⁴, Севастьянов В.Г.¹, Кузнецов Н.Т.¹

¹Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, Москва,

²Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, Москва, Россия

³Московский физико-технический институт (государственный университет), Долгопрудный, Россия

⁴Ecole Polytechnique Federale de Lausanne, Lausanne, Switzerland

n_simonenko@mail.ru

Как известно развитие микроэлектроники сегодня во многом встречается с ограничениями, связанными с отсутствием современных материалов, удовлетворяющих эксплуатационным требованиям, а также технологий их получения. В частности, при создании газовых сенсоров, оптических приборов, суперконденсаторов и устройств хранения памяти с целью повышения их эффективности в качестве функциональных компонентов всё чаще требуются тонкоплёночные структуры на основе оксидов металлов. При этом одним из наиболее универсальных подходов к получению подобных тонких плёнок различного назначения является золь-гель технология, основанная на применении в качестве прекурсоров гидролитически активных органометаллических соединений [1,2], растворы которых являются удобными в качестве функциональных чернил для формирования тонкоплёночных структур высокого разрешения и сложной геометрии методами печатной электроники. Таким образом, целью данной работы являлось изучение процесса синтеза алкоксоацетилацетонатов различных металлов и определение применимости их растворов в качестве функциональных чернил при создании тонкоплёночных структур на основе оксидов металлов. Синтез гетеролигандных комплексов церия, циркония и марганца проводился путём частичного деструктивного замещения хелатных лигандов на алкоксильные фрагменты при контролируемой термической обработке спиртовых растворов ацетилацетонатов металлов. Данный процесс контролировался спектральными методами. Полученный раствор далее применялся в качестве функциональных чернил при формировании тонкоплёночных структур методом микроплоттерной печати высокого разрешения. Морфология полученных материалов была изучена с помощью оптической и электронной микроскопии. Кроме того, для тонких оксидных плёнок, полученных с использованием растворов указанных прекурсоров, были исследованы газочувствительные характеристики.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Министерства Образования и Науки Российской Федерации (Соглашение № 14.584.21.0020, уникальный идентификатор RFMEFI58416X0020) и проектов РФФИ (№15-03-07568 и № 15-29-01213).

1. N. P.Simonenko, E. P.Simonenko, V. G.Sevastyanov, N. T.Kuznetsov *Russ. J. Inorg. Chem*, 2015, **60**, 795-803.

2. N. P.Simonenko, E. P.Simonenko, V. G.Sevastyanov, N. T.Kuznetsov *Russ. J. Inorg. Chem*, 2016, **61**, 667-673.

ПОЛУЧЕНИЕ И МИКРОТВЕРДОСТЬ ГАЛЛИЙСОДЕРЖАЩИХ КОМПОЗИЦИОННЫХ ДИФфуЗИОННО-ТВЕРДЕЮЩИХ ПРИПОЕВ

Шевырев Н.А., Скачков В.М.

Институт химии твердого тела Российской академии наук, Екатеринбург, Россия

rebel1397@rambler.ru

Проблема создания неразъемных соединений одинаковых и разных по природе материалов является актуальной на данный момент. Интерес к этой теме поддерживается во многом благодаря предъявлению новых требований по условиям эксплуатации получаемых материалов. Одним из перспективных типов пайки является диффузионно-твердеющие припои (ДТП). Их особенность заключается в использовании многокомпонентных легкоплавких сплавов и порошков различных металлов, в результате изотермической выдержки (как правило комнатная температура) которых образуются фазы с значительно более высокими температурами распая. Для улучшения свойств таких материалов используют твердые порошкообразные наполнители, что приводит к получению так называемых композиционных диффузионно-твердеющих припоев (КДТП).

Например, использование, галлий содержащих, КДТП позволяет соединять не только металлические материалы, но и стекло, керамику, ситаллы, кварц, как между собой, так и с металлами.

Материалы такого типа, полученные низкотемпературной обработкой, в зависимости от состава обладают высокими механическими свойствами и регулируемыми коэффициентами термического

Секция 2

расширения, устойчивы к вибрационным нагрузкам, могут использоваться в широком температурном диапазоне и имеют низкую токсичность.

Таким образом, целями данной работы стали: получение образцов КДТП, содержащих галлий, и исследование их микротвердости.

Были получены образцы КДТП смешиванием эвтектического сплава Ga-In-Sn, медно-оловянного порошка (1:1) и различных наполнителей в виде твердого металлического порошка с последующей выдержкой при температуре 150°C в течение суток.

ГИДРОЛИЗ СУЛЬФАТА ИТТРИЯ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОСТРУКТУРИРОВАННОГО Y_2O_3 .

Трунова В.В., Буланова А.В., Авдин В.В.

*Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск, Россия
valeriya74ru@mail.ru*

В основе многих современных материалов – оптической керамики, люминофоров, катализаторов – применяются оксиды иттрия и других РЗЭ [1-2]. Для повышения эксплуатационных характеристик необходимо применение оксидов высокой чистоты с определённой структурой. Известно, что кристаллический наноструктурированный оксид иттрия формируется при гидролизе его солей с последующей термической обработкой получаемых оксигидроксидов. Существенное влияние на свойства получаемого оксида иттрия оказывают условия синтеза и применяемые прекурсоры [3-4]. В основном исследованы нитраты и хлориды иттрия. В данной работе исследованы продукты гидролиза сульфата иттрия, полученные золь-гель методом.

В качестве гидролитического агента применён водный раствор гидроксида натрия. рН синтеза составил 8, 9 и 10, время введения гидролитического агента – 1 час. Продукты гидролиза отмывали дистиллированной водой до отрицательной реакции на сульфат-ионы и сушили при 70°C под вакуумом (8 мм рт. ст.) до постоянной массы. Отжиг образцов проводился в муфельной печи при 1250°C в течении 1 часа, скорость нагрева составляла 2К/мин. Термоаналитические кривые (ТГ-ДСК) записывали на приборе Netzsch 449F1, оснащённом масс-спектрометрической приставкой газообразных продуктов термолитиза Aeolos QMS 403C. СЭМ-изображения получены на микроскопе Jeol JSM-7001F, РФА анализ выполнили на дифрактометре Rigaku Ultima IV в $CuK\alpha$ -излучении.

ТГ-ДСК-МС анализ показал, что образцы окклюдировать во внутренних структурах значительное количество примесных ионов – сульфат-ионов прекурсора и карбонат-ионов, попавших в маточный раствор из атмосферы. Доля сульфат-ионов составляет до 20% массы образца. При рН синтеза выше и ниже рН точки нулевого заряда (т.н.з.) наблюдается экзоэффект, соответствующий образованию оксида иттрия с кубической кристаллической решеткой. Данное явление отсутствует у образцов, полученных при рН, близком к рН т.н.з., а также у описанных в литературных источниках продуктах гидролиза нитратов и хлоридов иттрия []

Электронная микроскопия показывает, что при рН синтеза 8 размер частиц составляет 50...80 нм, при рН 10 – около 100 нм, а при рН 9, который близок к рН т.н.з. – до 150 нм. Образцы, полученные при рН выше и ниже рН точки нулевого заряда имеют сетчатую морфологию, в отличие от образцов, рН синтеза которых близок к рН т.н.з. Для практического использования можно рекомендовать продукты гидролиза сульфата иттрия, полученные при рН 8, имеющие наиболее упорядоченную морфологию, сохраняющуюся после прокаливания.

1. S.C. Santos, *Ceramics International* (2016), <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.05.136i>.
2. Fumitaka Hayashi, Masashi Tanaka, Dongmei Lin, Masakazu Iwamoto, F. Hayashi et al. *Journal of Catalysis*, 2014, **316**, 112–120.
3. Hamdy M. Israaila, Gamal A.M. Hussein. *Powder Technology*, 1996, 87, 87-92.
4. Li Yongjiu, Lin Xiaoyun, Wang Yizheng, Luo Junming, Sun Weili. *Journal of rare earths*, 2006, **24**, 34-38

ТЕМПЛАТ – АССИСТИРУЕМЫЙ ЗОЛЬ – ГЕЛЬ СИНТЕЗ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ МЕЗОПОРИСТЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ

Ямановская И.А.¹, Агафонов А.В.^{1,2}

¹*Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия*

²*Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия
xttnism@mail.ru*

В последнее время большое внимание уделяется исследованию закономерностей взаимодействия синтетических полиэлектролитов (ПЭ) с поверхностно-активными веществами (ПАВ) и изучению

Секция 2

свойств образованных ими комплексов. Интерес к продуктам такого взаимодействия - комплексам ПАВ-ПЭ во многом обусловлен удобством их использования для моделирования процессов самосборки и самонастройки сложных полимер - коллоидных систем. Выбор темплата позволяет регулировать не только размер, но и морфологию пор, и как следствие позволяет использовать данные материалы в различных областях промышленности.

В данной работе авторами использовался золь-гель метод, который является эффективным способом формирования различных наноархитектур неорганических материалов, посредством темплатных и бестемплатных подходов.

Метод послойной супрамолекулярной самосборки материалов основан на постадийном проведении золь-гель синтеза в присутствии координационно-активного темплата, вводя на первой стадии соединения допирующих добавок в раствор и формирование первого каталитического слоя, а затем, последующее введение прекурсора основного каталитически активного материала.

Результаты рентгенофазового анализа в широком диапазоне показывают, что, после прокаливании образцов происходит переход от фазы бемита в кристаллическую фазу γ - Al_2O_3 . Исследования в малом диапазоне свидетельствуют о получении хорошо упорядоченных пористых материалов.

Методом низкотемпературной адсорбции/десорбции азота произведены измерения удельной площади поверхности по методу ВЕТ и распределения пор по размерам. В зависимости от введенного темплата профиль петли гистерезиса образцов меняется, соответственно при синтезировании полимер - коллоидных материалов структуры их также будут различны. Все образцы, приготовленные по темплатному механизму, обладали узким распределением пор по размерам и имели высокое значение площади поверхности.

Для идентификации присутствия соответствующих связей в образцах нами был выбран метод ИК спектроскопии.

Материалы на основе оксида алюминия применяются в различных областях науки и техники, обладают широким спектром практического применения, и в ряде случаев являются незаменимыми, поэтому научные исследования в этом направлении будут продолжены.

ФАРМАЦЕВТИЧЕСКИЕ СОКРИСТАЛЛЫ КАРБАМАЗЕПИНА

Дрозд К.В., Манин А.Н.

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

ksdrozd@yandex.ru

Карбамазепин – один из широко применяемых в клинической практике препарат для лечения эпилепсии, биполярного расстройства и невралгии тройничного нерва. Согласно биофармацевтической классификационной системе карбамазепин относится ко второму классу, т.е. это соединение, для которого характерно как низкая растворимость, так и проницаемость, а, следовательно, имеет низкую биодоступность. Кроме того, карбамазепин является крайне нестабильным соединением, которое при контакте с водой быстро переходит в гидратированную форму, чья растворимость еще ниже. Одним из способов решения проблемы низкой растворимости и стабильности соединения является сокристаллизация, за счет тонкого подбора второго компонента (коформера). В нашей работе в качестве коформера выступает 4-аминосалициловая кислота – ионизируемое соединения, чья растворимость в водной среде при рН 7,4 почти в 9 раз выше, чем у карбамазепина.

Для получения сокристалла карбамазепина с 4-аминосалициловой кислотой были использованы следующие методы: перемол с добавлением растворителя, сонификация и медленная кристаллизация из ряда растворителей. В результате кристаллизации были выращены монокристаллы, кристаллические структуры которых соответствуют сокристаллу со стехиометрическим соотношением компонентов 1:1 и две сольватированные формы с избытком карбамазепина (2:1).

Для всех форм были исследованы термофизические свойства с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии и термогравиметрического анализа. Для сокристаллов карбамазепина с 4-аминосалициловой кислотой (1:1) и структурно родственными коформерами (производные бензойной и салициловой кислот) были рассчитаны энергии кристаллических решеток, показав, что увеличение числа доноров и акцепторов водородной связи у коформера приводит к росту значения общей энергии кристаллической решетки, за исключением соединений с внутримолекулярной водородной связью. Исследована растворимость сокристалла карбамазепина с 4-аминолициловой кислотой (1:1) в водной среде при рН 7,4.

Секция 2

Согласно полученным данным было установлено, что сокристаллизация приводит к значительному замедлению перехода карбамазепина в гидратированную форму, и как следствие в 1,5 раза повышает его растворимость [1].

Работа выполнена при поддержке РФФ No16-53-150007. Благодарим «Верхневолжский региональный центр физико-химических исследований за помощь в проведении рентгеноструктурных и ТГ экспериментов.

K.V. Drozd, A.N. Manin, A.V. Churakov, G.L. Perlovich. *CrystEngComm*, **19**, 4273-4286.

ФАРМАЦЕВТИЧЕСКИЕ СОЛИ УМИФЕНОВИРА: КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Суров А.О.

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

aos@isc-ras.ru

Умифеновир – непатентованное название известного противовирусного лекарственного средства, выпускаемого под торговой маркой Арбидол (Рис.1). В данной работе получены и исследованы новые фармацевтические соли умифеновира с бензойной и салициловой кислотами. Для умифеновир салицилата также были обнаружены кристаллосольваты с ацетонитрилом и хлороформом. Для всех кристаллических форм были проведены рентгеноструктурные эксперименты с полной расшифровкой их кристаллических структур.

Методом функционала плотности получены конформационные профили вращения для наиболее подвижных торсионных углов молекулы умифеновира. Найдено, что экспериментальные конформации умифеновира в различных кристаллах соответствуют локальным минимумам конформационной энергии изолированной молекулы.

Процессы десольватации кристаллосольватов и плавления солей изучены методами термогравиметрии (ТГ) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Показано, что в структуре сольвата умифеновир салицилата с хлороформом молекулы растворителя значительно сильнее связаны с кристаллическим окружением, чем в сольвате умифеновир салицилата с ацетонитрилом. Также было

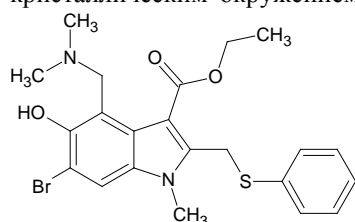


Рис. 1. Структурная формула молекулы умифеновира (арбидол).

обнаружено, что десольватация кристаллосольвата с хлороформом при нагревании приводит к образованию новой метастабильной кристаллической структуры, отличной от несольватированного арбидол салицилата.

Были определены растворимости бензоата/салицилата умифеновира и исходных компонентов в органических растворителях при различных температурах и рассчитаны стандартные термодинамические функции образования солей. Найдено, что для изучаемых солей арбидола изменение энергии Гиббса образования характеризуется отрицательными значениями, что указывает на термодинамическую предпочтительность солевой формы по сравнению с чистыми исходными компонентами.

Наибольший вклад в энергию Гиббса процесса вносит энтальпийная составляющая, которая показывает увеличение энергии кристаллической решетки соли за счет образования дополнительных межмолекулярных взаимодействий между компонентами в кристалле. Для солей были получены профили растворения в буферных растворах с физиологическими значениями pH (1.2 и 6.8). Установлено, что при растворении солей в среде с pH 1.2 концентрация умифеновира в растворе превышает растворимость коммерческой формы (арбидола гидрохлорид моногидрат) в 3 раза. В буферном растворе с pH 6.8 соли показывают незначительное улучшение растворимости вследствие их низкой стабильности.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда ((№ 14-33-00017).

ПОЛИМОРФИЗМ ТЕТРАКАИНА ГИДРОХЛОРИДА И ГОРИЗОНТЫ ФАРМАЦЕВТИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Яковлев Р.Ю.^{1,2}, Леонидов Н.Б.¹

¹Рязанский государственный медицинский университет им. акад. И.П. Павлова, Рязань, Россия

²ГЕОХИ РАН им. В.И. Вернадского, Москва, Россия

yarules@yandex.ru

«Полиморфизм – всеобщее свойства материи», – любил повторять слова В.И. Вернадского, значительно опередивший свое время талантливый ученый Николай Борисович Леонидов (1945-2016 гг.) [1].

Открытое им явление существования в растворе разных полиморфных модификаций до сих пор принимается не всеми исследователями. Он начал развиваться идеи и подходы полиморфизма биологически активных и лекарственных веществ (ЛВ) с конца 70-х годов. Работа началась со сравнения советских промышленно выпускаемых субстанций с зарубежными аналогами [2]. Обнаружилось различие в некоторых физико-химических свойствах (методы ИКС, КРС, ДСК и др.) и в биологической активности – терапевтический эффект зарубежных производителей был значительно лучше. Сегодня наблюдается аналогичная ситуация [3]. Если контроль полиморфных модификаций ЛВ давно входит в необходимый анализ качества ЛВ всех развитых стран, то в России общая фармакопейная статья (ОФС.1.1.0017.15) на полиморфизм была введена только в 2016 году [4]. В ней указано, что «конформационный (молекулярный) полиморфизм может оказывать влияние на сохранение разных свойств полиморфной модификации не только в твердом состоянии, но и в коллоидных растворах (термодинамически неравновесных, кинетически заторможенных)». Н.Б. Леонидовом предложено использовать явление полиморфизма не только как возникающую проблему дополнительного контроля за качеством субстанций ЛВ и их лекарственных форм, но и как возможность повышения их активности за счет улучшенного растворения новой кристаллической модификации (фармакокинетики) и, одновременно, измененной метастабильной конформации молекулы, которая может влиять на субстрат-рецепторное взаимодействие (фармакодинамика) в организме и терапевтический эффект, что открывает новые горизонты развития фармацевтической промышленности.

С применением криохимической технологии замораживания и медленного высушивания раствора тетракаина гидрохлорида была получена его метастабильная β -форма, получившая название Леокаин[®], которая оказалась в 3 раза активнее тетракаина [5]. С помощью рентгеновского источника синхротронного излучения 11-BM@APS/ANL, (Аргонн, США) и программ EXPO2009/NTREOR09 и FOX было показано существование в растворе леокаина тетрамера, удерживающегося межмолекулярными водородными связями [6]. Определена моноклинная кристаллическая решетка леокаина ($P2_1/c$, $Z = 4$).

1. *Разработка и регистрация лекарственных средств*, 2016, **4**, 303.
2. Н.Б. Леонидов, В.Н. Агафонов, В.П. Кобзарева. *Журн. общ. химии*, 1980, **50**, 166-172.
3. Н.Г. Селезнев, Н.Б. Леонидов. *Наука молодых - Eruditio Juvenium*, 2016, **4**, 89-93.
4. *Приказ Минздрава России* от 29.10.2015 № 771.
5. Н.Б. Леонидов, Н.Г. Селезнев, С.И. Успенская. *Росс. хим. ж.*, 1997, **XLI**, 53-60.
6. R.J. Papoular, V.N. Toby, J. Doebbler, N.B. Leonidov, M.-N. Petit, A.V. Dzyabchenko, J.-M. Cense, H. Allouchi, V. Agafonov. *9th Pharmaceutical Powder X-ray Diffraction Symposium*, Hilton Head Island, South Carolina, USA, 2010.

МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ТЕРМОДИНАМИКИ СУБЛИМАЦИИ 5,10,15,20-ТЕТРАФЕНИЛПОРФИРИНА

Радченко Я.А.¹, Моталов В.Б.¹, Дунаев А.М.¹, Кудин Л.С.¹, Сергеев Д.Н.², Миненков Ю.В.³,
Печникова Н.Л.¹, Койфман О.И.¹

¹Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

²Научно-исследовательский центр Юлих, Юлих, Германия

³Университет науки и технологии короля Абдуллы, Тувал, Саудовская Аравия

amdunaev@ro.ru

В настоящее время, несмотря на интенсивные исследования в области химии порфиринов надежные сведения об их термодинамических свойствах и строении в литературе немногочисленны. Так, например, в случае тетрафенилпорфирина (ТФП) – одного из основных прекурсоров порфиринового ряда, сведения об энтальпии сублимации, взятые из разных источников, отличаются более чем на 130 кДж/моль, что делает оценки каких-либо термодинамических свойств на базе этой величины весьма неопределенными.

Целью данной работы является изучение термодинамики сублимации ТФП методом высокотемпературной масс-спектрометрии с привлечением данных по дифференциально термическому анализу и результатов квантово-химических расчетов.

Термический анализ образцов выполнен на приборе термического анализа Netzsch STA 449 F3 Jupiter, в температурном интервале 50-300 °С со скоростью 15 К/мин в атмосфере гелия. В результате впервые получены температурные зависимости теплоемкости для конденсированной фазы, которые указывают на отсутствие в изученном интервале температур фазовых превращений ТФП и позволяют произвести расчет термодинамических функций кристаллического состояния.

Оптимизация геометрии молекулы ТФП в газообразном состоянии выполнена с использованием гибридного функционала GGA PBE0, реализованного на базе программного пакета Gaussian 09. Для всех

элементов использовался полноэлектронный набор базисов def2-tzvp. В результате расчетов получены молекулярные параметры ТФП, на основе которых в приближении «жесткий ротатор – гармонический осциллятор» рассчитаны термодинамические функции в состоянии идеального газа. Методом масс-спектрометрии Кнудсена проведено испарение ТФП в интервале температур 490-615 К. Установлено, что при ионизации электронами ($E = 40$ эВ) в масс-спектре доминирует молекулярный ион с $m/z = 614$. Примерно на порядок ниже второй по интенсивности пик с $m/z = 307$, соответствующий двухзарядному молекулярному иону. Энергии появления указанных ионов составили соответственно 8.2 ± 0.5 эВ и 20.8 ± 0.5 эВ. По наклонам температурных зависимостей ионных токов определена энтальпия сублимации ТФП $\Delta_s H^\circ(549 \text{ К}) = 195 \pm 5$ кДж/моль.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, соглашение №14-23-00204-П

ТЕРМОДИНАМИКА КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ ИОНОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ С НИКОТИНАТ-ИОНОМ В ВОДНО-ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДНЫХ РАСТВОРАХ

Куранова Н.Н., Гущина А.С., Граждан К.В., Чеснокова Н.А.

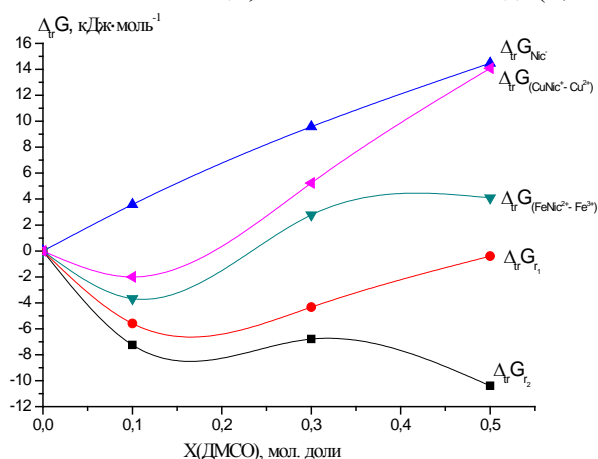
Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

oxf705@isuct.ru

В работе изучено влияние состава водно-диметилсульфоксидного растворителя на устойчивость никотинатных комплексов меди(II) (r1) и железа(III) (r2). Потенциометрическим методом при температуре 298,15 К и ионной силе среды 0,25 (NaClO₄) определены константы устойчивости комплексных частиц, на основании которых рассчитаны изменения энергии Гиббса исследуемых реакций. Полученные данные рассмотрены с позиции сольватационно-термодинамического подхода [1]. Метод основан на оценке вкладов сольватационных характеристик каждого участника процесса в изменение термодинамических параметров реакции при переходе от водного раствора к смешанным растворителям:

$$\Delta_{tr} G_{r1(r2)} = \Delta G_r^S - \Delta G_r^W = \Delta_{tr} G_{ML} - \Delta_{tr} G_M - \Delta_{tr} G_L$$

здесь $\Delta_{tr} G_{r1}$, $\Delta_{tr} G_{r2}$, $\Delta_{tr} G_{ML}$, $\Delta_{tr} G_M$, $\Delta_{tr} G_L$ – изменение энергии Гиббса при переносе реакции, комплексной частицы, иона металла и лиганда (L, Nic⁻) из воды (W) в растворитель (S).



Изменение энергии Гиббса переноса обеих реакций немонотонно с экстремумом при $X(\text{ДМСО})=0,1$ м.д.

Анализируя влияние растворителя на сольватационные характеристики реакций комплексообразования, мы можем рассмотреть только разницу в величинах $\Delta_{tr} G_{ML}$ и $\Delta_{tr} G_M$, т.к. данные по $\Delta_{tr} G_{Fe^{3+}}$ в литературе отсутствуют.

Как видим из данных рисунка, взаимная компенсация вкладов центрального и комплексного ионов при малом содержании неводного компонента ($X_{\text{ДМСО}} < 0,3$ м.д.) определяет преобладающий вклад лиганда в изменение энергии Гиббса переноса реакции образования никотинатного комплекса меди(II). С ростом концентрации ДМСО в растворителе

увеличивается различие в сольватации центрального и комплексного ионов. По-видимому, с этим связано уменьшение устойчивости комплекса при $X_{\text{ДМСО}} > 0,3$ м.д.

В случае образования комплекса $[\text{FeL}]^{2+}$, различия в сольватации комплексного и центрального ионов составляют меньшую величину, по сравнению с реакцией образования никотинатного комплекса меди(II). Видимо, изменение сольватации лиганда вносит значительный вклад в устойчивость комплекса $[\text{FeL}]^{2+}$, что характерно для ранее изученных систем [1].

Работа выполнена в НИИ термодинамики и кинетики химических процессов ИГХТУ при поддержке Совета по грантам при Президенте Российской Федерации (проект № 14.Z56.16.5118-МК), в рамках государственного задания (проект № 4.7104.2017/8.9).

1. В.А. Шарнин. *Изв. вузов. Химия и хим. технол.*, 2005, **48**, 44-53.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ КАТИОННЫХ ИМИДАЗОЛСОДЕРЖАЩИХ АМФИФИЛОВ С БИОМОЛЕКУЛАМИ: БЫЧЬИМ СЫВОРОТОЧНЫМ АЛЬБУМИНОМ, ДЕКАМЕРОМ ДНК И ДИПАЛЬМИТОИЛФОСФАТИДИЛХОЛИНОМ

Самаркина Д.А., Габдрахманов Д.Р., Лукашенко С.С., Захарова Л.Я.

*Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова Казанского научного центра
Российской академии наук, Казань, Россия
Dashyna111@mail.ru*

Исследованы водные растворы гомологического ряда имидазолсодержащих амфифилов типа $C_nH_{2n+1}Im^+Br^-$ (ИПАВ-*n*, где $n = 14, 16, 18$, рис. 1). Изучены их агрегационные свойства, солюбилизирующее действие, особенности взаимодействия с олигонуклеотидом (ОНу), с природным белком-бычьим сывороточным альбумином (БСА), а также исследовано встраивание ИПАВ-*n* в модельную клеточную мембрану дипальмитоилфосфатидилхолина (ДПФХ).

Различными физико-химическими методами (тензиометрия, кондуктометрия, флуориметрия), показано, что увеличение длины гидрофобного фрагмента на каждые два метиленовых звена приводит к снижению критической концентрации мицеллообразования (ККМ) в 4 раза: величина ККМ составляет 2.5 мМ для $C_{14}H_{29}Im^+Br^-$, 0.8 мМ для $C_{16}H_{33}Im^+Br^-$ и 0.2 мМ для $C_{18}H_{37}Im^+Br^-$. Варьирование длины углеводородного радикала не влияет на солюбилизирующее действие (солюбилизирующая емкость для всех представителей одинакова и составляет $0.015 \text{ моль}_{\text{Оранжевый}} / \text{моль}_{\text{ПАВ}}$), что было показано методом спектрофотометрии. Связывание ИПАВ-*n* с ОНу, показало, что независимо от длины углеводородного радикала для всего ряда ПАВ размер и заряд комплексов ПАВ/ОНу остаются постоянными: гидродинамический диаметр липоплексов находится в пределах 200-250 нм, а заряд комплексов находится на уровне -50 мВ вне зависимости от концентрации ПАВ. Степень связывания компонентов для бинарной системы ИПАВ-*n*/ОНу во всех трех случаях достигает 100%, однако для более высших гомологов количественное связывание реализуется при меньших мольных соотношениях ПАВ/ОНу. Для бинарных систем ПАВ/БСА получены агрегационные характеристики и определен характер взаимодействия компонентов. Эксперименты проводили при варьировании концентрации ПАВ и трех фиксированных концентрациях БСА (0.05%, 0.1%, 1% масс.). Показано, что добавление БСА к ПАВ в меньших концентрациях (0.05 % масс) приводит к более выраженному синергетическому эффекту и способно снизить порог агрегации в 50 раз по сравнению с индивидуальными растворами ПАВ. Методом флуоресцентной спектроскопии было определено, что связывание компонентов бинарной системы ПАВ/БСА происходит преимущественно по триптофановому аминокислотному остатку белковой макромолекулы. Спектрофотометрическим методом показано, что в случае ИПАВ-14 происходит встраивание молекул ПАВ в липидный бислой модели клеточной мембраны, о чем говорит понижение температуры фазового перехода ($T_{\text{ФП}}$) липосом ДПФХ с 41 °С до 38 °С при увеличении содержания ПАВ в системе. В случае высших гомологов, наоборот, происходит стабилизация структуры бислоя (повышение $T_{\text{ФП}}$ до 48 °С).

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 15-03-05434).

САМООРГАНИЗАЦИЯ СТЕАРАТНЫХ ПЛЁНОК ЛЕНГМЮРА-БЛОДЖЕТТ НА ПОВЕРХНОСТИ ВОДНОЙ СУБФАЗЫ, СОДЕРЖАЩЕЙ ИОНЫ 3d-МЕТАЛЛОВ

Тойкка Ю.Н., Селютин А.А.

*Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия
helmi24@mail.ru*

Пленки Ленгмюра-Блоджетт представляют собой структуры амфифильных молекул, содержащих ионы металлов и гидрофобные фрагменты, которые контактируют с различными фазами (ион металла граничит с водной фазой, органический хвост граничит с воздухом). Данные пленки представляют интерес в качестве новых сорбентов биологически активных веществ. В данном сообщении будут представлены результаты исследования физико-химических свойств пленок Ленгмюра-Блоджетт, образованных стеаратами 3d металлов.

В докладе будут рассмотрены:

- Количественный состав пленок (по данным CHNO-анализа, ICP-анализа, Масс-спектрометрии (MALDI, ESI));
- Поверхностные структуры полученных объектов (СЭМ)

Секция 2

- Окружения ионов металла и его степени окисления по данным (ЯГР и ЭПР)-
- Магнитной свойства пленок
- Термическая устойчивость (по данным ТГА)

Возможность использования пленок в качестве сорбентов при определении биомолекул – белков, пестицидов будет проверена методом ВЭЖХ.

ПОЛУЧЕНИЕ КОМПЛЕКСОВ НОВЫХ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ 1,2,4-ТИАДИАЗОЛА С ЦИКЛОДЕКСТРИНАМИ И ПОЛИМЕРАМИ

Силуков 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

Одной из важных задач современной фармацевтической химии является получение лекарственных форм, которые обладали бы хорошей растворимостью и мембранной проницаемостью. Одним из путей решения данной проблемы является образование комплексов включения с различными лекарственными соединениями, что позволяет проводить капсулирование активного вещества на молекулярном уровне и получать лекарственные формы с улучшенными биофармацевтическими свойствами.

В последнее время с этой целью стали широко использоваться циклодекстрины, благодаря их способности удерживать в полости гидрофобные молекулы гостя подходящего размера, что приводит к образованию комплексов включения [1]. Комплексообразование с циклодекстринами в основном используется в фармацевтической области в целях повышения растворимости и скорости растворения плохо растворимых лекарственных средств, а также для улучшения их стабильности и биологической доступности [2]. Аналогичными свойствами также обладают и некоторые высоко- и низкомолекулярные полимеры.

В данном докладе представлены результаты исследования возможности получения комплексов β-циклодекстрина и гидроксипропил-β-циклодекстрина, а также ряда высокомолекулярных полимеров с новыми синтезированными производными 1,2,4-тиадиазола, которые, согласно результатам предварительно проведенных биологических тестов, проявляют активность в лечении болезни Альцгеймера.

Получение твердых комплексов циклодекстринов с активными веществами проводилось с использованием различных методик, в частности перетирание с использованием планетарно-шаровой мельницы и лиофильная сушка. Полученные образцы были охарактеризованы с использованием методов порошковой рентгеновской дифракции, ИК-Фурье спектроскопии, спектроскопии ЯМР, синхронного термического анализа и термогравиметрии, а также оптической термомикроскопии. На основе сравнительного анализа полученных результатов делается вывод о наиболее оптимальном способе получения целевых комплексов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект №15-13-10017)

1. Szejtli, J. *Chem. Rev.* 1998, **98**, 1743–1753.
2. Loftsson, T. & Duchêne, D. *Int. J. Pharm.* 2007, **329**, 1–11.

NICKEL-BASED NANOPARTICLES FOR GAS-SENSING APPLICATIONS

Kuznetsov M.V.

All-Russian Research Institute on Problems of Civil Defense and Emergencies of Emergency Control Ministry of Russia (EMERCOM), Moscow, Russia

The gas sensing properties of nickel ferrite (NiFe₂O₄) and nickel oxide (NiO) nanoparticles prepared by a levitation-jet synthesis (LJS) method are reported. These have been compared to the gas sensing properties of a NiO sensor, prepared using a commercially-sourced powder. The microstructure, surface area, particle size and morphology varied widely across the sensors fabricated. It was anticipated that these contrasting properties would play a key role in either enhancing or worsening the sensing capabilities of the materials. Gases of interest included ethanol, acetone, carbon monoxide, toluene and nitrogen dioxide and the gas response of the sensors was investigated at different operating temperatures. In general, the sensors responded to gases with different degrees of sensitivity. Of the sensors with higher surface areas, one provided noticeable enhancements in sensitivity towards gases when compared, for instance, to the sensitivity of the commercially-based NiO sensor.

Секция 2

The NiFe_2O_4 sensor presented most promise as a gas sensor, with outstanding sensor sensitivity towards ppb concentrations of NO_2 . This sensor was also remarkably sensitive to ethanol (Fig.1) and, to a greater or lesser degree, towards acetone and toluene gases. In general, sensors were poorly responsive to the carbon monoxide concentrations tested. This study is one of the first reports of using LJS-based powders for gas sensing applications and it highlights the suitability of the method to fabricate size- and shape-controlled nanomaterials for the detection of environmentally-relevant gases.

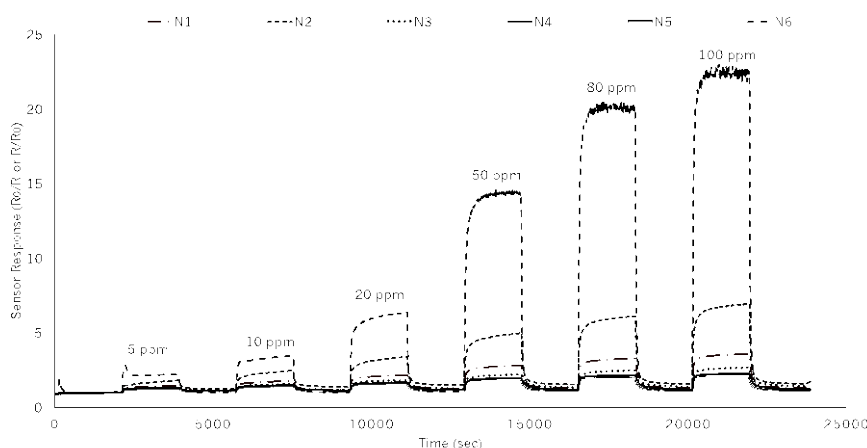


Figure 1. Gas responses of sensors to the varying concentrations of ethanol (5 ppm, 10 ppm, 20 ppm, 80 ppm & 100 ppm) at the optimal operating temperature of 300 °C. Samples order: N1 – NiO (23 nm), N2 – NiO (8 nm), N3 – NiO (7 nm), N4 - Commercial NiO N2 (230 nm), N5 – NiO Aldrich 6-67 (37 nm), N6 – NiFe_2O_4 (31 nm). Note that the nanoferrite sensor (N6) displayed n-type behaviour its response was therefore calculated as R_0/R .

SYNTHESIS OF NICKEL FERRITE NANO PARTICLES BY USING CRUCIBLE-FREE AEROSOL TECHNIQUE AND THEIR FIRST TIME CHARACTERISATION BY ^{57}Fe MÖSSBAUER SPECTROSCOPY

Kuznetsov M.V.

All-Russian Research Institute on Problems of Civil Defense and Emergencies of Emergency Control Ministry of Russia (EMERCOM), Moscow, Russia

Nickel ferrite nanoparticles (30-70 nm) were prepared via the crucible-free aerosol technique. Pure Ni and Fe wired metals were HF co-evaporated in helium gas flow accompanied by the split oxidation process. They had a well-defined shape and were characterized by SEM, EDX, XRD, BET, VSM and ^{57}Fe Mössbauer spectroscopy. Small changes in the synthesis conditions (such as DC electric field) of NiFe_2O_4 nanoparticles prepared using the levitation-jet aerosol process has significant effects on both the crystallite size and chemical composition of the nanoparticles, also leading to the presence of unreacted Fe and a partially oxidised $\text{Fe}_x\text{Ni}_{1-x}$ alloy. It is only with ^{57}Fe Mössbauer spectroscopy that we can precisely identify, and indeed quantify of all Fe-based phases present (Fig.1). Our analysis has revealed the presence of unreacted Fe close to 1% in spectral area- and which was unresolvable by X-ray diffraction – as well as allowing for the quantification of the stoichiometry of $\text{Fe}_x\text{Ni}_{1-x}$ phases. The electric field reduces the nucleation and growth rates, eventually reducing the size of the resulting nanoparticles and changing their phase composition. Synthesis in the presence of large electric fields (up to 210 kV m^{-1}); produces small crystallites of 31 nm that are predominately NiFe_2O_4 as the predominant phase (> 75%) with ca. 18% $\text{Fe}_{25}\text{Ni}_{85}$ with the remainder (<1%) unreacted $\alpha\text{-Fe}$. For intermediate electric fields (105 kV m^{-1}), ca. 80% of the sample is $\text{Fe}_{65}\text{Ni}_{35}$, and only 14% is the desired NiFe_2O_4 . Thus, the use of ^{57}Fe Mössbauer spectroscopy is an invaluable tool for the optimisation of synthesis methods of high quality nickel ferrite nanoparticles. This multiferroic nanomaterials were also tested as gas sensors and electromagnetic field detectors and number of unusual properties were discovered.

Секция 2

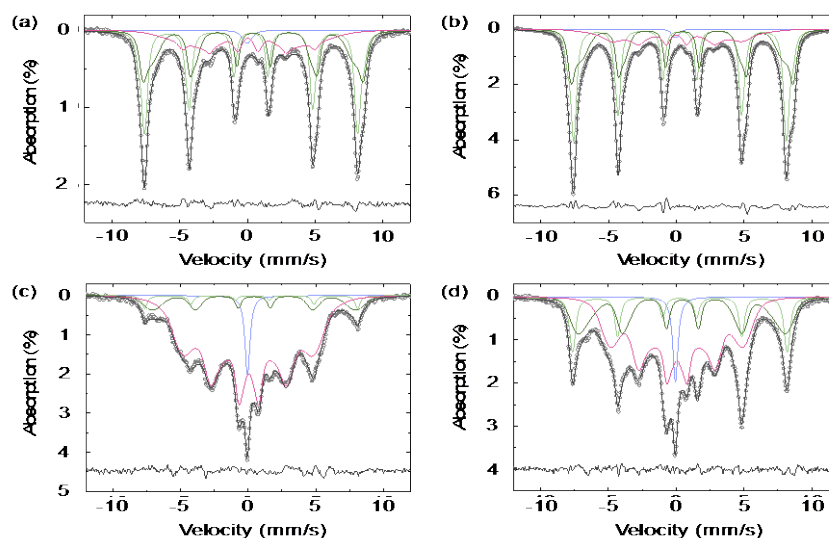


Figure 1. Room temperature ^{57}Fe Mössbauer spectra of (a) 36 nm, (b) 31 nm, (c) 69 nm and (d) 53 nm nanoparticles. The solid grey lines represent best-fit results to the recorded spectra, with the quality of fit indicated by the residual. Sub-components are indicated as follows: green Fe^{3+} (light green A site, dark green B site); paramagnetic $\alpha\text{-Fe}$ (blue) and Fe^0 in the form $\text{Fe}_x\text{Ni}_{1-x}$ (pink).

ПОВЫШЕНИЕ БИОДОСТУПНОСТИ ПРОИЗВОДНОГО 1,2,4-ТИАДИАЗОЛА ПУТЕМ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ С ЦИКЛОДЕКСТРИНАМИ

Промзелева М.А.

*Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук,
Иваново, Россия
marija.brusnikina@yandex.ru*

Биодоступность является главным показателем, характеризующим количество лекарственного вещества, достигающего до места его действия в организме человека. Большинство препаратов готовят в виде таблеток или капсул. Хорошо известно, что для процесса абсорбции будет доступен только лекарственный препарат в растворимой форме. Поэтому, растворимость, скорость растворения и мембранная проницаемость являются ключевыми свойствами, контролирующими биодоступность перорально вводимых лекарственных средств.

Объектом данного исследования являлось производное 1,2,4-тиадиазола, относящееся к группе веществ, способных проявлять нейропротекторное действие. Как было показано ранее, рассматриваемое соединение плохо растворимо в водном растворе. В связи с этим, цель работы состояла в разработке водорастворимых форм тиадиазола на основе комплексов включения с β - и гидроксипропил- β -циклодекстринами. Твердые комплексы были получены методами лиофилизации и механоактивации, и их поведение было изучено в биорелевантных средах FaSSIF (pH=6.5), FaSSGF (pH=1.6), SGF (pH=1.2), а также в фосфатном (pH=6.5) и солянокислом (pH=1.2) буферных растворах.

Показано, что комплексообразование с циклодекстринами, способ получения комплексов, а также состав биорелевантных сред оказывают существенное влияние на растворимость и скорость растворения производного 1,2,4-тиадиазола. Наилучшие показатели растворимости проявляют комплексы с гидроксипропил- β -циклодекстрином, полученные лиофилизацией. Более заметное увеличение растворимости и скорости растворения в SGF и FaSSIF проявляется благодаря солюбилизующей способности мицелл, присутствующих в данных буферных растворах.

Мембранная проницаемость является не менее важным свойством, определяющим биодоступность лекарственного вещества. Результаты эксперимента, проведенного с использованием искусственной полупроницаемой мембраны MWCO 12 кДа, показывают, что комплексообразование с циклодекстринами приводит к понижению коэффициента проницаемости производного 1,2,4-тиадиазола. Наиболее заметное уменьшение коэффициентов проницаемости в FaSSIF связано с взаимодействиями производного 1,2,4-тиадиазола не только с циклодекстрином, но и с компонентами буфера.

Секция 2

Таким образом, полученные результаты показывают, что использование циклодекстринов в качестве солюбилизаторов способствует снижению проницаемости фармакологически активного вещества и, как следствие, его биодоступности.

Определение биодоступности производного 1,2,4-тиадиазола и его комплексов с гидроксипропил- β -циклодекстрином было выполнено *in vivo*. Установлено, что содержание тиадиазола в плазме крови крыс повышается в два раза за счет комплексообразования с циклодекстрином.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант №15-13-10017).

ВЛИЯНИЕ АКТИВНОСТИ ВОДЫ НА ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В КРИСТАЛЛОГИДРАТАХ НОРФЛОКСАЦИНА ФУМАРАТА

Воронин А.П., Суров А.О.

Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия

aos@isc-ras.ru

Скрининг с целью выбора оптимальной кристаллической формы является общепринятой практикой при формулировании лекарственного препарата. Различные факторы внешней среды могут оказывать влияние на состав и чистоту получаемого продукта или приводить к нежелательным фазовым переходам в процессе хранения. В настоящей работе влияние условий получения на фазовый состав показано на примере солей антибиотика норфлоксацина с фумаровой кислотой.

Скрининг с применением механохимических техник показал образование трёх новых солевых форм норфлоксацина фумарата с соотношением компонентов [NFX + Fum + H₂O], [NFX + Fum + 2H₂O] и [2NFX + Fum + 2H₂O] [1]. Перемол компонентов в соотношении 1:1 в большинстве органических растворителей ведёт к образованию формы моногидрата [NFX + Fum + H₂O], в присутствии воды и водно-органических смесей (50:50) приводит к форме состава (1:1:2). При обработке смеси компонентов с начальной стехиометрией 2:1 во всех экспериментах образуется форма [2NFX + Fum + 2H₂O].

Следующим этапом скрининга стала механохимическая обработка полученных солей с целью определения их относительной стабильности. Было обнаружено, что перемол формы [NFX + Fum + H₂O] в присутствии воды и водно-органических смесей приводит к её гидратации до [NFX + Fum + 2H₂O], тогда как обратный переход происходит только при сухом перетирании. Кристаллогидрат состава (2:1:2) остаётся стабильным при перемолке во всех растворителях.

Было проведено исследование влияния активности воды на фазовые равновесия в системе [NFX + Fum + H₂O] – [NFX + Fum + 2H₂O]. Суспензия формы моногидрата в водно-метанольных смесях различного состава перемешивалась в воздушном термостате при температуре 25°C в течение 48 часов.

Активность воды в системе вода-метанол определялась по известным в литературе концентрационным зависимостям [2].

Установлено, что [NFX + Fum + H₂O] является метастабильной по отношению к остальным формам. При значениях $a_w > 0.33$ она переходит в форму [2NFX + Fum + 2H₂O], а при $a_w > 0.76$ – в форму [NFX + Fum + 2H₂O]. Добавление зародышей фазы [2NFX + Fum + 2H₂O] в исходный моногидрат в области $a_w < 0.33$ приводит к фазовому переходу в гемифумарат моногидрат даже при $a_w = 0.1$. В то же время, добавление этой фазы в области стабильности формы (1:1:2) не приводит к изменению состава осадка. Для подтверждения того, что переход [NFX + Fum + H₂O] → [2NFX + Fum + 2H₂O] определяется только активностью воды и не зависит от природы растворителя, аналогичный эксперимент был проведён в смесях вода-этанол и вода-изопропанол с постоянной активностью воды $a_w = 0.5$.

Данные порошковой рентгенографии подтвердили, что донная фаза по окончании опыта полностью состоит из [2NFX + Fum + 2H₂O], что аналогично результатам для системы вода-метанол. Таким образом, регулируя только активность воды, можно избирательно получить из суспензии компонентов необходимую форму норфлоксацина фумарата.

1. A.O. Surov, A.P. Voronin, K.V. Drozd, A.V. Churakov, P. Roussel, G.L. Perlovich. *Cryst. Growth Des.*, submitted.
2. H. Zhu, C. Yuen, D. Grant. *Int. J. Pharm.*, 1996, **135**, 151-160.

**КИНЕТИКА И ТЕРМОДИНАМИКА РЕАКЦИИ ОБРАЗОВАНИЯ
СУПРАМОЛЕКУЛЯРНОЙ ТРИАДЫ НА ОСНОВЕ
2,3,7,8,12,18-ГЕКСАМЕТИЛ,13,17-ДИЭТИЛ,5-(2-ПИРИДИЛ)(ПОРФИРИНАТО) КОБАЛЬТА(II)
И ПИРРОЛИДИНО-ФУЛЛЕРЕНА**

Бичан Н.Г.¹, Мозгова В.А.², Тюляева¹ Е.Ю.

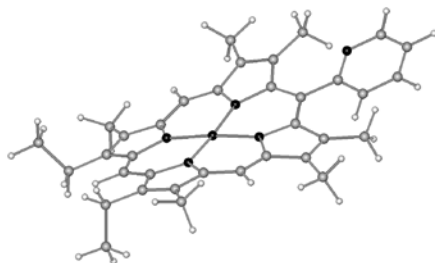
¹Институт химии растворов им. Г. А. Крестова Российской академии наук, Иваново, Россия

²Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Ивановский государственный химико-технологический университет», Иваново, Россия

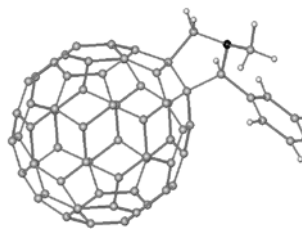
Два последних десятилетия активно ведутся исследования в области подготовки и изучения донорно-акцепторных ансамблей, способных к фотоиндуцированному переносу зарядов [1, 2]. Одним из подходов получения таких фотоактивных соединений является синтез донорно-акцепторных систем на основе порфириновых/фталоцианиновых комплексов и замещенных пустых и эндоздральных фуллеренов, которые хорошо зарекомендовали себя в этой области, благодаря своим уникальным физико-химическим свойствам.

В докладе представлены термодинамические и кинетические параметры реакции образования донорно-акцепторного комплекса на основе (2,3,7,8,12,18-гексаметил,13,17-диэтил,5-(2-пиридил)(порфиринато) кобальта(II), $\text{Co}^{\text{II}}\text{P}$ и N-метил-2-(4'-пиридил)-3,4-пирролидинил[3',4':1,2][60]фуллерена, PyF .

Рис. 1. Структурные формулы объектов исследования.



(2,3,7,8,12,18-гексаметил,13,17-диэтил,5-(2-пиридил)(порфиринато) кобальта(II), $\text{Co}^{\text{II}}\text{P}$



N-метил-2-(пиридин-4-ил)- 3,4-фуллеро[60]пирролидин,
 PyF

Установлено, что конечным продуктом данной реакции является супрамолекулярная система состава 2:1 $(\text{PyF})_2\text{Co}^{\text{II}}\text{P}$. Полученный донорно-акцепторный комплекс охарактеризован данными УФ, видимой, ИК и ¹H ЯМР спектроскопией.

1. O. Trukhina., M. Rudolf, G. Bottari, T. Akasaka, L. Echegoyen, T. Torres, D.M.Guldi, *J. Am. Chem.*, 2015, **137**, 12914– 12922.

2. В.К.С. Chandra, F. D'Souza, *Coord. Chem. Rev.*, 2016, **322**, 104–141.

Работа выполнена на оборудовании Центра коллективного пользования научным оборудованием «Верхневолжский региональный центр физико-химических исследований» и при финансовой поддержке гранта РФФИ № 16-03-00631-а.

**КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ ГИДРОКСИПРОПИЛ-β-ЦИКЛОДЕКСТРИНА С
ПРОИЗВОДНЫМИ ТРИАЗОЛА В ВОДНО-ЭТАНОЛЬНОМ РАСТВОРИТЕЛЕ**

Кабилов Д.Н., Берегова Д.А., Усачева Т.Р.

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

Большинство фармацевтически активных соединений имеют низкую растворимость в воде и, следовательно, низкую биодоступность. Одним из путей решения этой проблемы может быть их инклюзионное комплексобразование с циклодекстринами в водно-органических растворителях. Взаимодействие гидроксипропил-β-циклодекстрина (HPBCD) с производными триазола [1], используемыми для синтеза фармацевтических препаратов, может служить удобной моделью для исследования процессов образования комплексов включения в растворах биологически активных веществ. С этой целью в данной работе исследованы взаимодействия HPBCD с 3,5-диамино-1-декан-1,2,4-триазолом (L) (рис. 1) в растворителе H_2O -EtOH.

Секция 2

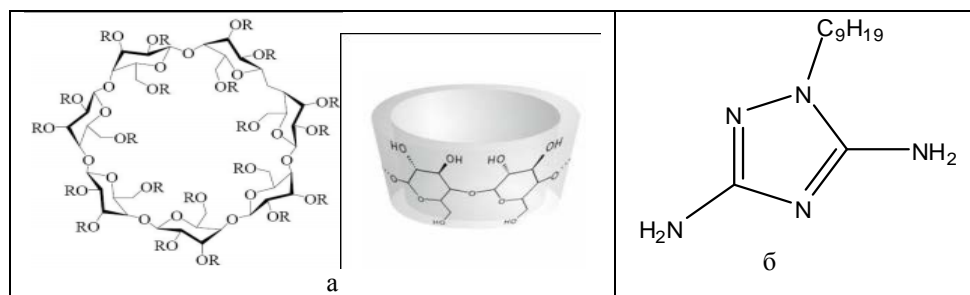


Рисунок 1. Схематичное представление структуры HPBCD (а) и структурная формула 3,5-диамино-1-декан-1,2,4-триазола (б)

Термохимические измерения выполнены на калориметре ТАМ III (TA Instruments) при $T = 298.15$ К, снабженной ячейкой титрования объемом 20 мл. При проведении эксперимента в ячейку калориметра помещали раствор 3,5-диамино-1-декан-1,2,4-триазола, шприц заполняли раствором HPBCD. Установлено образование комплекса состава 1:1 между HPBCD и L в растворителе H₂O-EtOH, $X_{\text{EtOH}}=0,1$ мол.д. ($\lg K=2.76$, $\Delta H_f=-23.7$ kJ/mol).

На основании данных литературы [2] по влиянию состава водно-органических растворителей на реакции образования комплексов краун-эфиров и криптандов с аминокислотами и пептидами, и полученных в настоящем исследовании результатов предполагается, что в растворителе H₂O-EtOH с высоким содержанием EtOH комплексы HPBCD с L будут обладать большей устойчивостью благодаря, преимущественно, десольватации HPBCD при переходе от воды к водно-этанольным средам.

Работа выполнена в Институте термодинамики и кинетики химических процессов ИГХТУ с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ФГБОУ ВО «ИГХТУ».

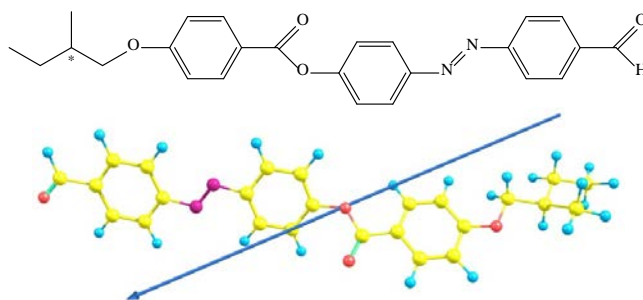
1. Е. А. Данилова, Т. В. Кудярова, М. К. Исляйкин. *РХЖ им. Д.И. Менделеева*, 2016 LX, 2, 59-72.
2. Усачева Т.Р., Шарнин В.А. *Известия Академии наук. Серия химическая*, 2015, 11, 2536–2544.

МЕЗОМОРФНЫЕ, СОРБЦИОННЫЕ И СЕЛЕКТИВНЫЕ СВОЙСТВА ХИРАЛЬНОГО ТРИАРОМАТИЧЕСКОГО АЛЬДЕГИДА КАК СТАЦИОНАРНОЙ ФАЗЫ ДЛЯ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Горшкова Н.М., Кувшинова С.А.

Ивановский государственный химико-технологический университет,
НИИ Макрогетероциклических соединений, Иваново, Россия
sofya.kuv@yandex.ru

Для успешного решения разнообразных задач методом газо-жидкостной хроматографии необходимо использование высокоселективных неподвижных фаз, реагирующих на тонкие различия в молекулярной структуре исследуемых веществ. К числу таких фаз относятся жидкие кристаллы (ЖК). На современном этапе приоритетными направлениями исследования ЖК методом газовой хроматографии следует признать изучение селективных и термодинамических характеристик сорбции из газовой фазы индивидуальными мезогенами каламитной природы, дискотическими ЖК, ЖК-полимерами. Перспективным и важным как с теоретической, так и с практической точек зрения, следует признать направление, связанное с получением на основе хиральных ЖК-систем сорбентов, разделяющих как структурные, так и оптические изомеры.



$$\mu = 8.5 \text{ D}, \Delta\alpha = 34.3 \text{ \AA}^3$$

C 115.8 °C S 145.2°C N^* 229.8 °C I

Секция 2

В работе методом газовой хроматографии исследована сорбция из газовой фазы 16 органических соединений 4-{4-[4(S)-2-метил-1-бутоксibenзоилокси]фенилдиазенил}бензальдегидом, который является энантиотропным полиморфным мезогеном и образует смектическую и хиральную нематическую жидкокристаллические фазы. В качестве сорбатов выбраны электронодонорные изомеры метилпиридина и диметилпиридина, изомеры слабополярных ксилолов и крезолов, энантиомеры бутандиола-2,3 и терпеновых углеводородов, способные к проявлению различного типа межмолекулярных взаимодействий с мезогенным альдегидом. Рассчитаны и сопоставлены удельные удерживаемые объемы сорбатов, а также критерии их разделения. Обсуждается влияние температуры и химической природы сорбатов на их сорбционное перераспределения в системе газ – жидкий кристалл. Экспериментально установлено, что сорбент на основе 4-{4-[4(S)-2-метил-1-бутоксibenзоилокси]фенилдиазенил}бензальдегида проявляет высокую селективность по отношению к близки кипящим органическим соединениям различной природы, а также хорошую эффективность и производительность при их разделении. Энантиоселективность исследуемого хирального триароматического альдегида оказалась весьма умеренной, что может быть связано с его достаточно высокими температурами фазовых переходов.

Работа выполнена в рамках Государственного задания Министерства образования и науки РФ № 4.7305.2017/8.9.

СИНТЕЗ И КООРДИНАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА НИТРОЗАМЕЩЕННЫХ 5,15 - ДИФЕНИЛТЕТРАМЕТИЛТЕТРАЭТИЛПОРФИНА С АЦЕТАТОМ МАРГАНЦА В ПИРИДИНЕ И УКСУСНОЙ КИСЛОТЕ

Быкова М.А.¹, Кувшинова Е.М.¹, Горнухина О.В.¹, Вершинина И.А.²,
Семейкин А.С.¹, Голубчиков О.А.¹

¹Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия
kuvshinova@isuct.ru

²Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия

Осуществлен синтез 5,15-дифенилтетраметилтетраэтилпорфина и его нитрозамещенных. Нитрогруппы в 5,15 - дифенилтетраметилтетраэтил-порфине находятся в *мезо*-положениях тетрапиррольного макроцикла и (или) *пара*-положениях фенильных колец (рис.1). Проведено исследование реакций комплексообразования нитрозамещенных 5,15-дифенилтетраметилтетраэтил-порфина с ацетатом марганца в пиридине и уксусной кислоте. Установлено, что скорость реакций образования марганцевых комплексов в пиридине при введении нитрогрупп в 5,15-дифенилтетраметилтетраэтилпорфин увеличивается по мере нарастания степени деформации тетрапиррольного макроцикла и уменьшения прочности его N-H-связей. В уксусной кислоте эффект деформации макроцикла ведет к уменьшению скорости реакции, что обусловлено специфической сольватацией реакционного центра порфина молекулами уксусной кислоты.

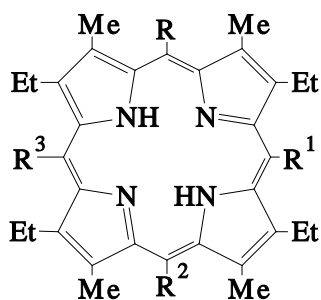


Рис. 1

- I: $R=R^2=Ph$, $R^1=R^3=H$
II: $R=R^2=Ph$, $R^1=R^3=NO_2$
III: $R=Ph$, $R^2=4-NO_2Ph$, $R^1=R^3=NO_2$
VI: $R=R^2=4-NO_2Ph$, $R^1=R^3=NO_2$

Исследование проведено с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ФГБОУ ВО «ИГХТУ» (или ИГХТУ).

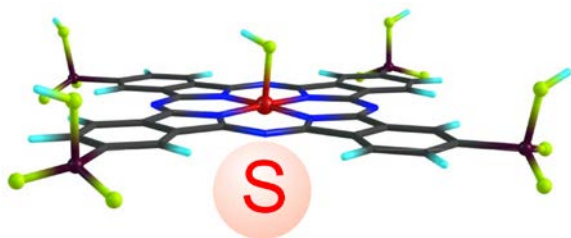
Работа выполнена в рамках Государственного задания министерства образования и науки РФ (№ проекта 4.7305.2017/8.9).

ВЛИЯНИЕ КООРДИНАЦИОННОГО ОКРУЖЕНИЯ ФТАЛОЦИАНИНАТА КОБАЛЬТА НА ЕГО КООРДИНАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА В РЕАКЦИИ С АЗОТСОДЕРЖАЩИМИ ОСНОВАНИЯМИ

Смирнова Е. А.

*Ивановский государственный химико-технологический университет,
www.isuct.ru, kate_smirnova9@mail.ru*

Порфирины металлов и их аналоги, благодаря специфическому строению макроциклической ароматической системы, являются перспективными объектами для создания новых материалов. Эти соединения проявляют высокую химическую и термическую стабильность, уникальные оптические, электрические и фотохимические свойства, что позволяет их использовать в области катализа, в нелинейной оптике, сенсорике, в качестве фотосенсибилизаторов для фотодинамической терапии рака и т. д. Модификация тетрапиррольных соединений за счет периферийного замещения и изменения окружения координационного центра дает возможность создавать системы с новыми практически значимыми свойствами. Каталитическая активность тетрапиррольных макроциклических комплексов металлов определяется их координирующей способностью по отношению к субстратам различной природы. В результате образования донорно-акцепторной связи металл-субстрат повышается активность, как самого субстрата, так и координирующего соединения. Поэтому исследования координирующей способности порфиринов металлов и их аналогов по отношению к субстратам различной природы и устойчивости образующихся аксиальных комплексов остаются актуальными.



В работе исследована реакция тетра-4-сульфозамещенного фталоцианината кобальта(III) (CoPc) в реакции с азотсодержащими основаниями (имидазол (Im), 1-метилимидазол (1-MeIm), 2-метилимидазол (2-MeIm), пиримидин (Ptm) и аденин (Ad)) в воде при 273K и изучено влияние окружения координационного центра на его координационные свойства.

Установлено, что донорно-акцепторное связывание азотсодержащего основания фталоцианинатом кобальта сопровождается четким спектральным откликом, различающимся в зависимости от природы субстрата. Определены значения констант равновесия и закономерности исследуемых процессов. Продукты реакции идентифицированы методами UV-Vis- ИК- и масс-спектрометрии. Дана сравнительная оценка устойчивости донорно-акцепторных комплексов фталоцианината кобальта.

Введение в раствор CoPc двухатомных спиртов (этиленгликоль, диэтиленгликоль и тетраэтиленгликоль) приводит к изменению окружения координационного центра за счет координации двухатомного спирта, о чем свидетельствуют спектральные изменения в ЭСП комплекса. Отмечено влияние природы этого окружения на координирующую способность фталоцианината кобальта по отношению к используемым в работе органическим основаниям.

Результаты исследований представляют интерес для создания новых молекулярных систем, которые могут выступать в роли активного компонента катализаторов различных биологических и технических процессов.

Научные руководители: к.х.н., с.н.с. Зайцева С. В. (ИХР РАН), к.х.н., с.н.с. Зданович С. А. (ИХР РАН)

БИЛИРУБИН-АКТИВИРУЕМЫЕ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СИСТЕМЫ: МЕХАНИЗМЫ ИНКЛЮЗИОННОГО КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ И МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ЭФФЕКТИВНОЙ АДСОРБЦИИ

Соломонов А.В.¹, Гончаренко А.А.², Кочергин Б.А.², Румянцев Е.В.²

*¹Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия
Deus-Lex@yandex.ru*

Супрамолекулярные комплексы на основе рецепторов с биомолекулами, представляют собой одни из наиболее интенсивно исследуемых объектов в последние годы. Главными результатами этих исследований являются открытые эффекты увеличения растворимости органических молекул, повышение их стабильности в физиологических средах и при хранении, усиление фармакологической активности, пролонгирование терапевтического действия, снижение побочных и нежелательных эффектов. В этом аспекте связующие свойства циклодекстринов и альбуминов – природных макроциклических и макромолекулярных рецепторов с различными веществами, в особенности, с

Секция 2

лекарственными препаратами широко исследуются многими учеными. Основным продуктом катаболизма гема крови – билирубин, находясь в несвязанном с белком виде, в высоких концентрациях является нейротоксичным соединением, однако в составе транспортных белков в виде конъюгата он теряет большую часть эти свойств. Вместе с тем, в условиях различных клинических ситуаций, связанных с высокой концентрацией пигмента в крови и тканях, способность молекул белков, содержащих билирубин, к транспорту различных веществ может заметно изменяться, в чем проявляется влияние присутствия билирубина в составе конъюгата. В этом плане перспективными представляются разработки в области исследования процессов взаимодействия различных биологически важных соединений с билирубин-содержащими носителями и разработка способов удаления избыточного количества пигмента. В данном проекте проведено спектральное (ЭСП, спектры флуоресценции) исследование кинетических и термодинамических закономерностей супрамолекулярных взаимодействий ряда биологически важных лигандов: азотистых оснований ДНК и РНК, их производных, обладающих противораковой активностью с билирубиновым комплексом альбумина в водных растворах при варьируемых условиях температуры, ионной силы, рН. Установлены стехиометрические составы образующихся комплексов, способы и условия их образования. Проведено спектральное и термодинамическое описание исследуемых процессов с использованием общепринятых приемов (константы устойчивости, термодинамические характеристики и их изменения). Таким образом, определена роль и функция эффекта «присутствия» билирубина в супрамолекулярных взаимодействиях и биологических процессах с его участием. Помимо этого, получены мицеллярные кластеры на основе неионных детергентов, обладающие высоким сродством к гидрофобным соединениям, в том числе и к билирубину, что позволило добиться эффекта его солубилизации за пределами его растворимости в водных растворах чистых детергентов. Получены сорбенты на основе протеин-содержащих микродисперсных композитов для эффективного удаления билирубина из его водных растворов и проведен сравнительный анализ их активности по сравнению с известными аналогами.

Работа выполнена при поддержке гранта Президента Российской Федерации № МК-2124.2017.3 (2017 – 2018).

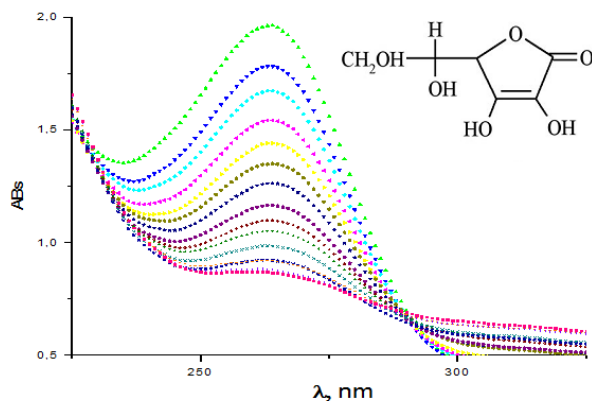
ГЕТЕРОГЕННЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ РЕАКЦИЙ ОКИСЛЕНИЯ ПРИРОДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ НА ОСНОВЕ ОКТАКАРБОКСИФТАЛОЦИАНИНАТОВ

Елисеева А.С., Степанова А.А., Кулев В.А., Головашова Е.С.

*Ивановский государственный химико-технологический университет
sashaelis1996@mail.ru*

Фталоцианинаты – тетрапиррольные макрогетероциклические соединения, широко используются в качестве катализаторов химических реакций, полупроводниковых материалов, термически стабильных полимеров, лазерных красителей и оптических фильтров [1].

Большой интерес для исследователей представляют металлоорганические координационные структуры, в которых ионы металлов связаны друг с другом с помощью полидентатных лигандов-линкеров. Подобные соединения, в состав которых входят жизненно важные металлы — медь, цинк, марганец и другие, являются перспективными биокатализаторами. В жизнедеятельности живых организмов важное место занимают процессы окисления аскорбиновой кислоты, разложения пероксида водорода и превращения сахаров. Повышенный интерес к этим процессам связан с представлениями о радикальном механизме реакций окисления. Необходимо отметить, что до настоящего времени не предложен однозначный механизм ни разложения пероксида водорода, ни окисления аскорбиновой кислоты.



Секция 2

В данной работе осуществлен синтез гетерогенных катализаторов на основе октакарбокситаллоцианинатов некоторых металлов и изучены их физико-химические и спектральные свойства. Показана возможность использования этих соединений как перспективных гетерогенных катализаторов окисления таких важных природных соединений как аскорбиновая кислота и некоторые сахара. Получены кинетические параметры реакций, с использованием спектральных и потенциометрических методов.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 15-03-07548 А

1. Chiranjit Pal, Tandrima Chaudhuri, Subrata Chattopdhyay, Manas Banerjee//. Journal of Molecular Structure №1133 (2017). p. 95-100

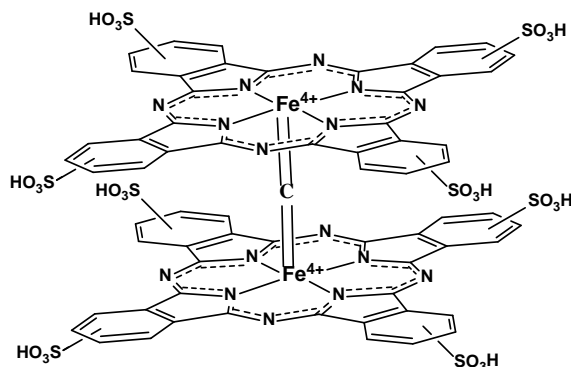
ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ВОДОРАСТВОРИМОГО μ -КАРБИДОДИМЕРНОГО ФТАЛОЦИАНИНАТА ЖЕЛЕЗА (IV) С ТРЕТ-БУТИЛГИДРОПЕРОКСИДОМ

Абрамова М.М., Моисеева К.Е., Тюрин Д.В.

Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

dimitar1991@yandex.ru

Одноатомные мостиковые димеры – это класс координационных соединений общей формулой $(L)M-X-M(L)$, где X – мостиковый атом O, N, C (μ -оксо-, μ -нитридо- и μ -карбидодимеры), M – ион переходного металла, L – тетрапиррольный макроциклический лиганд (порфирин, порфиразин, фталоцианин). Долгое время считалось, что подобные комплексы не проявляют каталитической активности в отличие от их мономерных предшественников. Позже было установлено, что μ -X димерные комплексы переходных металлов обладают высокой каталитической активностью в реакциях окисления органических субстратов различными окислителями (пероксид водорода, *трет*-бутилгидропероксид, *м*-хлорпербензойная кислота и др.) [1]. С получением сульфированных μ -оксо- и μ -нитридо-димерных фталоцианинатов железа [2] появилась возможность исследовать реакционную способность данных соединений не только в среде неполярных органических растворителей, но и в воде [3], [4]. Важно отметить, что в литературе широко описаны физико-химические свойства μ -оксо- и μ -нитридо-димерных комплексов железа, в то время как подобная информация о μ -карбидодимерных аналогах крайне ограничена.



В настоящей работе исследована реакция ранее не изученного водорастворимого μ -карбидодимерного фталоцианината железа (IV) с *трет*-бутилгидропероксидом. Показано, что процесс протекает в несколько стадий. Вероятно, на первой стадии происходит быстрая координация молекулы *трет*-бутилгидропероксида на одном из железных центров. Далее в результате гомолитического разрыва связи O-O и последующего одноэлектронного окисления μ -карбидодимерного фталоцианината образуется соответствующий катион-радикал.

Авторы благодарят РФФИ за финансовую поддержку исследований (грант № 15-03-04327 А). Исследование проведено с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ФГБОУ ВО «ИГХТУ».

1. A.V. Sorokin. *Chem. Rev.*, 2013, **113**, 8152-8191.
2. P.A. Stuzhin, S.S. Ivanova, I.A. Dereven'kov, S.V. Makarov, R. Silaghi-Dumitrescu, H. Homborg. *Macroheterocycles*, 2012, **5**(2), 175-177.
3. I.A. Dereven'kov, S.S. Ivanova, E.V. Kudrik, S.V. Makarov, A.S. Makarova, P.A. Stuzhin. *J. Serb. Chem. Soc.*, 2013, **78** (10), 1513–1530.
4. A.S. Makarova, E.V. Kudrik, S.V. Makarov, O.I. Koifman. *J. Porphyrins Phthalocyanines*, 2014, **18**, 604–613.

МОЛЕКУЛЯРНОЕ РАСПОЗНАВАНИЕ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ АМИНОВ ПОРФИРИНАМИ ЦИНКА

Абросимова О.С.², Куликова О.М..¹

¹Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук, Иваново, Россия

²Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

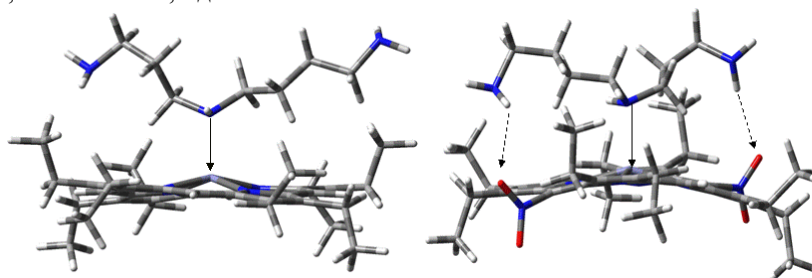
omk@isc-ras.ru

Специфические и жизненно важные функции, которые порфирины и родственные им соединения выполняют в природе, привлекают интерес исследователей с одной стороны с целью понимания структуры биологических систем, а с другой – возможностью воспользоваться этими функциями, имитируя их в разных областях применения, основными из которых являются молекулярная оптика, электроника, медицина, защита окружающей среды.

Молекулярное распознавание посредством обратимого связывания малых молекул еще не превратилось в рутинный метод, поскольку достичь ожидаемой высокой чувствительности и селективности в отношении аналитов в сенсорных устройствах не всегда удается.

Молекулярное распознавание порфиринами биологически активных молекул в настоящее время является актуальной задачей биохимических исследований и химии синтетических рецепторов. В случае аминокислот и азотистых оснований, кроме координации молекул на ионе металла порфиринового комплекса возможно наличие других дополнительных взаимодействий в зависимости от структуры лиганда и макроцикла, что позволяет более тонко управлять процессами молекулярного распознавания.

Настоящая работа посвящена установлению влияния строения порфиринового макрогетероцикла и природы функциональных заместителей на его физико-химические свойства и реакционную способность по отношению к N-содержащим биологически активным органическим молекулам, таким как имидазол, 1-метилимидазол, гистамин и 1,8-диамино-4-азаоктан.



Структуры комплексов Zn-2,3,7,8,12,13,17,18-октаэтилпорфирина и Zn-5,10-динитро-2,3,7,8,12,13,17,18-октаэтилпорфирина с 1,8-диамино-4-азаоктаном, по данным компьютерного моделирования.

Установлено, что незначительно деформируя порфириновый макроцикл, можно добиться существенного изменения чувствительности данных соединений на присутствие N-содержащих субстратов в растворе.

ПРОЦЕСС ТЕРМОДЕСТРУКЦИИ КОМПОЗИТА НА ОСНОВЕ КАРБОНАТГИДРОКСИЛАПАТИТА И ЖЕЛАТИНА ПО ДАННЫМ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ

Измайлов Р.Р.^{1,2}

¹Институт проблем переработки углеводов СО РАН, Омск, Россия

²Омский государственный университет им. Ф.М. Достоевского, Омск, Россия

r.r.izmailov@gmail.com

Кальций-фосфатные биоматериалы, получаемые в полимерных матрицах отличаются от широко применяемых остеопластических композитов (паст, цементов), тем, что в их состав входят термически нестабильные компоненты, способные выгорать в окислительных средах. Такие превращения представляют особый интерес при модификации композитов. Деструкцию гранул при высоких температурах можно использовать для изменения внутренней и внешней морфологии поверхности биоматериалов. Используя температурное воздействие на гранулы, можно изменять их исходный размер, состав неорганических агрегатов, входящих в гранулы и, следовательно, удельную площадь поверхности биоматериалов. Цель работы изучить гранулированный композита на основе ФК и желатина после термического воздействия на основании данных ИК-спектроскопии. Спектры регистрировали на ИК-Фурье-спектрометре IRPrestige-21, “Shimadzu” в диапазоне 400-7800 см⁻¹. Разрешение и число накопления спектров соответственно были 4 см⁻¹ и 50. Образцы готовились методом прессования

Секция 2

таблеток с КВг. Запись спектра исследуемых образцов проводили в области от 4000 до 470 см⁻¹. Все спектры измеряли с общим числом сканирований равном 32. Программа «ZaIR 3.5» использовалась для получения, обработки и поиска инфракрасных спектров в базах данных, которые содержат более 130 тысяч спектров. Степень кристалличности исследуемого образца оценивалась по величине параметра инфракрасного расщепления антисимметричного деформационного колебания ν_4 связи О-Р-О (спектральная область 500 – 650 см⁻¹), определяемого как отношение интенсивностей двух пиков к интенсивности «впадины» между ними:

$$K = \frac{I(564\text{см}^{-1}) + I(604\text{см}^{-1})}{I(584\text{см}^{-1})}$$

Выяснено, что после термической обработки образцов КГА, содержащих желатин, основные изменения в ИК спектрах проявляются в области колебаний связи Р-О иона PO_4^{3-} , что хорошо согласуется с рассчитанными значениями степени кристалличности (400 °С – 1,88, 600 °С – 1,70, 800 °С – 2,28). Так в ИК спектрах наблюдается расщепление полос поглощения, которые соответствуют фундаментальным колебаниям связи Р-О иона PO_4^{3-} . Данные изменения указывают на существенное колебание в структуре иона PO_4^{3-} . Резкое изменение степени кристалличности композита КГА-желатин при 800 °С обусловлено удалением карбонат-ионов из структуры и формированием более окристаллизованной фазы, что хорошо согласуется с данными РФА и ДГА. Стоит отметить, что степень кристалличности образца полученного при 600 °С близка к кристалличности костной ткани человека.

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ КАТИОНА В СОСТАВЕ ДОПАНТА НА ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ПОЛИМЕРНЫХ ГЕЛЕВЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Глушенкова Е.В.^{1,2}

¹Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия

²Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

ekaterina.glushe@inbox.ru

Полимерные гелевые электролиты получают путем включения жидкого пластификатора в полимерную матрицу. Гелевым материалам одновременно присуща более прочная структура по сравнению с жидкостями, при этом они сохраняют диффузионные транспортные свойства жидкостей. В качестве донора протонов чаще всего используют кислоты, имеющие высокие константы диссоциации во многих растворителях, что приводит к высокой концентрации протонов. Однако их сильная химическая активность может приводить к деструкции полимеров, что является серьезным недостатком для практического применения. Использование в качестве протонгенерирующей добавки протонных ионных жидкостей (ПИЖ) значительно расширяет круг электролитных систем, обладающих в безводных условиях высокой электропроводностью. ПИЖ обладают высокой термической и химической стабильностью, имеют широкий температурный диапазон жидкого состояния, низкую горючесть.

Цель работы: изучение влияния природы катиона в составе протонных ионных жидкостей (трифторацетата (ТФА) диэтиламония (ДЕА), триэтиламония (ТЕА), диметилаэтиламония (ДМЕА), триэтанолламония (ТЕОА), трибутиламония (ТВА)) на электропроводность протонпроводящих гелевых электролитов на основе сополимера поливинилиденфторида-со-гексафторопропилена (PVdF-HFP).

Все ПИЖ были получены по реакции нейтрализации эквимольных количеств трифторуксусной кислоты и оснований Бренстеда без использования каких-либо растворителей. Полимерные гелевые электролиты получали путем включения жидкого пластификатора (раствора ионной жидкости в ДМФА) в полимерную матрицу с образованием стабильной структуры.

Методы исследования: спектроскопия электрохимического импеданса (Solartron 1260A); вискозиметрия (BROOKFIELD марки DV-II+).

Электропроводность, энергия активации электропроводности и вязкого течения полимерных гелевых электролитов состава 9 мас.% PVdF-HFP [у масс.% [ПИЖ] – ДМФА]

у ПИЖ	$\kappa \times 10^3, \text{Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ (298 К)		$\Delta G_{\kappa}^{\#}, \text{кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$	$\Delta G_{\eta}^{\#}, \text{кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$
	раствор	гель		
25.75% [ДЕА]/[ТФА]	12.35	10.02	9.7	17.4
25.50% [ДМЕА]/[ТФА]	9.80	7.72	9.3	15.8
25.56% [ТЕОА]/[ТФА]	6.16	5.12	11.6	20.9
25.68% [ТЕА]/[ТФА]	5.89	4.51	11.0	14.6
25.49% [ТВА]/[ТФА]	4.35	3.09	10.7	15.9

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ (грант № 16-03-00640).

**ПЛЕНКИ НА ОСНОВЕ ХИТОЗАНА И КРАХМАЛА, СОДЕРЖАЩИЕ НАНОЧАСТИЦЫ
ФОСФАТОВ КАЛЬЦИЯ**

Фадеева И.В., Рогаткина Е.В., Фомин А.С., Антонова О.С., Баринов С.М.
*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки институт металлургии и
материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук*

Нативная костная ткань человека и животных представляет собой композиционный материал из минеральной (около 60%) и органической составляющей. Биологические апатиты – минеральный компонент, составляют костной и зубной тканей. Они представляют собой наноразмерные кристаллы размером 5-50 нм вытянутой формы с катионными и анионными замещениями в кристаллической решетке гидроксиапатита (ГА, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$). Органический компонент представлен в основном коллагеном, а также неколлагеновыми белками [1]. Применение коллагена животного происхождения ограничено из-за опасности вирусной инфекции. Хитозан, который получают из хитина морских моллюсков, широко распространен в биосфере, характеризуется биологической совместимостью и варьруемой в широких пределах (в зависимости от молекулярной массы) скоростью резорбции в жидкостях организма. Кинетику резорбции также можно регулировать, смешивая хитозан с более резорбируемыми полимерами, например, крахмалом [2].

Целью настоящего исследования было изучение формирования структуры и свойств композиционных материалов хитозан-крахмал, в том числе с синтезированными *in situ* фосфатами кальция.

Синтезированы композиционные материалы на основе крахмала и хитозана, содержащие синтезированные *in situ* фосфаты кальция с соотношением кальций/фосфор = 1; 1,5 и 1,67. Методом РФА установлено, что при соотношении Ca/P = 1 формируется кристаллическая фаза брушита. При соотношении Ca/P = 1,5 и 1,67 формируется фаза апатита. Значительное уширение линий на дифрактограммах свидетельствует о нанокристаллическом состоянии ГА. Поскольку на дифрактограмме воспроизводятся все линии спектра индивидуального стехиометрического ГА, можно сделать вывод, что молекулы хитозана и крахмала не вносят искажений в структуру ГА.

ГА кристаллизуется в смеси биополимеров крахмала и хитозана в виде пластин неправильной формы размером 10-20 мкм. Из полученного композита были сформованы пленки толщиной 0,1-0,5 мм, прочность при разрыве которых составляет не менее 6 МПа, что удовлетворяет требованиям, предъявляемым к плёночным медицинским мембранам.

Работа выполнена при поддержке программы Президума РАН I.1П.

1. J. R.Lieberman, G. E. Friedlaender Bone regeneration and repair // New Jersey: Humana Press Inc51 PRADEL, W., ECKELT, U., LAUER, G.(2006). Bone regeneration after enucleation of mandibular cysts: comparing autogenous grafts from tissue-engineered bone and iliac bone. Oral surgery, oral medicine, oral pathology, oral radiology, and endodontics. 2005. **101**. С. 285-290.
2. F. L. Mi et al. Fabrication and characterization of a sponge-like asymmetric chitosan membrane as a wound dressing //Biomaterials. 2001. **22**, №2. С.165-173.

**КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ МЕТИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫ И ФОСФАТОВ
КАЛЬЦИЯ ДЛЯ МЕДИЦИНЫ**

¹Фадеева И.В., ²Трофимчук Е.С., ¹Рогаткина Е.В., ¹Фомин А.С., ³Давыдова Г.А.,
³Селезнева И.И., ¹Антонова О.С.

¹*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки институт металлургии и
материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук*

²*Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
«Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова», химический факультет, Россия,
119991, г. Москва, Воробьевы горы, д.1, стр.3.*

³*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт теоретической и
экспериментальной биофизики Российской академии наук,
142290, г. Пущино Московской обл., ул. Институтская, 3*

Метилцеллюлоза (МЦ) является продуктом крупнотоннажной химии и широко используется в пищевой, парфюмерно-косметической промышленности, в медицине. Использование композиционных материалов из МЦ и фосфатов кальция (ФК) перспективно в связи с тем, что ФК могут обеспечить биосовместимость и остеокондуктивность композиционных материалов [1], гемостатические свойства, а МЦ - придать им оптимальные механические и плёнообразующие свойства.

Секция 2

Целью настоящей работы было получение и исследование плёнок из МЦ, устойчивых в водных растворах в течение 14-21 суток, изучение их прочности при разрыве, микроструктуры и биологических свойств. ФК синтезировали при pH 5, 7, 9 и соотношении Ca/P 1, 1,5, 1,67, соответственно. Установлено, что в указанных условиях формируются дикальцийфосфат дигидрат (ДКФД), аморфный фосфат кальция, прекурсор трикальцийфосфата (АФК) и осажденный гидроксипатит (ОГА), что было подтверждено элементным и рентгенофазовым анализом. ФК синтезировали *in situ* в растворе МЦ. Препятствием к использованию композиционных материалов (КМ) является быстрая набухаемость и растворимость КМ в воде. Для снижения набухаемости и растворимости КМ из МЦ и ФК предложено использовать подход, основанный на частичном сшивании цепей полимерного компонента. Для этого было предложено использовать бленды МЦ с альгинатом натрия, который, по литературным данным [2], легко сшивается ионами двухвалентных металлов. КМ сшивали добавлением ионов кальция, цинка, железа (II) и железа (III). Установлено, что полученные КМ устойчивы в воде и водных растворах не менее 30 суток. Микроструктуру полученных материалов изучали методом СЭМ.

Посев клеток на поверхность несшитых и частично сшитых хлоридом бария плёнок из МЦ и исследование их жизнеспособности (метод прямого контакта) позволил установить отсутствие токсического действия как у несшитых плёнок, так и у плёнок, частично сшитых хлоридом бария.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант № 16-03-00820-а.

1. Медицинская керамика из замещенных фосфатов кальция / И.В. Фадеева. – М.: «КДУ», «Университетская книга», 2016. – 142 с.
2. Y. Pan, W Wang, L. Liu, H. Ge, L. Song, Y. Hu, (2017). Influences of metal ions crosslinked alginate based coatings on thermal stability and fire resistance of cotton fabrics. *Carbohydrate Polymers*, **170**, 133-139.

БИОРЕЗОРБИРУЕМЫЙ 3-D КОЛЛАГЕНОВЫЙ МАТРИКС, ПОЛУЧЕННЫЙ В ИСКУССТВЕННО СОЗДАННОЙ СРЕДЕ УГОЛЬНОЙ КИСЛОТЫ: ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗРАБОТКИ

Гурин М.В., Юдичева Ю.А., Панькина Д.А., Венедиктов А.А., Евдокимов С.В.
ООО «Кардиоплант», Пенза, Россия cardioplant.penza@yandex.ru

Биорезорбируемые 3-D коллагеновые матриксы находят широкое применение в реконструктивно-восстановительной хирургии в качестве имплантируемых медицинских изделий для тканевой регенерации. Они широко применяются в хирургической стоматологии, челюстно-лицевой хирургии, парадонтологии, для направленной регенерации мягких тканей в зоне дефекта. Матриксы для изготовления таких изделий должны обладать рядом параметров, важнейшими из которых являются биосовместимость, относительная прочность и наличие пространственной 3-D структуры. Большинство производителей коллагеновых матриксов получают конечное изделие путём растворения коллагена из соединительнотканного сырья животного происхождения с помощью кислот с последующим его осаждением и лиофилизацией. Такие подходы дают возможность получать биоматериал с заданной толщиной и являются вполне эффективными для использования в производстве. Однако у них есть и недостатки – например, недостаточные прочностные характеристики конечного изделия и остаточное содержание кислотных соединений, которое в конечном итоге влияет на реакцию окружающих тканей после имплантации. Эти обстоятельства заставляют искать новые способы обработки коллагенсодержащего сырья.

Перспективным направлением является изучение воздействия на соединительнотканное коллагенсодержащее сырьё угольной кислоты с сохранением нативных архитектурных свойств материала. Коллаген способен набухать и растворяться в кислой среде в зависимости от степени закисления раствора и того, в каком виде он подвергается обработке. Степень денатурации коллагена также зависит от агрессивности среды. Как известно, угольная кислота относится к слабым неустойчивым кислотам. Низкое значением pH формируется только при высоком давлении насыщающего воду CO₂. [1] Сброс давления ведет к распаду соединения на углекислый газ и на воду, что может оказаться полезным при производстве коллагеновых матриксов, поскольку в этом случае кислота она не требует нейтрализации или удаления. В разработанном протоколе использовали соединительнотканное сырьё ксеногенного происхождения, очищали их и для медленного набухания помещали на длительное время в среду угольной кислоты, искусственно созданную давлением. Сырьё загружали в ёмкость с дистиллированной водой, которую помещали в герметичный реактор, куда подавали углекислый газ и создавали высокое давление. После сброса давления полученные матриксы подвергали лиофилизации и стерилизации. С опытными образцами матриксов проводили «*in vitro*» тест на клеточных культурах с целью оценки цитотоксичности и пролиферативной активности клеток. Также было проведено исследование «*in vivo*» на модели гетеротопической имплантации лабораторным

животным с референтными образцами известных медицинских изделий. Результаты исследований показали высокую степень биосовместимости матриц и управляемое биологическое поведение полученных образцов.

Пигалева М.А., ФГОУ «МГУ им. М.В.Ломоносова», Особенности организации сополимеров в растворе уксусной кислоты и создание на их основе композитов с металлическими наночастицами», г.Москва, 2015г.

ЗВЕЗДОБРАЗНЫЕ НАНОМАТЕРИАЛЫ С ОКСАДИАЗОЛЬНЫМИ ФРАГМЕНТАМИ: МОДЕЛИРОВАНИЕ, ПРОГНОЗ, СИНТЕЗ

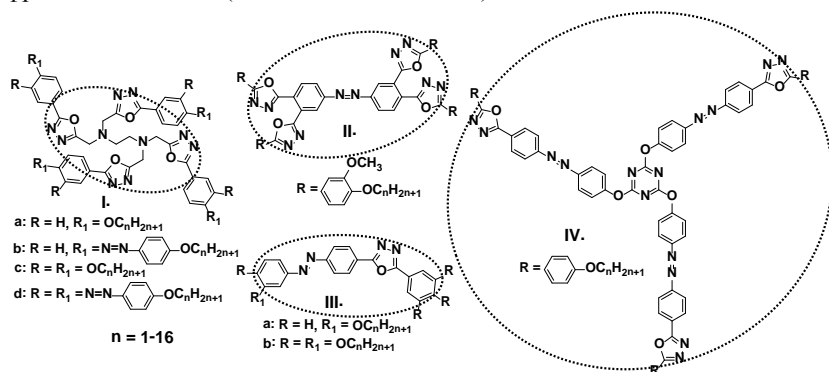
Бумбина Н.В., Жарникова Н.В., Аكوпова О.Б., Смирнова А.И., Усольцева Н.В.

НИИ Наноматериалов, Ивановский государственный университет, Иваново, Россия
n_bumbina@mail.ru

Производные 1,3,4-оксадиазола часто применяются для получения электроно-транспортных/дырочно-блокирующих материалов, используемых как светоизлучатели в электролюминесцентных диодах. Они имеют ряд преимуществ: обладают высокой термической и гидролитической стабильностью, устойчивостью к окислительной деструкции, фотолюминесцентными свойствами с высокими квантовыми выходами, хорошими электроноакцепторными характеристиками и т.д. Задача создания таких наноматериалов жидкокристаллической природы на основе априорного предсказания заданного типа мезоморфизма является важным направлением решения проблемы сокращения трудо- и энергозатрат при их дизайне и синтезе.

Ранее было показано [1], что метод прогнозирования мезоморфизма с помощью молекулярных параметров [2] применим и к достаточно сложным звездообразным дискотическим соединениям (ЗДС) [3, 4]. По результатам прогноза выявлен ряд закономерностей влияния молекулярной структуры ЗДС на проявление ими мезоморфизма, присущего дискотическим мезогенам.

В данной работе представлены четыре новые серии ЗДС с азо-группами и оксадиазольными фрагментами I–IV (всего 128 соединений).



По данным прогноза выявлено 37 структур с потенциальным формированием ими Col-мезофаз (Ia,c; II) и 6 структур – с N_D-фазой (IV). Соединения серии III с короткими углеводородными радикалами (n ≤ 10) имеют склонность к формированию мезоморфизма, характерного для каламитных мезогенов, в то время как гомологи с длинными радикалами (n ≥ 11) – для

дискотических мезогенов. Для 16 соединений из всех рассмотренных прогноз мезоморфизма равновероятный («да/нет»), для остальных – отрицательный. Разработана стратегия синтеза ряда соединений.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ, грант № 16.1037.2017/4.6

1. М.И. Ковалева, О.Б. Аكوпова. *Жидк. крист. и их практич. использ.*, 2015, **15**, 94-101.
2. О.Б. Аكوпова, Д.А. Аков. *Программа для ЭВМ «СМР ChemCard»*, № Гос. Рег. 2012610165, 10.01.2012
3. О.Б. Аكوпова, М.И. Ковалёва, Н.В. Усольцева, Т.С. Капралова, Л.А. Онучак. *Жидк. крист. и их практич. использ.*, 2016, **16**, 91-98.
4. N.V. Usol'tseva, O.B. Akopova, A.I. Smirnova, M.I. Kovaleva, N.V. Bumbina, N.V. Zharnikova. *Phase Transitions*, 2017, DOI: 10.1080/01411594.2017.1309405.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГИДРОГЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ ПОЛИ(N-ИЗОПРОПИЛАКРИЛАМИДА) С ДОБАВКАМИ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ

Зарипова Ю.Ф.

Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань, Россия
yulia.zaripova@mail.ru

Одним из интересных и перспективных примеров гидрогелей является гидрогель на основе поли(N-изопропилакриламида) (сокращенно PNIPA). Его относят к термочувствительным полимерам. При

Секция 2

нагревании в воде выше 34 °С он подвергается обратимому фазовому переходу из набухшего гидратированного состояния в уменьшенное обезвоженное состояние, теряя более 90% своего объема. Таким образом, температура разрушения очень близка к температуре человеческого организма. Также он не токсичен. В связи с этим гель на основе этого полимера может оказаться перспективным для применения в фармацевтике и медицине.

Исследования PNIPА гелей с добавками биологически активных веществ в первую очередь направлены на разработку новых эффективных систем доставки лекарств. Добавки влияют на свойства геля [1], при этом возможно изменение и его структуры. И именно структурные факторы будут во многом определять эффективность доставки лекарств. Все это требует комплексного исследования для оценки перспективности применения гидрогелей в этой области.

В нашей работе мы изучили следующие добавки: модельное вещество фенол, нейромедиатор дофамин; лекарственные средства - ибупрофен, метилсалицилат и этилсалицилат; антиоксиданты - метилпарабен и метилгаллат.

Методом инфракрасной (ИК) спектроскопии было изучено влияние добавок биологически активных веществ и их концентраций на температуру разрушения структуры водного геля. Методом ДСК были изучены обратимость влияния температуры на поведение геля и тепловые эффекты. Также методом ИК-спектроскопии была изучена прочность межмолекулярных взаимодействий в образцах высушенного геля с добавками.

Температурные измерения показали, что структура геля разрушается при повышении температуры с выделением воды и добавки. При дальнейшем охлаждении гель возвращается в начальное состояние. Обнаружено, что температура разрушения гидрогеля зависит от природы и концентрации добавки.

С помощью ДСК-анализа водных образцов гидрогелей уточнены температуры их разрушения, показана обратимость влияния температуры на поведение геля.

Показано, что введение добавки приводит к небольшому изменению прочности межмолекулярных взаимодействий в гидрогеле.

На основе полученных данных можно сказать, что гидрогели на основе PNIPА могут быть перспективными в качестве средств доставки лекарственных препаратов. Однако для того, чтобы этот процесс был эффективным, нужно правильно подобрать соотношение геля:БАВ. В дальнейшем мы рассмотрим поведение гелей на основе PNIPА с другими лекарствами и изучим процесс выделения лекарства при разрушении геля.

1. E. Manek, A. Domjan, A. Menyhard, K. Laszlo. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2015, 120, 1273-1281.

СИНТЕЗ АЛГОРИТМОВ УПРАВЛЕНИЯ ПРОЦЕССОМ ДОПОЛИАМИДИРОВАНИЯ ПОЛИАМИДА-6

Алексеев Е.А., Головушкин Б.А., Лабутин А.Н.

Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия
aaa90@inbox.ru

Одной из актуальных проблем химии высокомолекулярных соединений является получение полиамида-6. Благодаря своим свойствам полимер находит широкое применение в различных отраслях промышленности и медицине в качестве лигатурного материала и искусственных кровеносных сосудов. Традиционно процесс полимеризации капролактама в расплаве протекает при температурах 250÷270 °С. Проведение синтеза полиамида-6 по технологии [1-2], предусматривает введение дополнительной стадии твёрдофазного дополиамидирования, которая позволяет существенно снизить температуру полимеризации на 40÷50 °С и содержание низкомолекулярных соединений в полимере, что приводит к повышению физико-химические свойства готового продукта.

Объектом исследования служил трубчатый химический реактор, в котором протекает стадия твёрдофазного дополиамидирования в процессе синтеза полимера.

Цель работы заключалась в синтезе регуляторов концентрации капролактама в гранулах полимера и температуры гранул на выходе из реактора, обеспечивающих заданное значение регулируемого параметра в условиях действия возмущений.

Для решения поставленной задачи в работе было получено математическое описание реактора в пространстве состояний. Результаты компьютерного моделирования действия возмущений на реактор показали необходимость применения регуляторов, обеспечивающих стабилизацию объекта. Проведённое компьютерное моделирование работы пропорциональных регуляторов концентрации мономера и температуры гранул на выходе, полученных методами модального управления, показало, что их

Секция 2

применение позволяет сократить время переходных процессов, а также обеспечить стабилизацию концентрации в допустимых пределах ошибки измерения. При использовании пропорционального регулятора температуры гранул на выходе наблюдается статическая ошибка. Расширив исходное пространство состояния уравнением для изменения ошибки регулирования, методами модального управления было получено выражение пропорционально-интегрального закона регулирования температуры.

Предложенные в работе алгоритмы регулирования позволят обеспечить стабилизацию концентрации мономера в гранулах полимера и температуры гранул на выходе при действии возмущений, что приведёт к улучшению свойств готового продукта.

1. Л.Н. Мизеровский, Ю.М. Базаров, М.Г. Павлов. *Ж. Хим. Волокна*, 2003, **5**, 15-19.

2. Л.Н. Мизеровский, Ю.М. Базаров, М.Г. Павлов. *Ж. Хим. Волокна*, 2003, **6**, 9-14.

ОЦЕНКА СОДЕРЖАНИЯ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ В ВЕГЕТАТИВНОЙ ЧАСТИ ТОПИНАМБУРА И ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ

Бычкова А.Н.^{1,2}, Прусова С.М.¹

¹*Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия*

²*Ивановский государственный химико-технологический университет*

Anna.Bychkova150397@gmail.com

Широкий спектр продуктов, производимых из целлюлозы, определяет необходимость постоянного роста ее производства. Несмотря на наличие значительной сырьевой базы, в последнее время, ведутся интенсивные поиски новых видов целлюлозосодержащего сырья для получения целлюлозы, а также исследуются выделение и свойства целлюлозы из различных целлюлозосодержащих растений.

В большом количестве целлюлоза содержится в волокнах хлопка и льна, которые в большинстве случаев являются импортным и дорогостоящим сырьем.

В России одним из основных источников целлюлозы является древесина. Но кроме целлюлозы в древесине содержится до 25-30% лигнина и других примесей, затрудняющих извлечение целлюлозы.

Топинамбур или подсолнечник клубненосный, в последнее время широко культивируется с целью получения лекарственного препарата - инулина. Кроме этого предварительными исследованиями показано, что в стеблях топинамбура содержится более 40 % целлюлозы.[1]

Вегетативная часть топинамбура представляет собой лигноуглеводный комплекс, около 40% приходится на целлюлозу, а оставшиеся 60% приходятся на лигнин, гемицеллюлозу и другие нецеллюлозные компоненты.[1]

Исследования химического состава вегетативной части топинамбура проводились по методикам, утвержденным ГОСТом. Выделение технической целлюлозы из растительного сырья, осуществляется обработкой биомассы 18% водным раствором NaOH, при непосредственном разделении биомассы на коровую часть и сердцевину. Было установлено, что коровая часть составляет порядка 93-94% биомассы.

При данной обработке биомассы средний выход альфа-целлюлозы составил: в коре - 53,3%, а в стебле - 67,8%.

Для установления фундаментальных характеристик строения и свойств целлюлозы топинамбура, в работе была изучена структура целлюлозы с помощью ИК-спектроскопии.

ИК – спектры образцов снимали на Фурье-спектрометре «VERTEX 80V» в диапазоне от 400–4000 см⁻¹. Для приготовления образцов, целлюлозу растирали с KBr в соотношении 2 мг вещества на 100 мг KBr с последующим прессованием смеси в пресс-форме.

На основании данных спектроскопического исследования структуры однолетних целлюлозосодержащих культур, показано, что в целях комплексного использования сырья представляется весьма перспективным переработка твердого остатка вегетативной части топинамбура с получением в качестве продукта целлюлозы.

1. Л.А. Дорофеева, Н.Ю. Ким, Т.В.Рязанова, Н.А. Чупрова Переработка вегетативной части топинамбура. 1. Оптимизация процесса получения экстрактов из вегетативной части топинамбура // *Химия растительного сырья*. 1998. **2**, 53–57.

ПОЛУЧЕНИЕ ОКСИДОВ ЖЕЛЕЗА ДЛЯ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ

Румянцев Р.Н., Лапшин М.А., Ильин А.А., Волкова А.В.

Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

rnr86@ya.ru

Оксиды железа находят широкое применение в качестве магнитных материалов, пигментов, компонентов керамики, катализаторов и сорбентов. Оксидные материалы, используемые в различных

Секция 2

отраслях промышленности, должны удовлетворять различным требованиям. Оксиды железа, используемые в качестве катализаторов или их компонентов, должны обладать высокой удельной поверхностью и дисперсностью, а также не содержать в своем составе примесей, которые являются каталитическими ядами.

Анализ рынка сырья показал, что оксид железа производится в виде порошка многими отечественными и зарубежными предприятиями. В России оксид железа получают, в основном, путем терморазложения хлорида в распылительных колоннах и методом осаждения по сульфатной технологии. Однако, хлорид- и сульфит-ионы являются ядами для большинства катализаторов, кроме того, полученные таким способом оксиды, имеют низкую удельную поверхность, что делает их не пригодными для использования в качестве катализаторов. При осаждении в качестве исходного сырья целесообразно использовать нитраты, так как нитрат-ионы не являются ядом для катализатора и легко удаляются при прокаливании. Следует отметить, что методы осаждения имеют существенные недостатки, которые обусловлены наличием большого числа сточных вод и газовых выбросов, которые необходимо утилизировать.

В последние двадцать лет большое распространение получил метод механохимического синтеза (МХС), так как позволяет существенно упростить технологию получения различных классов неорганических материалов, получать порошки в высокодисперсном состоянии, а также проводить процессы без использования больших количеств растворителей.

В работе с привлечением методов рентгенофазового, рентгеноструктурного, синхронного термического анализа, а также сканирующей электронной микроскопии исследуются процессы получения оксидов железа путем окисления металлических порошков. В качестве дисперсионной среды использовались вода и растворы щавелевой кислоты. Установлено, что наиболее эффективным окислителем металлических порошков является 25%-ная щавелевая кислота использование которой совместно с методом МХС позволяет получить анионно-модифицированные $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ с площадью поверхности от 70 до 120 м²/г. Использование в качестве дисперсионной среды воды приводит к образованию магнетита с поверхностью 34 м²/г. Необходимо отметить, что площадь поверхности полученных образцов в 5-10 раз выше, чем у образцов промышленного производства, полученных разложением хлоридов и по сульфатной технологии.

Работа выполнена в соответствии с государственным заданием Минобрнауки РФ Проект 3.1371.2017/4.6 (в части МХО металлических порошков водой и исследований свойств полученных оксидов) и частичной поддержке стипендии Президента РФ для молодых ученых и аспирантов, осуществляющих перспективные научные исследования и разработки по приоритетным направлениям модернизации российской экономики (2016-2018 г) №СП-3477.2016.1 (МХО металлических порошков растворами щавелевой кислоты и исследования их свойств).

СИНТЕЗ НОВЫХ ФАЗ В СИСТЕМЕ NiO–SiO₂–TiO₂–H₂O

Гатина Э.Н., Масленникова Т.П., Кузьмина Е.Н.

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена
Трудового Красного Знамени Институт химии силикатов им.*

И.В. Гребениčkова Российской академии наук (ИХС РАН)

Санкт-Петербург, Россия gatina.en@iscras.ru

В настоящее время, благодаря стремительному развитию науки, наноматериалы, имеющие в своей структуре диоксид титана, обладают принципиально новыми характеристиками, используемыми в промышленности, охране окружающей среды и других примечаниях. Такие материалы обладают высокой фотокаталитической активностью, нетоксичны и стабильны. Физическими и химическими свойствами можно управлять с помощью изменений размера его частиц, морфологии и фаз [1]. Трубчатые формы соединений проявляются в разных типах и размерах. Известны волокнистые минералы серпентина хризотил Mg₃Si₂O₅(OH)₄ и пекораит Ni₃Si₂O₅(OH)₄, имеющие трубчатую структуру из октаэдров NiO₆ и тетраэдров SiO₄ [2], различные вариации силикатных нанотрубок [3]. Ранее проводился гидротермальный синтез в системах MgO–SiO₂–TiO₂–H₂O. При добавлении TiO₂ в систему оксидов магния и кремния в гидротермальных условиях можно получить трубки, пластины и конусы наноразмерного масштаба, свойства которых будут отличаться, от свойств исходной хризотиловой матрицы [4]. Синтез образцов был проведен из смесей оксидов никеля и кремния, в качестве источника титана добавляли TiO₂ (реактив) и Ni₂Ti_{0,1}SiO₄ различного состава (получен твердофазным синтезом). В качестве среды были использованы водные растворы NaOH и NaF различной концентрации, при различных температурно-временных параметрах (T_{синтеза}=300–400°C, P=70 МПа, τ_{обр.}=24 часа) и соотношении исходных оксидов к прекурсор (NiO:SiO₂:TiO₂ = 1:1:0.2/0.4/0.6). После извлечения смесей из автоклава их промывали дистиллированной водой и высушивали при температуре 110 °С, далее

исследовали все образцы методами РФА, ИК-спектроскопии и ПЭМ. Добавление диоксида титана в реакционную смесь не мешало образованию нанотрубок. Данные РФА подтверждают наличие помимо нанотрубчатой фазы, примесных фаз ($\text{Ni}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$; $\text{Ni}(\text{OH})_2$; NiO ; Ni_2SiO_4 ; $\text{Ni}_{2,44}\text{Ti}_{0,72}\text{SiO}_{0,07}\text{O}_4$). По результатам работ установлено, что для быстрого протекания реакции образования трубчатых соединений, минимизации примесей, и как следствие более полному прохождению реакции образования нанотрубок необходимо дальнейшее увеличение концентрации щелочи в гидротермальном растворе, увеличение температуры и продолжительности обработки. Работа по синтезу титаносодержащих наночастиц состава $(\text{Ti-Ni})_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ (диоксид титана, титанат никеля различного состава) приведет к появлению необычных свойств [5,6]. Изучение этих свойств является приоритетной задачей, так как составляют основу для множества направлений прикладного использования этих объектов.

1. D.H. Kim. *Catal. Commun.*, 2008, **9**, 654-657.
2. Т.П. Масленникова, Э.Н. Корыткова. *Ж. Физика и химия стекла*, 2013, **39**, 1, 99-107.
3. G. Farid, M. Krug. *Chem. Mater.*, Article ASAP, 2017, 1-8.
4. Т.П. Масленникова, Э.Н. Корыткова, Э.Н. Гатина, Л.Н. Пивоварова. *Ж. Физика и химия стекла*, 2016, **42**, 6, 815-818.
5. F. Alvarez-Ramírez, J.A. Toledo-Antonio, C. Angeles-Chavez, J.H. Guerrero-Abreo, E. Lopez-Salinas. *J. Phys. Chem.*, 2011, **115**, 11442-11446.
6. M. Riazian. *Int. J. Nano Dimens.*, 2014, **5(2)**, 123-131.

ПЛЕНКИ НА ОСНОВЕ НАНОДИСПЕРСНЫХ ОКСИДОВ АЛЮМИНИЯ И ЖЕЛЕЗА: ПОЛУЧЕНИЕ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Михайлов В.И.¹, Кривошапкин П.В.², Кривошапкина Е.Ф.^{1,2}, Сталюгин В.В.³.

¹Институт химии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар, Россия

²Университет ИТМО, Санкт-Петербург, Россия

³Сыктывкарский государственный университет, Сыктывкар, Россия
system14@rambler.ru

Благодаря уникальным свойствам материалов в наноструктурном состоянии, они имеют широкое применение в медицине, промышленности, информационных и биотехнологиях. Особенно актуальна в настоящее время разработка композиционных наноматериалов с новыми (отсутствующими у компонентов в отдельности) или улучшенными свойствами. Наиболее перспективными для получения композиционных наноматериалов являются методы «мягкой» химии, в том числе золь-гель метод, позволяющий контролировать состав, дисперсность частиц, а, следовательно, и свойства конечных продуктов. При использовании композиционных материалов в промышленных масштабах помимо высокой эффективности важным фактором является стоимость продукта. Ее снижение может быть осуществлено путем использования недорогих прекурсоров, «мягких» методов синтеза и отказа от органических растворителей в пользу водных систем.

В данной работе с использованием золь-гель метода получены композиционные материалы в виде пленок (рис.) на основе нанодисперсных оксидов алюминия и железа (III) с различным соотношением компонентов. Изучены спектральные, физико-химические, каталитические (по отношению к пероксиду водорода) и адсорбционные (по отношению к соединениям Cr(VI)) свойства полученных систем.

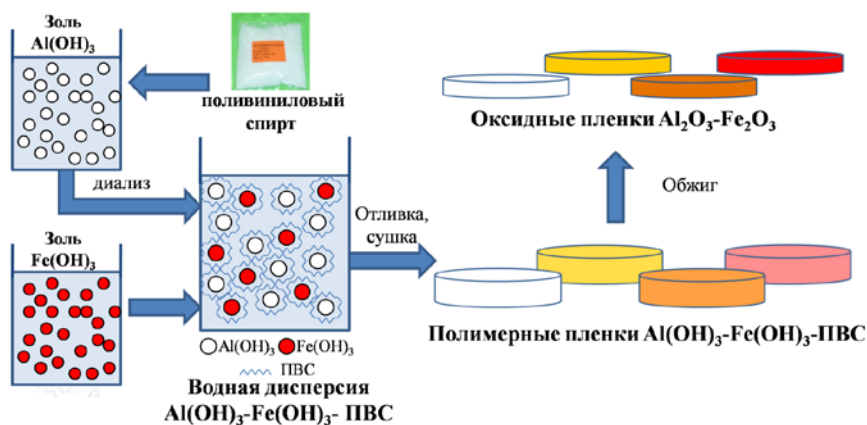


Рисунок. Схемы синтеза композиционных пленок состава $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$

Секция 2

Исследованные характеристики позволяют рекомендовать пленки в качестве составляющих оптических устройств, а также для очистки воды и других жидкостей. В последнем приложении пленки могут быть использованы как в исходной форме, так и в виде нанесенного на поверхность керамической мембраны слоя.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 17-73-10272). Исследования выполнены с использованием оборудования ЦКП «Химия» Института химии Коми НЦ УрО РАН

ИЗУЧЕНИЕ ONE-POT МЕТОДИКИ ПОЛУЧЕНИЯ МОДИФИЦИРОВАННОГО КРЕМНЕЗЕМА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ТЕМПЛАТА

Лебедев М.Д., Гончаренко А.А., Румянцев Е.В.

*Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия
MaximLebedev37@gmail.com*

Одним из важнейших направлений синтеза новых материалов является получение наночастиц. На их основе создаются функциональные материалы с заданными структурными и морфологическими параметрами. Это, в значительной мере, обусловлено потребностями в увеличении эффективности использования материалов за счет наноразмерности и получения гибридных и композитных материалов. Наночастицы перспективны для использования их в качестве сорбентов, систем точечной доставки лекарственных препаратов, а также в катализе.

Для получения наночастиц кремнезёма, за основу был взят золь-гель метод, сутью которого является гидролиз и последующая конденсация алкоксисиланов, приводящая к образованию твердых частиц оксида кремния с модифицированной функциональными группами поверхностью. Для контроля морфологических характеристик в ходе синтеза, нами был использован темплат. Получение материалов на основе темплата основано на создании предорганизованных шаблонов, которые являются структурообразующими элементами для растущей матрицы силикагеля. Новшества процесса получения наночастиц кремнезема заключается в проведении всех стадий процесса в одном стакане (one-pot) и использование особого ПАВ – додецилдиметиламин N-оксида. Уникальные свойства данного соединения приводят к: избавлению от необходимости добавления щелочных агентов в ходе синтеза, которые являются катализаторами процесса поликонденсации гидролизованных алкоксисиланов; уменьшению количества добавляемого этанола, как компонента повышающего растворимость тетраэтоксисилана (ТЭОС) в воде; простоте удаления темплата путем промыванием полученных частиц в этаноле. Функциональные органические группы при этом сохраняются, что позволяет получать модифицированные наночастицы кремнезема. В целом, преимущества данного подхода заключены в простоте проведения синтеза частиц необходимого состава.

Для выполнения данной работы мы поставили перед собой следующие задачи: изучить процесс протекания синтеза в среде ПАВ, подобрать идеальные условия проведения синтеза и необходимые соотношения реагентов. Для выполнения поставленных задач мы варьировали следующие параметры:

- Мольные соотношения алкоксисиланов.
- Природу и объем реакционной среды.

Стратегическая цель работы заключается в доработке условий проведения синтеза с максимальным выходом частиц кремнезёма, имеющих определенный состав и морфологические характеристики.

Для анализа полученных частиц были использованы следующие методы: сканирующая электронная микроскопия; ИК-спектроскопия; низкотемпературная адсорбция/десорбция азота, динамическое рассеяние света в электрическом поле.

Работа выполнена при поддержке программы «УМНИК» №11126ГУ/2016 (код 0025510)

ИЗУЧЕНИЕ АДСОРБЦИОННЫХ И КАТАЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СИНТЕЗИРОВАННОГО ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ ДИОКСИДА ТИТАНА, МОДИФИЦИРОВАННОГО ОКСИДОМ ВОЛЬФРАМА (VI)

¹Кропотов С.Ю., ²Герасимова Т.В., ²Агафонов А.В.

¹Ивановский государственный химико-технологический университет, Россия

²Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия

kropotov-s-u@yandex.ru

Среди полупроводниковых материалов диоксид титана (TiO₂) в анатазной фазе был показан как превосходный и широко используемый фотокатализатор для деградации различных органических загрязнений из-за его физической и химической стабильности, высокой окислительной способности,

Секция 2

высокой каталитической активности, долговременной фотостабильности, низкая стоимость и простота производства. Основным недостатком коммерческого использования TiO₂ является его большая ширина запрещенной зоны (3,2 эВ для анатаза) и относительно высокая скорость рекомбинации фотоиндуцированных электронно-дырочных пар. очень перспективным подходом является комбинация TiO₂ с оксидами металлов, такими как V₂O₅, ZnS, InVO₄, WO₃ или графена. Триоксид вольфрама (WO₃) представляет собой оксид переходного металла, который проявляет структурные превращения и субстехиометрические фазовые переходы. Триоксид вольфрама имеет кубическую структуру, подобную перовскиту, благодаря угловому разделению регулярных октаэдров с атомами кислорода на углах и атомом вольфрама в центре каждого октаэдра. Одной из главных особенностей является то, что WO₃ имеет меньшую ширину запрещенной зоны (2,8 эВ), чем TiO₂, и лучше поглощает видимый свет. Более того, WO₃ имеет подходящий потенциал зоны проводимости и действует как место захвата для фотовозбужденных электронов из TiO₂. В последние годы синтез WO₃ / TiO₂ был синтезирован с использованием различных методов, таких как золь-гель, ультразвуковой распылительный пиролиз, шаровая мельница, гидротермальная обработка, золь-преципитация и пропитка для улучшения фотокаталитической активности TiO₂ при видимом свете.

Целью работы являлась разработка методики получения порошков диоксида титана, модифицированного оксидом вольфрама (VI), приготовленного по золь-гель методике из вольфрамовой кислоты, а также изучение адсорбционных и каталитических свойств полученных порошков.

Состав получаемых образцов был исследован при помощи рентгенофазового анализа. Методом низкотемпературной адсорбции-десорбции азота исследована структура формируемых материалов, обладающих мезопористой структурой образованных наночастиц. Были проведены измерения фотокаталитического разложения органического красителя – радомин Б. Фотокатализ проводился при использовании суспензий порошков полученных материалов, которые в свою очередь подвергались воздействию ультрафиолетового света.

Авторы благодарят РФФИ за финансовую поддержку исследований (грант № 15-43-03148). Исследование проведено с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ИХР РАН

АЛКОКСОАЦЕТИЛАЦЕТОНАТЫ НИКЕЛЯ В КАЧЕСТВЕ ПЕРСПЕКТИВНЫХ ПРЕКУРСОРОВ ТОНКИХ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ПЛЁНОК NiO

Иванова В.М.^{1,2}, Горобцов Ф.Ю.^{1,2}, Симоненко Н.П.¹, Симоненко Е.П.¹, Севастьянов В.Г.¹, Кузнецов Н.Т.¹

¹Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, Москва, Россия

²Институт тонких химических технологий, Московский технологический университет, Москва, Россия
vlada-2@mail.ru

Как известно, одной из основных задач современной химии является создание и совершенствование методов синтеза функциональных наноматериалов различного типа, таких как нанодисперсные порошки, тонкие плёнки, объёмная керамика, композиционные материалы. При этом на сегодняшний день одним из наиболее универсальных методов направленного синтеза наноматериалов различного типа является золь-гель технология [1-6], основанная в частности на применении в качестве прекурсоров гидролитически активных гетеролигандных комплексов металлов. При этом в последнее время в различных областях промышленности (энергетика, сенсорика, катализ) всё большая потребность возникает тонкоплёночных нанодисперсных структурах на основе оксида никеля. Таким образом, целью данной работы являлось изучение процесса синтеза алкоксоацетилацетонатов никеля в качестве прекурсора тонких плёнок NiO. Синтез гетеролигандного комплекса $[\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_{2-x}(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_x]$ проводился путём термообработки раствора ацетилацетоната никеля в н-бутаноле, в результате чего происходило частичное деструктивное замещение хелатных лигандов на алкоксильные фрагменты. Данный процесс контролировался с применением электронной (УФ-) и колебательной (ИК-) спектроскопии. Также для характеристики комплексов был использован метод рефрактометрии, а реология растворов изучалась с помощью ротационной вискозиметрии. С использованием полученного раствора прекурсоров методом dip-coating было нанесено покрытие оксида никеля на кремниевую подложку, микроструктура которого изучалась с помощью сканирующей зондовой микроскопии.

1. V.G. Sevast'yanov, E.P. Simonenko, N.P. Simonenko, N.T. Kuznetsov. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 2012, **57**, 307-312.

2. E.P. Simonenko, N.P. Simonenko, V.G. Sevastyanov, N.T. Kuznetsov. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 2012, **57**, 1521-1528.

3. E.P. Simonenko, A.V. Derbenev, N.P. Simonenko, V.G. Sevastyanov, N.T. Kuznetsov. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 2015, **60**, 1444-1451.

4. Н.П. Симоненко, Е.П. Симоненко, В.Г. Севастьянов, Н.Т. Кузнецов. *Ядерная физика и инжиниринг*, 2014, **3**, 331-336.
 5. N.P. Simonenko, N.P. Simonenko, V.G. Sevastyanov, N.T. Kuznetsov. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 2015, **60**, 795-803.
 6. N.P. Simonenko, N.P. Simonenko, V.G. Sevastyanov, N.T. Kuznetsov. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 2016, **61**, 667-673.

ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ РАСТВОРОВ ИСХОДНЫХ СОЛЕЙ НА МОРФОЛОГИЮ КСЕРОГЕЛЕЙ И ПОРОШКОВ $ZrO_2 - Yb_2O_3$

Губарева В.Е., Подзорова Л.И., Ильичева А.А., Михайлина Н.А., Коновалов А.А., Пенькова О.И.
 ФГБУН Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН
 г. Москва, Россия valeriagubareva@mail.ru

Порошковые системы на основе диоксида циркония в настоящее время вызывают значительный интерес как носители во множестве каталитических процессов, таких как низкотемпературное окисление CO, риформинг метанола и этанола, гидрирование CO_2 до метана и пр. Важным требованием для порошков на основе ZrO_2 являются высокая дисперсность, обеспечивающая развитую поверхность контактов реагентов, и, таким образом, высокую каталитическую активность. Золь-гель синтез предоставляет возможность контролировать процессы агломерирования прекурсоров порошков с этапа формирования первичных частиц. Целью работы стало изучение влияния концентрации растворов исходных солей на морфологию ксерогелей и порошков $ZrO_2 - Yb_2O_3$.

Сложные гидрогели получали золь-гель методом, обеспечивающим высокую гомогенность распределения компонентов и получение нанопорошков с размерами индивидуальных частиц от 20 до 50 нм [1].

Исследования проводили методами термогравиметрического и рентгенофазового анализов, низкотемпературной адсорбции – десорбции азота, лазерной дифракции и растровой электронной микроскопии. В работе представлены результаты изучения морфологии и дисперсности порошков, полученных из 0,5 и 1 М растворов исходных солей после термообработки при 180, 450 и 950°C.

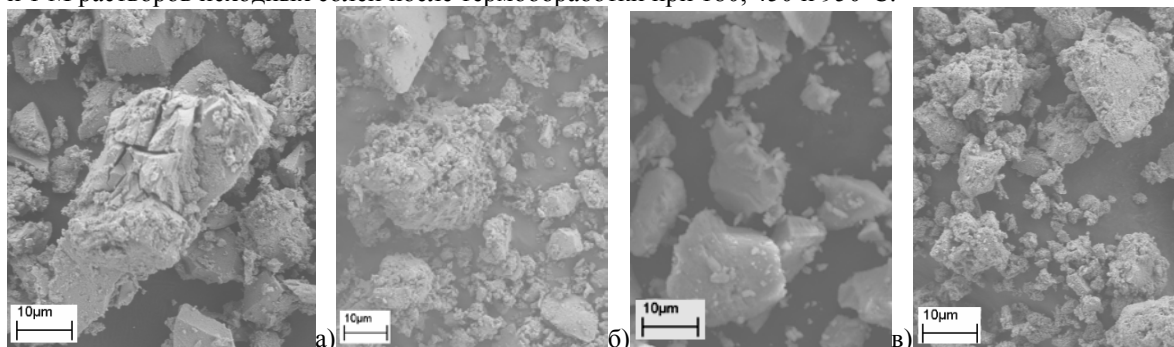


Рис. 1. Морфология порошков: а) $ZrYb(0,5M)$ при 450°C, б) $ZrYb(1M)$ при 450°C, в) $ZrYb(0,5M)$ при 950°C, г) $ZrYb(1M)$ при 950°C

В докладе обсуждена специфика формирования агломератов системы $ZrO_2 - Yb_2O_3$ с увеличением температуры обработки в зависимости от концентрации растворов исходных солей.

1. В.Е.Губарева, А.А.Ильичева, Н.А.Михайлина, Л.И. Подзорова, С.В.Куцев труды Второй Всероссийской молодежной научно-технической конференции с международным участием «ИННОВАЦИИ В МАТЕРИАЛОВЕДЕНИИ», ИМЕТ РАН 1-4 июня 2015 г., с. 232.

ОСОБЕННОСТИ ГИДРОТЕРМАЛЬНО-МИКРОВОЛНОВОГО СИНТЕЗА ОРТОГЕРМАНАТА ВИСМУТА В ПРИСУТСТВИИ ПАВ

Гайтко О.М.¹, Веселова В.О.^{1,2}, Руднев П.О.^{1,3}, Егорышева А.В.¹

¹Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, Москва, Россия

²Высший химический колледж Российской академии наук, Москва, Россия

³Факультет наук о материалах МГУ им М.В. Ломоносова, Москва, Россия

olenka-gajtko@yandex.ru

Одним из наиболее используемых материалов для создания сцинтилляционных счетчиков является ортогерманат висмута [1,2]. Современная тенденция к миниатюризации приборов и стремление к удешевлению производства требуют создания методик синтеза высококачественной керамики на его

Секция 2

основе. Ранее нами были изучены процессы фазообразования в системе $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3\text{-GeO}_2\text{-H}_2\text{O-NH}_{3\text{aq}}$ в гидротермально-микроволновых условиях и синтезирован высокодисперсный $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$. Целью данной работы стало установление возможности направленного изменения морфологии ортогерманата висмута путем введения дополнительных агентов.

Для достижения поставленной цели были выбраны поверхностно-активные вещества разных типов. В качестве катионного ПАВ был взят додецилтриметиламмония бромид $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$ (DOB). Добавление DOB в очень малых количествах (0,1 мл 0,1М водного раствора) не изменяло фазовый состав и позволяло получить однофазный ортогерманат висмута. К сожалению, малая концентрация ПАВ не позволила оказать значительного влияния на морфологию ортогерманата висмута. Образец состоял из веерообразных дендритов, характерных для случая без введения ПАВ. Введение DOB в реакционную смесь в количествах $\geq 0,5$ мл 0,1М водного раствора приводило к восстановлению висмута до металла и образованию наряду с целевым ортогерманатом обогащенных висмутом фаз Bi_2GeO_5 и BiOBr .

В качестве анионоактивного ПАВа был выбран лаурилсульфат натрия (SLS). Было установлено, что при продолжительности синтеза 2 часа его введение в систему не влияет на фазовый состав продукта вне зависимости от его концентрации. Однако уже введение 2,5 мл 0,1М водного раствора SLS позволяет снизить время синтеза до 10 минут. Морфология частиц сильно зависела от концентрации SLS. При малых количествах ПАВ в системе наблюдался дендритный рост частиц, постепенное увеличение содержания ПАВ вызвало укрупнение размера отдельных кристаллитов, но уменьшение среднего размера агломератов. Частицы имели форму треугольных призм. Дальнейшее варьирование условий позволило получить частицы эллипсоидной, близкой к сферической, формы.

Таким образом, в результате данной работы было установлено влияние ПАВов различных типов на фазовый состав и морфологию продукта.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ №17-03-00231а.

1. T. A. DeVol, S. B. Chotoo, R. A. Fjeld. *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. A*, 1999, **425**, 228–231.
2. T. J. Boyle, E. Sivonxay, P. Yang, M. Rodriguez, B. Hernandez-Sanchez, N. S. Bell, A. Velazquez, B. Kaehr, M. Bencomo, J. J. Griego, P. Doty. *J. Mater. Res.* 2014, **29**, 1199–1209.

СИНТЕЗ МИКРОМЕЗОПОРИСТЫХ НАНОСТЕРЖНЕЙ ДИОКСИДА ТИТАНА, МОДИФИЦИРОВАННЫХ НАНОЧАСТИЦАМИ ЖЕЛЕЗА С ПОМОЩЬЮ МИКРОВОЛНОВЫХ ВОЗДЕЙСТВИЙ

Герасимова Т.В., Краев А.С., Агафонов А.В.
Институт химии растворов РАН, г. Иваново, Россия
t_v_gerasimova@mail.ru

Благодаря уникальным фотофизическими и химическим свойствам одномерные (1-D) наноструктурные материалы на основе TiO_2 имеют большие перспективы для практического применения в солнечных батареях, электрохромных устройствах, фотокатализаторах и нано- и оптоэлектронике. Среди многочисленных допирующих агентов диоксида титана, введение ионов железа III представляет значительный интерес благодаря высокой фотокаталитической активности таких материалов, способности работать в диапазоне солнечного спектра, низкой токсичности, стабильности во времени, легкости получения, и низкой стоимости. Композиционные материалы в системе диоксид титана - оксиды железа могут быть получены в виде твердых растворов ионов d металлов в кристаллической решетке диоксида титана, или химических соединений, построенных по типу сложных оксидов. Установлено, что для фотокаталитического применения, наиболее предпочтительными являются наностержни и наноленты TiO_2 , так как они обладают значительно большей удельной площадью поверхности, высокой стабильностью и способны более легко восстанавливаться.

Целью данной работы являлась разработка эффективного и быстрого метода синтеза хорошо окристаллизованных наностержневых структур диоксида титана, а также наностержней TiO_2 , модифицированных ионами железа, основанного на полиольном синтезе наностержней гликолятов титана под действием микроволнового облучения, с последующей обработкой в воде под действием микроволнового нагрева. А также изучение особенностей формирования титанатов железа в таких системах в зависимости от концентрации ионов железа, длительности микроволнового воздействия, выявить их фотокаталитическую активность в реакции фотодеструкции модельного поллюганта-родамина Б.

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 –

родамина Б. Фотокатализ проводился при использовании суспензий порошков полученных материалов, которые в свою очередь подвергались воздействию ультрафиолетового света. Установлено влияние условий микроволнового синтеза на морфологию, структуру и фотокаталитическую активность композитов.

Авторы благодарят РФФИ за финансовую поддержку исследований (грант № 15-43-03148). Исследование проведено с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ИХР РАН

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ НАНОЧАСТИЦ ОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ, С НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗОЙ

Мартаков И. С.¹, Торлопов М. А.¹, Кривошапкина Е. Ф.^{1,2}, Михайлов В. И.¹, Кривошапкин П.В.^{1,2}

¹Институт химии Коми научного центра Уральского отделения Российской академии наук, Сыктывкар, Россия

²Университет ИТМО, Санкт-Петербург, Россия
gmartakov@gmail.com

В работе исследован механизм взаимодействия частиц нанокристаллической целлюлозы и наночастиц оксидов неорганических соединений, а также особенности строения сформированных гибридных частиц. Наночастицы оксидов алюминия, титана и железа (III) получали золь-гель методом. Взаимодействие наночастиц и образование химических связей между целлюлозой и оксидами металлов изучено методами динамического рассеяния света, микроэлектрофореза и ИК-Фурье спектроскопии.

Для индивидуальных и совместных систем проведен расчет энергии парного взаимодействия частиц по обобщенной теории ДЛФО, что дало возможность судить о влиянии электрокинетических свойств поверхности нанокристаллической целлюлозы и оксидных наночастиц на морфологию и свойства гибридных частиц; предложен сорбционный механизм гетерокоагуляции. Данные электронной микроскопии и ИК-спектроскопии подтвердили формирование гибридных нанообъектов «целлюлоза-оксид металла».

Взаимодействие нанокристаллической целлюлозы и оксидов металлов происходит через три основных стадии (рис.): дальнедействующее электростатическое притяжение (I), образование водородных связей между гидроксильными группами оксидов металлов и целлюлозы (II) и окончательное формирование структуры гибридной наночастицы (III).



Рис. Взаимодействие нанокристаллической целлюлозы с частицами оксидов металлов (M_xO_y).

Предложенный в работе подход позволяет контролировать свойства материалов, получаемых на основе гибридных частиц, что имеет высокое значение для их практического применения.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 16-33-00108 мол_а.

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА НА МОРФОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ДИОКСИДА ТИТАНА, МОДИФИЦИРОВАННОГО НАНОЧАСТИЦАМИ НИКЕЛЯ

Ха Тхи Хонг Иен¹, Герасимова Т. В.², Агафонов А.В.²

¹Ивановский государственный химико-технологический университет

²Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия
Hongyen91293@gmail.com

В последние годы материалы на основе диоксида титана привлекают особое внимание благодаря набору уникальных физико-химических характеристик. В настоящее время наибольший интерес вызывают

Секция 2

наноматериалы на основе титанатов никеля, которые проявляют уникальные фотохимические, магнитные и электрические свойств. Область применения материалов, полученных на основе таких систем, необычайно широка. Известны работы по их применению при разработке газовых сенсоров, магнитных записывающих устройств, (фото)-катализаторов и др. 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 золь-гель. 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 разработан синтез никельсодержащих 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).

Целью данной работы являлась изучение влияния условий синтеза на структурные и морфологические особенности композитов на основе диоксида титана, модифицированного наночастицами никеля. Композиты были получены с помощью полиольного метода с применением микроволнового нагрева, а также низкотемпературным золь-гель методом. В процессе микроволнового синтеза были созданы благоприятные условия для быстрого синтеза, позволяющие получать кристаллические продукты, обладающие высокой удельной площадью поверхности, в течение нескольких минут.

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 – родамина Б.

Авторы благодарят РФФИ за финансовую поддержку исследований (грант № 15-43-03148). Исследование проведено с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ИХР РАН

ПОЛУЧЕНИЕ МЕТОДОМ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИНТЕЗА СТЕРЖНЕОБРАЗНЫХ И СФЕРИЧЕСКИХ НАНОЧАСТИЦ ДИОКСИДА ТИТАНА И ВЫЯВЛЕНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ВЛИЯНИЯ ИХ ФОРМЫ НА ВЕЛИЧИНУ ЭЛЕКТРОРЕОЛОГИЧЕСКОГО ЭФФЕКТА

¹Супрунович Д. А., ²Краев А. С., ²Агафонов А. В.

¹Ивановский государственный химико-технологический университет, Россия

²Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия
supradima9@gmail.com

Поиск закономерностей, связывающих условия золь-гель синтеза и последующей обработки наночастиц диоксида титана со свойствами этих частиц в качестве наполнителей электрореологических жидкостей является актуальной научной задачей. [1]

Целью работы является выявление закономерностей влияния структурных особенностей наночастиц диоксида титана, полученного золь-гель методом на величину электрореологического эффекта в дисперсиях на основе полученных материалов.

Таким образом, необходимо было разработать и провести золь-гель синтез наночастицы диоксида титана с различной морфологией и физико-химическими свойствами.

Для исследования полученных нами материалов были использованы следующие методы анализа: рентгенофазовый анализ (РФА), низкотемпературная адсорбция-десорбция азот, а также проведены электрореологические и диэлектрические исследования дисперсий на основе полученных материалов и силиконового масла ПМС20.

В результате были получены наностержни и наносферы диоксида титана после обработки гликолята титана. Было определено, что наностержни рентгеноаморфны, а наносферы в модификации анатаза, порошки имеют мезопористую структуру и характеризуются узким распределением пор по размерам. Электрореологические жидкости (ЭРЖ) на основе наностержней диоксида титана имеют более высокую динамическую вязкость (180 Па*с), чем у ЭРЖ на основе наносфер диоксида титана (34 Па*с).

Авторы благодарят РФФИ за финансовую поддержку исследований (грант № 15-43-03148). Исследование проведено с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ИХР РАН

Редозубов А. А./Диссертация. Иваново 2016 г

ПОЛУЧЕНИЕ ТОНКИХ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ПЛЁНОК СОСТАВА $\text{Eu:Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ АЛКОКСОАЦЕТИЛАЦЕТОНАТОВ МЕТАЛЛОВ

Горобцов Ф.Ю.^{1,2}, Симоненко Н.П.¹, Симоненко Е.П.¹, Севастьянов В.Г.¹, Кузнецов Н.Т.¹
¹Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук,
 Москва, Россия

²Институт тонких химических технологий, Московский технологический университет, Москва, Россия
phigoros@gmail.com

В настоящее время большое распространение получили 2D-наноматериалы в виде тонких пленок. На их свойства влияют как уникальные особенности веществ, в частности оксидов, входящих в химический состав продукта, так и различные характеристики самой пленки, в частности толщина и адгезия функционального слоя к подложке и т.д. Перспективным методом получения наноструктурированных пленок является золь-гель технология с применением гидролитически активных прекурсоров класса алкокс-β-дикетонатов металлов [1-6]. Таким образом, целью данной работы является изучение процесса получения тонких пленок состава $\text{Eu:Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ с использованием алкоксоацетилацетонатов металлов.

В данной работе рассмотрены процессы синтеза гетеролигандных комплексов класса алкоксоацетилацетонатов металлов. В качестве центральных атомов комплексов использовались катионы иттрия, алюминия и европия; источниками алкоксильных фрагментов выступали изоамиловый спирт и н-бутанол. Для исследования данных процессов использовались методы колебательной и электронной спектроскопии, изучены реологические свойства полученных растворов прекурсоров с помощью ротационной вискозиметрии. С использованием синтезированных комплексов методом dip-coating были получены пленки состава $\text{Eu:Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ на сапфировых и кварцевых подложках, которые затем были охарактеризованы методами СЗМ, СЭМ, и РФА.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке проекта РФФИ №15-03-07568

1. V.G. Sevast'yanov, E.P. Simonenko, N.P. Simonenko, N.T. Kuznetsov. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 2012, **57**, 307-312.
2. E.P. Simonenko, N.P. Simonenko, V.G. Sevastyanov, N.T. Kuznetsov. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 2012, **57**, 1521-1528.
3. E.P. Simonenko, A.V. Derbenev, N.P. Simonenko, V.G. Sevastyanov. N.T. Kuznetsov. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 2015, **60**, 1444-1451.
4. Н.П. Симоненко, Е.П. Симоненко, В.Г. Севастьянов, Н.Т. Кузнецов. *Ядерная физика и инжиниринг*, 2014, **3**, 331-336.
5. N.P. Simonenko, N.P. Simonenko, V.G. Sevastyanov, N.T. Kuznetsov. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 2015, **60**, 795-803.
6. N.P. Simonenko, N.P. Simonenko, V.G. Sevastyanov, N.T. Kuznetsov. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 2016, **61**, 667-673.

ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИНТЕЗ ВЫСОКОДИСПЕРСНЫХ ОКСИДОВ СОСТАВА $x\%\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ В ВИДЕ ПОРОШКОВ И ТОНКИХ ПЛЁНОК

Мокрушин А.С., Симоненко Е.П., Симоненко Н.П., Севастьянов В.Г., Кузнецов Н.Т.
 Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия
Artyom.nano@gmail.com

Проблема получения новых газочувствительных наноматериалов для химической газовой сенсорики с улучшенными характеристиками по-прежнему остается актуальной для науки и техники. Создание энергоэффективных компактных сенсоров для определения содержания кислорода и других газов на производстве и в медицине, а также их интеграция с МЭМС и носимой электроникой в настоящее время приобретает все большую востребованность. При этом повышение их чувствительности и увеличение времени отклика достигается применением тонкопленочных рецепторных наноматериалов. Следует отметить, что золь-гель технология с применением в качестве прекурсоров гидролитически активных гетеролигандных комплексов является одним из наиболее универсальных и удобных подходов к синтезу 2D-наноматериалов. Таким образом целью данной работы было изучение процесса синтеза гетеролигандных комплексов $[\text{M}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_{4-x}(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{O})_x]$ ($\text{M}=\text{Zr}^{4+}$ и Ti^{4+}) и получение с их использованием высокодисперсных оксидов состава $x\%\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ в виде порошков и тонких плёнок на сенсорных датчиках.

В настоящей работе получены тонкие наноструктурированные плёнки составов $x\%\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ с использованием гетеролигандных прекурсоров класса алкоксоацетилацетонатов металлов. В качестве

источника металлов использовались тетрабутоксид титана и ацетилацетонат циркония, растворитель и источник алкооксидных групп – изоамиловый спирт. После гидролиза и сушки плёнки ксерогеля подвергались термообработке с целью кристаллизации при температуре 500 °С в течение 1 часа.

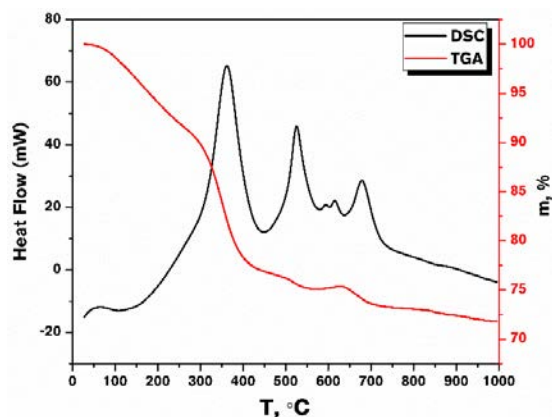


Рис. 1 ТГА/ДСК анализ порошка ксерогеля состава 20%TiO₂-80%ZrO₂

С целью изучения термического поведения полученных плёнок из этих же растворов прекурсоров были получены ксерогели в виде порошков, которые после гидролиза и сушки изучались с помощью термогравиметрического анализа и дифференциально-сканирующей калориметрии в интервале температур 25-1000 °С. На рис. 1 представлены типичные кривые ТГА/ДСК порошка ксерогеля состава 20%TiO₂-80%ZrO₂. Фазовый состав полученных порошков составов 20%TiO₂-80%ZrO₂ изучался с помощью рентгенофазового анализа и спектроскопии комбинационного рассеяния.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 15-29-01213 офи_м.

ИЗГОТОВЛЕНИЕ УЛЬТРАВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ HfB₂-SiC С ПРИМЕНЕНИЕ ЖИДКОФАЗНОГО МЕТОДА

Симоненко Е.П., Симоненко Н.П., Севастьянов В.Г., Кузнецов Н.Т.

¹Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, Москва, Россия

ep_simonenko@mail.ru

Керамические композиционные материалы состава ZrB₂(HfB₂)-SiC в настоящее время позиционируются в качестве перспективных для применения в деталях ракетных и авиационных двигателей, космической техники нового поколения и гиперзвуковых летательных аппаратов [1-3], эксплуатация которых предполагается при высокоскоростном аэродинамическом нагреве в кислородсодержащей атмосфере. Особенно большое преимущество такие материалы имеют в случае узких клиновидных элементах, носовых частей и острых кромок крыльев, для которых свойственен гигантский перепад температур между поверхностью вблизи точки или линии полного торможения потока и уже через несколько миллиметров от края. Ранее, в том числе и в результате наших исследований [4], показано, что материалы состава HfB₂-SiC (10-45 об. % SiC), полученные при искровом плазменном спекании крупнодисперсных порошков HfB₂ и SiC, выдерживают без катастрофического разрушения длительное воздействие потоков диссоциированного воздуха при температуре поверхности до 2500-2700°С, однако толщина окисленного слоя может составлять довольно значимую величину – до 800 мкм.

С целью получения более равномерного распределения компонентов и синтеза одного из компонентов – SiC – в нанокристаллическом состоянии разработан новый метод изготовления ультравысокотемпературных керамических материалов (УНТС) состава HfB₂-SiC с применением подходов золь-гель технологии.

Для получения УНТС высокодисперсный порошок HfB₂ диспергировался в реакционной системе, содержащей тетраэтоксисилан и полимерный источник углерода, с последующим инициированием контролируемых процессов гидролиза и поликонденсации с формированием геля. В результате этого после сушки и карбонизации образовывался высоко реакционно способный промежуточный продукт HfB₂-SiO₂-C, где аморфные диоксид кремния и углерод максимально равномерно распределены друг в друге, наследуя молекулярное смешение в исходном растворе. Благодаря нанодисперсности состава SiO₂-C на поверхности частиц HfB₂ стал возможен *in-situ* синтез в ходе горячего прессования HfB₂-SiO₂-C в атмосфере аргона уже при температуре 1700°С.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект №17-73-20181).

1. Е.Р. Simonenko, D.V. Sevast'yanov, N.P. Simonenko, et al. *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2013, **58**(14), 1669–1693, doi 10.1134/S0036023613140039.
2. L. Silvestroni, H.-J. Kleebe, W.G. Fahrenholtz, J. Watts. *Sci. Rep.* 2017, **7**, 40730. doi 10.1038/srep40730.

3. E.P. Simonenko, N.P. Simonenko, D.V. Sevastyanov, et al. *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2016, **61(13)**, 1649–1676. doi 10.1134/S0036023616130039.
4. E.P. Simonenko, A.N. Gordeev, N.P. Simonenko, et al. *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2016, **61(10)**, 203–1218. doi 10.1134/S003602361610017X.

ТЕМПЛАТНЫЙ ЗОЛЬ –ГЕЛЬ СИНТЕЗ МЕЗОПОРИСТЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ ДЛЯ РЕАКЦИИ ТРАНСЭТЕРИФИКАЦИИ РАСТИТЕЛЬНЫХ МАСЕЛ С МЕТАНОЛОМ

Ямановская И.А.¹, Агафонов А.В.^{1,2}

¹Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия

²Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия
xttnism@mail.ru

В процессе трансэтерификации растительных масел с метанолом получают смесь метиловых эфиров жирных кислот, используемых в качестве биодизельного топлива, ежегодная мировая выработка которого к 2020 году должна составить около 10% от всего объема выпущенного горючего. Использование в качестве гомогенного катализатора этого процесса гидроксида калия или натрия существенно удорожает производство из-за трудностей, связанных с удалением щелочного остатка, разрушающего двигатель. Несмотря на явные преимущества гетерогенных катализаторов (простота отмывки, регенерация, многократное использование), высокая температура и давление, необходимая для работы катализаторов, не позволяет использовать их в качестве альтернативы гомогенным.

В данной работе получены новые типы высокоэффективных гетерогенных каталитических систем для процесса трансэтерификации растительных масел с метанолом.

В качестве прекурсора оксида алюминия был использован изопророксид алюминия. Темплат – ассистируемый золь – гель методом получены мезопористые материалы с различным содержанием активной фазы – алюмината натрия. В качестве темплата были использованы надмолекулярные образования полиэтиленimina. Предложены подходы, позволяющие регулировать внутреннюю структуру формирующихся нанокомпозитов для использования их в качестве потенциальных гетерогенных катализаторов.

В зависимости от концентрации исходных компонентов были получены материалы, характеризующиеся различной удельной площадью поверхности (от 262 до 91 м²/г), размером пор (от 7,4 до 20,1 нм) и объемом пор (от 0,48 до 0,19 см³/г). По результатам рентгенофазового анализа показано, что основной кристаллической фазой в составе непрокаленных композитов является псевдобемит и гиббсит, переходящие в гамма форму оксида алюминия при прокаливании. Впервые показана высокая каталитическая активность синтезированных систем в процессе трансэтерификации растительных масел с метанолом. Степень превращения растительных масел в метиловые эфиры жирных кислот достигает 93% уже после 3ч обработки при 60⁰С.

СВОЙСТВА Al₂O₃- ПОКРЫТИЯ, ПОЛУЧЕННОГО ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ НА АЛЮМИНИИ И ЖЕЛЕЗЕ

Малова А.А.^{1,2}, Кудрякова Н.О.¹, Гришина Е.П.^{1,2}

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

²Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия
annaandr.malova@yandex.ru

Оксидные наноструктурированные покрытия (пленки) на металлах (фоточувствительные, коррозионно- и износостойкие и др.) могут быть получены различными методами. В последние десятилетия активно исследуется золь-гель метод нанесения и свойства таких покрытий. Обычно такие пленки имеют толщину, не превышающую 10 мкм.

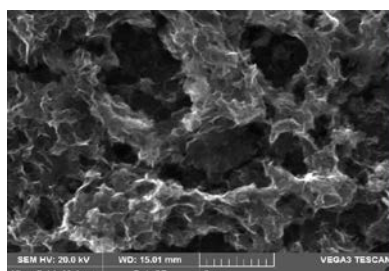
Сущность золь-гель метода нанесения тонких оксидных пленок заключается в (1) получении устойчивого коллоидного раствора, состоящего из наночастиц гидратированных оксидов металлов или неметаллов, образующихся в результате гидролиза некоторых органических соединений, содержащих желаемый элемент; (2) нанесении пленки коллоида на обрабатываемую поверхность методом погружения; (3) закрепления пленки на поверхности.

Получение золя Al(OH)₃ проводили путем гидролиза изопророксида алюминия C₉H₂₁AlO₃ (Acros organics, 98%) в большом избытке дистиллированной воды с последующей пептизацией полученного

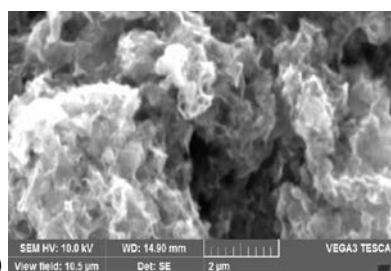
Секция 2

гидроксида алюминия минеральной или органической кислотой (х.ч.) при температуре $>80^{\circ}\text{C}$ и $\text{pH}\approx 3$. Полученный стабильный коллоидный раствор применяли для нанесения покрытия. Максимальный размер частиц $\text{Al}(\text{OH})_3$ не зависел от природы применяемого пептизатора и составлял 135-140 нм. Покрытие наносили погружным методом при комнатной температуре на тщательно обезжиренные плоские образцы - алюминиевую фольгу марки А99 и железную ламель. Время выдержки образцов в коллоидном растворе составляло 1 мин, образцы извлекали из раствора со скоростью 4 см/мин. При этом пленка геля ложилась на образцы тонким равномерным слоем. Затем образцы выдерживали в сушильном шкафу при температуре 80°C до постоянного веса. Масса нанесенного покрытия составила 0.030 ± 0.005 мг/см². Термофиксацию покрытия на металлической подложке проводили при температуре 400°C в атмосфере воздуха. При этом $\text{Al}(\text{OH})_3$ преобразуется в $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [1].

Термофиксированные покрытия Al_2O_3 имеют пористую структуру. В покрытиях, полученных на железе, преобладают соединения железа. Оксид алюминия находится во внешней части пористого слоя, а при увеличении времени выдержки образца в коллоидном растворе с 1 (рис.1) до 1.5 (рис. 2) мин его количество возрастает от 1 до 21 ат. %, в то время как содержание железа снижается с 63 до 18 ат. %.



(рис. 1)



(рис.2)

Методами потенциометрии и вольтамперометрии было установлено, что нанесенное покрытие усиливает защитные свойства термических оксидов на алюминии и железе в водных растворах электролитов.

1. А.В. Коршунов, А.П. Ильин //Известия Томского политехнического университета. -2008. –**312**, №3. – С.11-15.

СКРИНИНГ СОКРИСТАЛЛОВ АНТИОКСИДАНТОВ

Манин А.Н., Дрозд К.В.

Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия

alexnmanin@gmail.com

Растворимость является одним из важнейших параметров, характеризующих биодоступность и эффективные терапевтические дозы препаратов. Плохо растворимые лекарственные соединения имеют низкую биодоступность и, как следствие, высокие побочные эффекты. Именно поэтому, одной из важнейших задач в фармацевтической химии является разработка твердых растворимых форм активных фармацевтических ингредиентов (АФИ). Сокристаллизация, как метод повышения растворимости АФИ, с каждым днем привлекает все больше внимания со стороны фармацевтической промышленности. Активное исследование данного направления началось менее 20 лет назад, поэтому основные усилия сейчас тратятся на поиск новых сокристаллических форм лекарственных соединений. Сложность получения сокристаллов кроется в неочевидности выбора коформеров. Дело в том, что получение сокристаллов фармацевтического назначения с заданными свойствами – это вероятностный процесс, поэтому необходимо разработать четкие критерии и методы, позволяющие оперативно и эффективно фиксировать образование сокристалла и определять его физико-химические характеристики.

Целью данной работы было проведение скрининга сокристаллов антиоксидантов. В качестве активных фармацевтических ингредиентов были выбраны бутилгидрокситолуол и мексидол. Скрининг проводился двумя методами: ДСК и перемолом с добавлением растворителя. В качестве коформеров для бутилгидрокситолуола были выбраны представители ряда производных пиридина, ксантины, прочие производные пурина и другие соединения с преобладанием функциональных групп акцепторов водородных связей. Так как мексидол является двухкомпонентной системой: солью янтарной кислоты этилметилгидроксипиридина (эмоксипин), для скрининга мы брали эмоксипин. В качестве коформеров были выбраны дикарбоновые кислоты и амиды дикарбоновых кислот. Основными методами скрининга были: ДСК метод и перемол с добавлением растворителя с дальнейшим рентгеноструктурным анализом поликристаллов.

Секция 2

В результате скрининга было проанализировано 70 двойных систем. Новых сокристаллических форм бутилгидроскитолауола с выбранными коформерами обнаружено не было. Тогда как для эзоксипина подтверждено образование шести новых многокомпонентных систем с дикарбоновыми кислотами. Проведенный эксперимент доказал, что наличие только одной функциональной группы, способной образовывать межмолекулярные водородные связи, существенно усложняет получение новой сокристаллической формы активного фармацевтического соединения.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 16-53-150007 НЦНИ а. Благодарим «Верхневолжский региональный центр физико-химических исследований» за помощь в проведении рентгеноструктурных и ТГ экспериментов.

СКРИНИНГ СОКРИСТАЛЛОВ ТИАЦЕТАЗОНА И СУЛЬФАСАЛАЗИНА

Удоратин А.К., Манин А.Н.

Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия

andko2013@gmail.com

Сокристаллы – это системы, где одним из компонентов является молекула плохо растворимого лекарственного соединения (активный фармацевтический ингредиент, АФИ), а вторым - молекула хорошо растворимого соединения (коформер), связанных между собой посредством нековалентных взаимодействий. [1] Сокристаллы позволяют увеличить многие физико-химические свойства лекарственных соединений. Метод сокристаллизации является достаточно новым, его активное развитие длится менее 20 лет. [2]

На сегодняшний день ведутся поиск и разработка оптимальных методов скрининга и получения сокристаллов.

Цель работы – провести скрининг сокристаллов противотуберкулезных соединений. В качестве объектов исследования были выбраны тиацетазон и сульфасалазин. (Рис. 1) Оба соединения практически не встречаются на рынке, так как обладают биодоступностью меньше 15% и низкой растворимостью в воде. Основной движущей силой процесса сокристаллизации является образование супрамолекулярных гетеросинтонов (сильные водородные связи между коформерами различной природы). В объектах исследования присутствуют функциональные группы различного вида, которые могут выступать как доноры, так и акцепторы водородных связей. (Рис. 1)

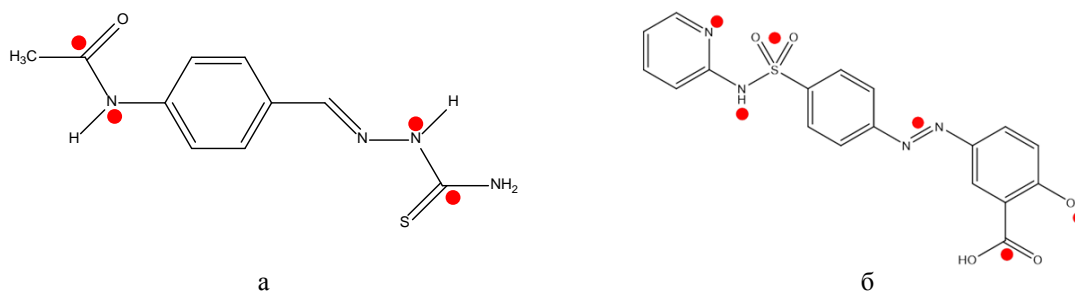


Рис. 1. Тиацетазон (а) и сульфасалазин (б). Красным отмечены группы, способные к образованию водородных связей.

В качестве коформеров были выбраны различные классы соединений, к примеру, амиды карбоновых кислот, ксантины, азотистые основания и другие. Для скрининга сокристаллов использовались методы перемола с добавлением растворителя, термомикроскопия и дифференциальная сканирующая калориметрия, для анализа - порошковая рентгеновская дифракция.

В результате скрининга было протестировано около 85 двойных систем. Подтверждено образование двух новых сокристаллов с сульфасалазином. Для тиацетазона среди проанализированных систем не удалось подтвердить образование сокристаллов. Дальнейшая работа будет направлена на подбор условий получения монокристаллов новых сокристаллов с сульфасалазином для расшифровки их кристаллических структур и определения механизма сокристаллизации, а также на расширение линейки коформеров для поиска сокристаллов с тиацетазоном.

1. С.В. Aakeröy et al. *Supramolecular Chemistry*, 2012.
2. М. С. Etter, S. M. Reutzel. *J. Am. Chem.*, 1990, **7**, 2586-2598.

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССОВ СОКРИСТАЛЛИЗАЦИИ ФЛУРБИПРОФЕНА И ФЕНБУФЕНА

Бойцов Д.Е.^{1,2}, Манин А.Н.¹

¹Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия

²Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия
denboycov11@gmail.com

В настоящее время большое количество лекарственных средств, находящихся на рынке, имеют низкую растворимость в воде, что затрудняет их использование в медицине [1]. Основными методами, с помощью которых можно повысить растворимость, на данный момент являются использование полиморфных систем, соединений включения, солей, сокристаллов и др. Сокристаллы – это супрамолекулярные системы, где одним из компонентов является плохо растворимый активный фармацевтический ингредиент – лекарственное соединение, а вторым – молекула хорошо растворимого соединения, который называют коформером [2]. Флурбипрофен и фенбуфен широко применяются в медицине в качестве нестероидных противовоспалительных средств, так как оказывают анальгезирующее и жаропонижающее действие. Однако, эти вещества имеют плохую растворимость в воде, что затрудняет их использование в медицинских целях.

Целью данной работы было скрининг новых сокристаллических форм флурбипрофена и фенбуфена с перспективой дальнейшего исследования их физико-химических свойств. Выбор коформеров был обусловлен их способностью образовывать новые межмолекулярные водородные связи с объектами исследования. Скрининг проводился посредством перемолла с добавлением растворителя. Для идентификации сокристаллов в исследованных образцах использовались порошковая рентгеновская дифракция и дифференциальная сканирующая калориметрия.

В результате проведения скрининга было подтверждено образование сокристаллов флурбипрофена с салициламидом, пиколинамидом и изоникотинамидом в мольных соотношениях компонентов 1:1. Для сокристалла [флурбипрофен+салициламид] (1:1) была построена фазовая диаграмма плавления. Следующим этапом исследований станет измерение растворимости сокристаллов и их компонентов в растворителях, моделирующих биологические среды организма, а также определение физико-химических свойств полученных систем.

1. A.M. Thayer. Finding solutions, *Chem. Eng. News*, 2010, **88**, 13–18.
2. E.Grothe [и др.]. Solvates, salts and cocrystals: a proposal for a feasible classification system, *Cryst. Growth Des*, 2016, **16** (6), 3237–3243.

МНОГОКОМПОНЕНТНЫЕ КРИСТАЛЛЫ 4-АМИНОБЕНЗАМИДА

Паленкова В.В.¹, Дрозд К.В.²

¹Ивановский государственный химико-технологический университет, г. Иваново, Россия

²Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, г. Иваново, Россия
vvpalkenkova@mail.ru

Сокристалл – это многокомпонентный молекулярный кристалл, состоящий, по меньшей мере, из 2-х нейтральных молекул, связанных вместе в кристаллической решетке посредством нековалентных взаимодействий [1]. В отличие от солей образование сокристаллов не лимитировано кислотно-основными свойствами соединения, так как основано на принципе комплементарности функциональных групп, образующих водородные связи (супрамолекулярные синтоны) и другие виды межмолекулярных взаимодействий. Для рационального дизайна сокристаллов (подбора второго компонента) необходимо четкое понимание того, за счет каких водородных связей между молекулами будет образовываться многокомпонентный кристалл. Для этого необходимо как можно больше получить сокристаллов одного соединения со структурно родственными коформерами, для выявления основной закономерности образования смешанного кристалла.

Наша работа является продолжением исследований S. Tothadi и G. Desiraju [2], направленная на выявление особенностей сокристаллизации 4-аминобензамида с рядом дикарбоновых кислот (C₂-C₇). Наличие –CONH₂ функциональной группы у производной бензамида и –ОН группы у дикарбоновых кислот позволяет предположить, что движущей силой процесса сокристаллизации будет образование кислотно-амидного гетеросинтона между соединениями. В качестве основных методов скрининга новых сокристаллов были использованы дифференциальная сканирующая калориметрия и рентгеноструктурный анализ поликристаллов.

В результате было подтверждено образование 6 новых двухкомпонентных систем. Для анализа кристаллических структур (упаковка молекул и сетки водородных связей) методом медленной

Секция 2

кристаллизации были получены монокристаллы, среди которых оказались не только сокристаллы, но так же соль и гидрат соли. Сравнение упаковок кристаллов показало, что во всех полученных сокристаллах между компонентами реализуется водородное связывание за счет образования кислотно-амидного гетеросинтона.

Работа выполнена при поддержке РФФ №17-73-10351.

1. A.V. Yadav, A.S. Shete, A.P. Dabke, P.V. Kulkarni, S.S. Sakhare. *Indian J. Pharm. Sci.*, 2009, **71**, 359-370.
2. S.Tothadi, G.R. Desiraju. *Cryst. Growth Des.*, 2012, **12**, 6188-6198

ЭФФЕКТ "ПРИСУТСТВИЯ" БИЛИРУБИНА В СУПРАМОЛЕКУЛЯРНОМ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ МАЛЫХ ГЕТЕРОЦИКЛОВ С ТРАНСПОРТНЫМ БЕЛКОМ

Кочергин Б.А.¹, Соломонов А.В.¹, Румянцев Е.В.¹

¹*Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия*
kocherginba1992@mail.ru

Проблема лечения раковых заболеваний очень актуальна в настоящее время. В основном в мире применяется хирургический способ удаления раковых клеток. Данный метод не всегда возможен ввиду существования подобного типа заболеваний легких, крови, кожи и многого другого. Возникает необходимость действий на клеточном уровне. Как известно, раковые клетки не подлежат восстановлению и для лечения болезни их надо уничтожить целиком. Необходима разработка таргетных путей решения проблемы лечения опухолевых заболеваний. Подходящим средством для уничтожения клеток являются производные урацила, который входит в состав транспортной РНК и выполняет важную генетическую функцию. Известны многие его производные, выполняющие важную биологическую функцию благодаря структурным сходствам. Ввиду отсутствия негативной реакции организма на урацилоподобные молекулы, для изучения был выбран ряд различных молекул, в том числе циануровая кислота, меламина, барбитуровая кислота и др.

Благодаря возможности комплексообразования с биомакромолекулами можно повысить эффективность и контролировать биораспределение и межклеточный обмен пиримидиновых оснований в организме человека. Существует множество биомакромолекул, но универсальным транспортным средством является альбумин (BSA), который содержит в своей структуре сайты связывания как для гидрофобных, так и для гидрофильных соединений, что позволяет протеину перевозить на себе ионы металлов, гормоны, жирные кислоты, витамины и многое другое. Природа веществ значительно влияет на их фармакокинетику, фармакодинамику и токсические свойства, тканевое связывание, длительность действия, а значит, на характер фармакологического действия и терапевтический эффект.

Одним из основных транспортируемых соединений является линейный тетрапиррол билирубин, который, являясь высокоактивным антиоксидантом, блокирует гидрофобный сайт связывания альбумина. Таким образом, целью данной работы стало изучение эффекта «присутствия» билирубина в составе альбуминового комплекса в реакциях супрамолекулярного комплексообразования с малыми гетероциклами.

Благодаря способности к флуоресценции азотистых оснований в составе альбумина целесообразно для оценки эффективности связывания использовать метод флуоресцентной спектроскопии. Критериями успешного комплексообразования служат рассчитанные кинетические и термодинамические параметры, а также величины, полученные из применения теории флуоресцентного резонансного переноса энергии. Для установления пространственной ориентации гетероциклов относительно билирубина при комплексообразовании был проведен компьютерный анализ методами молекулярной динамики.

Работа выполнена при поддержке гранта Президента Российской Федерации № МК-2124.2017.3 (2017 - 2018).

КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ β -ЦИКЛОДЕКСТРИНА С ПРОТИВОРЕВМАТИЧЕСКИМИ ЛЕКАРСТВЕННЫМИ СОЕДИНЕНИЯМИ: ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ

Чибунова Е.С., Критский И.Л., Кумеев Р.С., Терехова И.В.

Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук, Иваново, Россия
katerina.chibunova@yandex.ru

Использование циклодекстринов в фармацевтике в качестве солюбилизаторов плохо растворимых лекарственных соединений широко известно. Солюбилизирующее действие циклодекстринов определяется процессом образования комплексов включения, в ходе которого гидрофобная часть молекулы лекарственного вещества проникает в макроциклическую полость и, таким образом, становится экранированной от водного окружения. При этом внешняя поверхность циклодекстринов,

Секция 2

сформированная многочисленными гидроксильными группами, является полярной, и это делает закомплексованные лекарства хорошо растворимыми в водной среде.

Объектами нашего исследования были противоревматические лекарственные вещества (лефлуномид и метотрексат), которые обладают ограниченной растворимостью в воде, что приводит к снижению терапевтической активности при пероральном введении. В связи с этим, цель данной работы состояла в выявлении возможности образования комплексов включения лефлуномида и метотрексата с β -циклодекстрином в водном растворе с использованием экспериментальных и теоретических методов.

На основе анализа ^1H ЯМР спектров было установлено, что включение бензольного кольца молекул лекарственных соединений в полость β -циклодекстрина является более предпочтительным по сравнению с гетероциклическим фрагментом. Полученные экспериментальные данные хорошо согласуются с результатами расчетов методом молекулярной динамики. Установлено, что образующиеся комплексные частицы имеют стехиометрический состав 1:1, при этом комплексы с метотрексатом являются более устойчивыми по сравнению с лефлуномидом.

Молекулярно-динамические расчеты комплексов β -циклодекстрина с лефлуномидом и метотрексатом проведены при помощи программного обеспечения NuserChem 7.0 с использованием силового поля MM+ и периодических граничных условий в водной среде. В результате расчетов установлены наиболее стабильные структуры комплексов и способы упаковки молекулы-гостя в полости циклодекстрина.

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

ИССЛЕДОВАНИЕ СОЛЮБИЛИЗИРУЮЩЕГО ЭФФЕКТА ПОЛИМЕРОВ ПО ОТНОШЕНИЮ К ПРОИЗВОДНОМУ 1,2,4-ТИАДИАЗОЛА

Доманина Е.Н.^{1,2}, Терехова И.В.²

¹Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

²Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук, Иваново, Россия
domanina-kate@yandex.ru

Болезнь Альцгеймера – это нейродегенеративное заболевание, одна из распространенных форм деменции. Эта болезнь на данный момент диагностирована у 46 миллионов человек в мире, и по прогнозам ученых в ближайшие 30 лет эта цифра может увеличиться втрое. Как препараты для предупреждения и лечения болезни Альцгеймера особый интерес вызывают производные 1,2,4-тиадиазола. На фоне хорошего терапевтического эффекта эти соединения проявляют низкую растворимость и относительно малую скорость растворения. Поэтому повышение этих параметров является крайне необходимым. Известно, что многие водорастворимые полимеры обладают высокой солюбилизирующей способностью и способны к образованию растворимых в воде комплексов с лекарственным веществом.

Цель данной работы состояла в получении и изучении свойств новых водорастворимых форм производного 1,2,4-тиадиазола на основе полимеров (ПВП К29-32, ПЭГ 6000, полоксамер Р407). Комплексы производного 1,2,4-тиадиазола с полимерами были получены в твердом виде механохимическим способом и затем охарактеризованы методами дифференциальной сканирующей калориметрии и термомикроскопии. Растворимость комплексов была определена в буферных растворах с физиологическим значением pH. Было выявлено, что наибольший солюбилизирующий эффект по отношению к производному 1,2,4-тиадиазолу проявляет полоксамер Р407, а наименьший – полиэтиленгликоль (ПЭГ 6000). Данный результат объясняется способностью полоксамера образовывать полимерные мицеллы в водном растворе. Процессы взаимодействия производного 1,2,4-тиадиазола с полимерами были исследованы с привлечением методов ^1H ЯМР и УФ-спектроскопии. Проанализировано влияние строения полимера и его состояния в растворе на эффективность комплексообразования с тиадиазолом. Проведен сравнительный анализ солюбилизирующего действия полимеров, рассматриваемых в данной работе, и циклодекстринов, изученных ранее.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант №15-13-10017).

НАНОЧАСТИЦЫ ПРУССКОГО СИНЕГО

Савичева А.Д.¹, Агафонов А.В.²

¹Ивановский химико-технологический университет, Иваново, Россия

²Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия
sad2707@mail.ru

Прусский синий, $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, известен с XVIII века в качестве синего пигмента и по настоящее время используется в качестве красителей. Цвет красителя может меняться от темно-синего до светло-синего в зависимости от соотношения Fe (II) к Fe (III).

Секция 2

В последнее десятилетие наноматериалы на основе прусского синего привлекли внимание исследователей в связи с необычными фотохромными и электрохромными свойствами. Было обнаружено, что наночастицы прусского синего и его аналогов проводят электрический ток и могут быть использованы в качестве электрохромных материалов. Пленки, содержащие прусский синий, облученные УФ-светом изменяют окраску с синего на белый и обратно. Это достигается за тем, что прусский синий содержит ионы Fe^{+2} и Fe^{+3} , в материалах проходят окислительно-восстановительные реакции. Восстановление ионов Fe^{+3} приводит к образованию прусского белого, а окисление ионов Fe^{+2} - к образованию прусского желтого, через промежуточную форму берлинской зелени (смесь прусского желтого и прусского синего). Окисленная и восстановленная формы не стабильные и со временем возвращаются в исходное состояние, то есть в прусский синий.

Вместе с тем, фото и электрохромные свойства наночастиц гексацианидов железа должны зависеть от того, в какой степени окисления находится ион железа во внешней и во внутренней координационной сфере.

Целью данной работы являлось выявление закономерностей формирования наночастиц $Fe_3[Fe(CN)_6]_2$ и $Fe[Fe(CN)_6]$ в процессе взаимодействия красной кровяной соли с ионами Fe^{+2} и Fe^{+3} и исследование их фотохромной активности в зависимости от условий синтеза и содержания ионов железа.

В докладе представлены результаты синтеза наночастиц $Fe_3[Fe(CN)_6]_2$ и $Fe[Fe(CN)_6]$ и приведены данные об их оптической активности и окислительно-восстановительных свойствах в водном растворе.

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В КРИСТАЛЛАХ ПРОИЗВОДНЫХ N-ФЕНИЛАНТРАНИЛОВОЙ КИСЛОТЫ С ПРОЛИНОМ

Воронин А.П., Суров А.О.

Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия

apv@isc-ras.ru

Фенаматы (диклофенаковая DIC, клониксиновая CLX, нифлумовая NFA, флуфенамовая FFA, толфенамовая TFA и мефенамовая MFA кислоты) принадлежат к группе нестероидных противовоспалительных средств, обладающих анальгезирующим и противовоспалительным действием.

В нашей лаборатории были получены сокристаллы с улучшенными показателями растворимости на основе с аминокислотой L-пролином состава [DIC+L-Pro] (1:1), [CLX+L-Pro] (1:1), [NFA+L-Pro] (1:1) и [FFA+L-Pro] (1:2). Анализ кристаллических структур полученных форм показал, что в их структуре молекулы пролина находятся в цвиттер-ионной форме, тогда как молекула фенамата находится в нейтральной форме. Наличие заряженного компонента приводит к быстрому растворению и более высокой растворимости сокристаллов с пролином по сравнению с другими известными кристаллическими формами исследуемых соединений, в которых АФИ находятся в неионизированном состоянии.

Поскольку “ионные сокристаллы” [1] с пролином представляют интерес для создания новых лекарственных форм соединений с низкой биодоступностью ввиду своих исключительных параметров растворения, целесообразным является установление закономерностей образования или отсутствия сокристалла в двойной системе на примере рассмотренных объектов. Так как из шести исследованных фенаматов образование сокристалла было подтверждено только для нифлумовой, флуфенамовой кислоты, диклофенака и клониксина, можно проследить влияние заместителей в молекуле АФИ на энергетику межмолекулярных взаимодействий в сокристалле и чистом компоненте и определить основные структурообразующие мотивы, необходимые для успешной сокристаллизации.

С этой целью были проведены анализ нековалентных взаимодействий в сокристаллах и кристаллах исходных компонентов методом QТАМС в рамках ТФП-ПГУ и анализ поверхностей Хиршфельда для молекул АФИ и пролина в кристаллическом окружении. Было обнаружено, что в изученных сокристаллах вклад взаимодействий АФИ-пролин в энергию кристаллической решетки составляет меньше 50%. Установлено, что галогеновые заместители вносят заметный вклад в стабилизацию структуры кристаллов чистых фенаматов и приводят к стерическим затруднениям в многокомпонентных кристаллах.

1. Guidance for Industry: Regulatory Classification of Pharmaceutical Co-Crystals. US: Center for Drug Evaluation and Research, Silver Spring; 2013.

Работа поддержана программой «У.М.Н.И.К.» боговор №9105/ГУ-2015

СИНТЕЗ И СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ТЕТРА-(4-(E/Z)-R-ДИАЗЕНИЛ)ФТАЛОЦИАНИНОВ

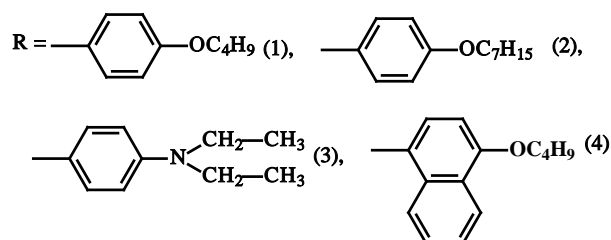
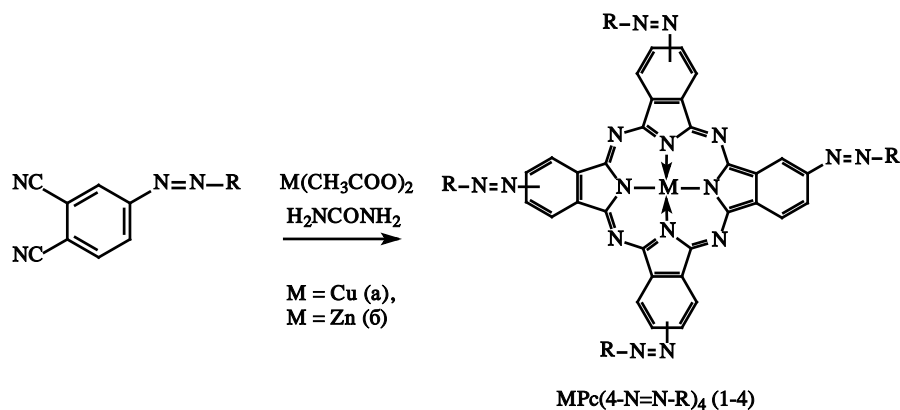
Тихомирова Т.В., Антонов Д.С., Шапошников Г.П.

НИИ МГЦ Ивановского государственного химико-технологического университета, Иваново, Россия,
troc@isuct.ru

В настоящем сообщении представлены результаты синтеза тетра-(4-(E/Z)-R-дiazенил)фталоцианинов и исследования их электронных и люминесцентных свойств.

Синтез металлокомплексов фталоцианинов (MPc) (**1-4**) осуществляли нитрильным методом на основе предварительно полученных фталонитрилов с ацетатами меди и цинка при 185-190 °С в присутствии мочевины согласно нижеприведённой схеме.

Идентификацию полученных соединений проводили с привлечением современных физико-химических методов анализа.



Электронные спектры поглощения синтезированных комплексов в органических растворителях, характеризуются интенсивным поглощением в длинноволновой области 650-730 нм и интенсивной полосой поглощения в области 335-503 нм, причем положение полос зависит от природы азохромофора. Отмечено, что смена металла-комплексобразователя с цинка на медь, приводит к уширению полос поглощения и перераспределению интенсивностей основной Q - полосы и полосы в области колебательного спутника с увеличением последнего, что свидетельствует о повышении склонности Рс к ассоциации. Кроме того, полосы поглощения комплексов цинка bathochromно смещены относительно соответствующих медных Рс.

Изучены люминесцентные свойства цинковых комплексов в бензоле. Установлено, что только для соединения **4б** в растворе в бензоле не получено отклика. Для комплексов **1-3б** спектры поглощения и возбуждения практически идентичны, а спектр испускания в длинноволновой области является «условно зеркальным» спектру поглощения, что характерно для тетрапиррольных макроциклов.

МАКРОГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ С РАЗНЫМ СОСТАВОМ КООРДИНАЦИОННОЙ ПОЛОСТИ: СИНТЕЗ, КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА

Бутина Ю.В., Данилова Е.А.

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

Все разнообразие макрогетероциклических соединений (Mc) объясняется природой исходных диаминов, а размер макроциклической полости определяет их свойства. В данной работе для синтеза Mc, включающих четыре, шесть или восемь малых циклов, были использованы 2N-алкилированные 5-амино-3-имино-1,2,4-тиадиазолины, бис(5-амино-1,3,4-тиадиазол-2-ил)этан и Диамин Р, соответственно [1-3].

Секция 2

Строение Мс доказано методами электронной, ИК, ЯМР спектроскопии, масс-спектрометрии и элементного анализа. Установлено, что некоторые из Мс обладают уникальными кислотно-основными и люминесцентными свойствами, что показано для соединения **1** на рис. 1, 2.

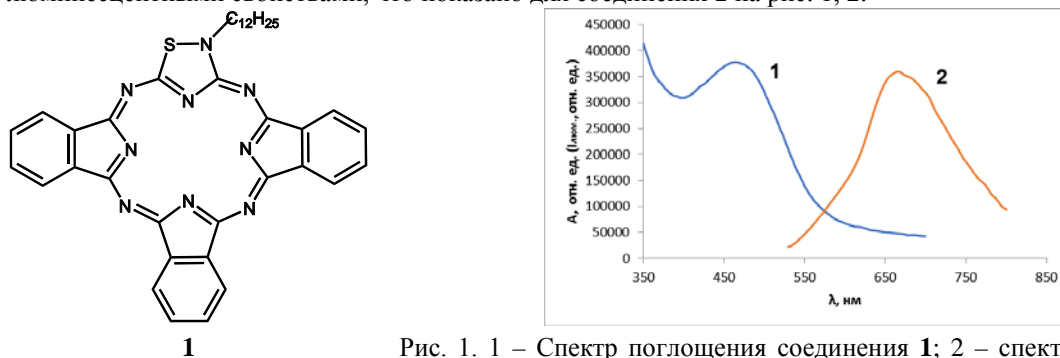


Рис. 1. 1 – Спектр поглощения соединения **1**; 2 – спектр испускания соединения **1** ($c=10^{-5}$ М, CHCl₃, 298 К).

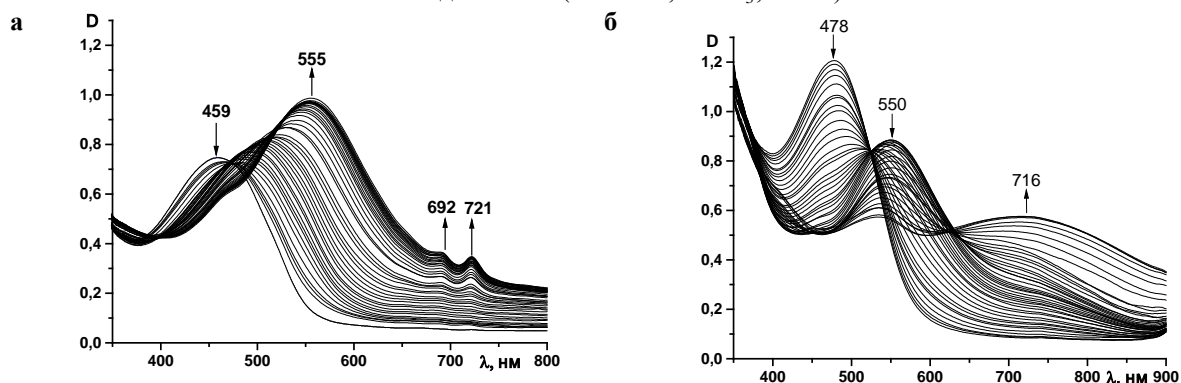


Рис. 2. Изменение ЭСП соединения **1** в среде: а) CH₂Cl₂-CF₃COOH; б) C₂H₅OH-H₂SO₄.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (№14-23-00204П).

1. Yu.V. Butina, T.V. Kudayarova, E.A. Danilova, N.N. Semenishin. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.*, 2016, **59**, 37–40.
2. Yu.V. Butina, E.A. Danilova, T.V. Kudayarova. *Macroheterocycles*, 2016, **9**, 206–210.
3. Е.А. Данилова, Ю.В. Бутина, Т.В. Кудаярова, М.К. Исляйкин. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*, 2014, **57**, 20–23.

ЭКСТРАКООРДИНАЦИЯ МОНО- И БИС-ИМИДАЗОЛ-ЗАМЕЩЕННЫХ ПОРФИРИНОВ КОБАЛЬТ(II) МЕЗО-АРИЛПОРФИРИНАМИ

Глазкова М.Е.¹, Климова Е.А.¹, Киселев А.Н.¹, Агеева Т.А.¹, Койфман О.И.^{1,2}

¹Ивановский государственный химико-технологический университет,

²Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия

meqa2010@mail.ru

Металлокомплексы порфиринов, благодаря одному из самых важных своих свойств – экстраординации малых молекул – могут осуществлять самосборку с образованием супрамолекулярных ансамблей различной структуры. Особый интерес представляют металлопорфирины, имеющие электронодонорные заместители на периферии макроцикла, так как они являются мономерами для координационных порфиринполимеров [1, 2]. В работе спектрофотометрическим методом была исследована аксиальная координация 5-[(4'-(1H-имидазол-1-ил)-фенил]-2,3,7,8,12,18-гексаметил-13,17-дигептилпорфирина (**1**) и 5,15-бис-[(4'-(1H-имидазол-1-ил)-фенил]-3,7,13,17-тетраметил-2,8,12,18-тетрагептилпорфирина (**2**) кобальтовыми (II) комплексами тетрафенилпорфина, тетра-*пара*-метоксифенилпорфирина (Co(II)TpMPP) и тетрафенил-3-бутоксипорфирина (Co(II)TP(3BuO)P). Образование соответствующих экстракомплексов фиксировали по батохромному сдвигу полос поглощения в видимой области электронных спектров поглощения (рис. 1).

Секция 2

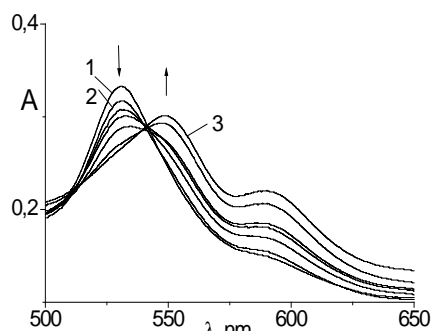


Рис. 1. Электронные спектры поглощения в хлороформе: 1 – Co(II)ТпМРР ($c = 2,4 \cdot 10^{-5}$ моль/л), 2, 3 – при добавлении **1** ($c_{\text{porph}} = 7,6 \cdot 10^{-8}$ моль/л, $2 \cdot 10^{-6}$ моль/л) соответственно.

По данным спектрофотометрического титрования металлопорфиринов имидазольными производными арилпорфиринов рассчитаны константы устойчивости полученных экстракомплексов. Выявлено, что при низких температурах экстракомплекс, полученный при экстраординации 5,15-бис-((4'-(1H-имидазол-1-ил)-фенил)-3,7,13,17-тетраметил-2,8,12,18-тетрагептилпорфирина Co(II)TP(3BuO)P более устойчив, что позволяет использовать этот комплекс как структурную единицу в формировании координационных порфиринполимеров.

Работа выполнена в рамках Государственного задания (проектная часть), проект № 4.1929.2017/4.6

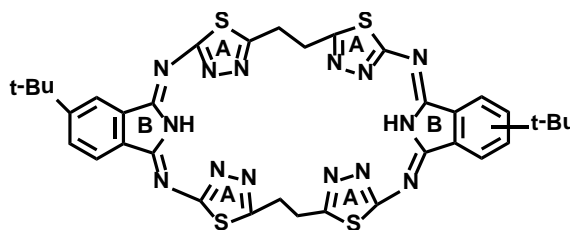
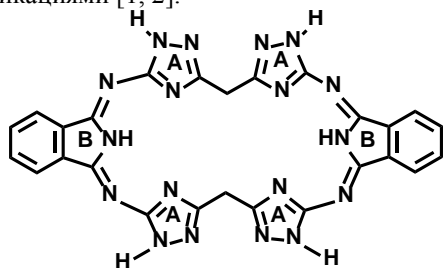
1. О.И. Койфман., Т.А. Агеева. Известия Академии наук, сер. Химическая, 2015, **9**, 2001-2011.
2. G.M. Mamardashvili, O.M. Kulikova, N.V. Chizhova, N.Zh. Mamardashvili, O.I. Koifman. *Макрогетероциклы*, 2013, **6**, 323-326.

ЗАМЕЩЕННОЕ МАКРОГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКОЕ СОЕДИНЕНИЕ НА ОСНОВЕ БИС(5-АМИНО-1,2,4-ТРИАЗОЛ-3-ИЛ)МЕТАНА И ЕГО МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСЫ

Кудаярова Т.В., Данилова Е.А.

Ивановский государственный химико-технологический университет,
НИИ Макрогетероциклических соединений. 153000, Иваново, Шереметевский пр., д.7.
E-mail: melenchuktv@mail.ru, danilova@isuct.ru

Макрогетероциклические соединения, содержащие четыре гетероароматических фрагмента, два из которых связаны между собой метиленовыми группами (фрагмент AA), и одновременно азамостиками с фенильными фрагментами (фрагмент B), являются малоизученными и ограничиваются единичными публикациями [1, 2].



Вместе с тем, такие соединения представляют несомненный интерес как электроноизбыточные полидентатные макроциклические лиганды с увеличенной координационной полостью, содержащие большое число гетероатомов - потенциальных координационных центров. Реакции комплексообразования с металлами могут приводить к образованию различных по строению и составу соединений.

Взаимодействием бис(5-амино-1,2,4-триазол-3-ил)метана (фрагмент AA) с 4-*трет*-бутилфталонитрилом (фрагмент B) в среде фенола нами получено замещенное макроциклическое соединение AABAAB-типа с увеличенной координационной полостью.

Темплатным синтезом с ацетатами двухвалентных металлов на его основе синтезированы металлокомплексы.

Показано, что в отличие от ранее известных металлокомплексов на основе моноядерных диаминов, использование двуядерного приводит к образованию комплексов состава 2:1.

Секция 2

Данное направление является перспективным в плане получения соединений, содержащих одновременно разноименные атомы металлов, что может быть использовано для улавливания ионов тяжелых металлов в сточных водах.

Приводятся данные по доказательству строения синтезированных соединений.

Работа выполнена в рамках государственного задания (проектная часть) проект № 4.3232.201/4.6. Исследование проведено с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ФГБОУ ВО «ИГХТУ»

1. М.С. Филатов, Т.В. Кудаярова, Е.А. Данилова, М.К. Исляйкин. *Изв. вузов. Химия и хим. Технология*, 2014, **57**, №. 7, 21-25.
2. Yu.V. Butina, E.A. Danilova, T.V. Kudayarova. *Macroheterocycles*, 2016, **9**, 206–210.

НОВЫЕ ИОННЫЕ ЖИДКОСТИ НА ОСНОВЕ ИМИДАЗОЛИЕВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ П-ТРЕТ-БУТИЛТИАКАЛИКС[4]АРЕНА

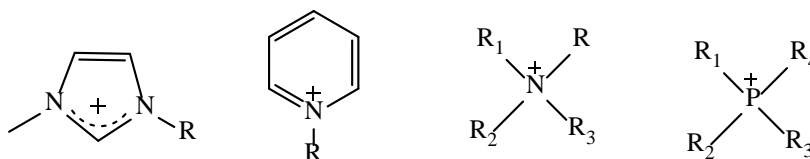
Падня П.Л., Потрекеева О.С., Стойков И.И.

Казанский федеральный университет, Казань, Россия

padnya.ksu@gmail.com

Замена традиционных растворителей нетоксичными является важнейшей практической задачей, одно из возможных решений которой заключается в применении расплавов солей - ионных жидкостей.

Актуальным направлением современной органической химии является синтез ионных жидкостей с заданными свойствами. Особый интерес представляет разработка подходов к созданию новых высокоэффективных систем на основе ионных жидкостей и функционализированных макроциклов, таких как циклодекстрины, кукурбит[*n*]урилы, каликс[*n*]арены и т.д., для извлечения и разделения различных веществ из сложных смесей.



$[\text{PF}_6]^-$, $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$, CF_3SO_3^- , CH_3CO_2^- , CF_3CO_2^- , NO_3^- , Br^- , Cl^- , I^-

Таким образом, были синтезированы новые производные тиакаликс[4]арена, содержащие одновременно амидные и имидазолиевые фрагменты по нижнему ободу в конфигурации конус и 1,3-альтернат. Структура полученных макроциклов была подтверждена рядом физико-химических методов – ИК, ЯМР ^1H , ^{13}C спектроскопии, MALDI-TOF масс-спектрометрии, а состав – данными элементного анализа. Были получены ионные соединения, имеющие температуру плавления меньше 100 °С, что соответствует определению ионной жидкости по ИЮПАК.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (16-33-60141 мол_а_дк) и стипендии Президента Российской Федерации для молодых ученых и аспирантов, осуществляющих перспективные научные исследования и разработки по приоритетным направлениям модернизации российской экономики (СП-3597.2016.4).

АГРЕГАЦИОННОЕ СОСТОЯНИЕ И СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ДИМЕРНЫХ ПОРФИРИНОВ В МИЦЕЛЛЯРНЫХ СИСТЕМАХ

Градова М.А.¹, Громова Г.А.², Жданова К.А.², Брагина Н.А.², Лобанов А.В.¹

¹Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, Москва, Россия

²Московский технологический университет (МИТХТ), Москва, Россия

m.a.gradova@gmail.com

Надмолекулярные ансамбли на основе порфиринов являются ключевым элементом в работе фотосинтетического аппарата в биологических системах. Создание современных биомиметических устройств, моделирующих процессы фотосинтеза, требует детального понимания механизмов взаимодействия отдельных макроциклов в микрогетерогенных системах с водной дисперсионной средой. Простейшими объектами для изучения влияния межхромофорных взаимодействий на фотофизические

Секция 2

свойства и агрегационное поведение надмолекулярных ансамблей на основе порфиринов являются ковалентные порфириновые димеры.

В данной работе сопоставлены спектрально-люминесцентные свойства мономерного 5-(4-гидроксифенил)-10,15,20-трифенилпорфирина и его димерного производного в мицеллярных растворах детергентов различной природы. Последние включали анионный (SDS), катионный (СТАВ) и неионогенные (ТХ-100, Tween-20, Tween-80) ПАВ.

Для мономерного порфирина при нейтральных значениях pH наиболее эффективная стабилизация флуоресцентно-активной мономолекулярной формы ($\lambda_B = 420$ нм, $\lambda_{em} = 650, 720$ нм) без признаков межхромофорного взаимодействия наблюдается в среде неионного детергента ТХ-100. Для других ПАВ характерно увеличение полуширины полосы Сорс с 14 до 38 нм и двукратное понижение экстинкции, свидетельствующее об интенсивном межхромофорном взаимодействии в мицеллярных системах. При понижении pH до 3 формирование мономерной дипротонированной формы хромофора ($\lambda_B = 440$ нм, $\lambda_Q = 656$ нм, $\lambda_{em} = 690$ нм) происходит только в растворе анионного SDS, в то время как в остальных средах наблюдается резкое сужение полосы поглощения и двукратное повышение экстинкции с пропорциональным возрастанием интенсивности флуоресценции вследствие более эффективной соллобилизации нейтральной мономолекулярной формы хромофора в неполярной зоне вблизи гидрофобного мицеллярного ядра.

В отличие от мономерного порфирина, ковалентный димер обнаруживает признаки межхромофорного взаимодействия в растворах всех исследованных ПАВ вне зависимости от pH среды, что связано в большей степени с пространственным сближением ковалентно связанных макроциклов. При этом в подкисленном мицеллярном растворе SDS при pH 3 протонированная форма димера не обладает флуоресценцией. Однако, как и в случае с мономером, в подкисленном мицеллярном растворе ТХ-100 наблюдается максимальная интенсивность флуоресценции хромофора, характерная для его мономолекулярной формы в органических растворителях.

Таким образом, варьирование кислотности среды для всех исследованных ПАВ, помимо SDS, позволяет добиться минимальной степени ассоциации хромофоров и стабилизации их нейтральной мономолекулярной формы в водных мицеллярных системах, что имеет важное значение для протекания фотохимических процессов с их участием.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проекты №16-33-00459, №15-03-03591).

ФТАЛОЦИАНИНАТЫ КОБАЛЬТА (II) КАК СТРУКТУРНЫЕ ЕДИНИЦЫ НОВЫХ ФТАЛОЦИАНИН-СОДЕРЖАЩИХ ПОЛИМЕРОВ

Осипова Г.В., Печникова Н.Л., Агеева Т.А.

Ивановский государственный химико-технологический университет,

НИИ Макрогетероциклических соединений, Иваново, Россия

g_osipova@isuct.ru

Закрепление тетрапиррольных макрогетероциклических соединений на полимерах позволяет расширить возможности использования этих соединений. Варьирование природы как макроцикла, так и полимерной основы позволяет получать совершенно новые уникальные материалы. В связи с этим в работе предложены различные способы закрепления производных фталоцианината кобальта (II) на полимер-носителе. В первом случае использовали дисульфотфалоцианината кобальта, иммобилизация которого на полимер-носителе осуществлялась через метилольные производные модифицированного полиакриламида. Проведение совместной реакции метилолирования полиакриламида и закрепления на нем дисульфотфалоцианината кобальта позволяет уменьшить количество стадий процесса. Количество иммобилизованного дисульфотфалоцианината кобальта в образцах было определено на основании электронных спектров поглощения растворов синтезированных соединений. Отмечено, что степень иммобилизации дисульфотфалоцианината кобальта на полимер у образцов, полученных в одну стадию, выше, чем у образцов, полученных в две стадии, при одинаковом соотношении исходных реагентов. Значения характеристической вязкости первых значительно выше, чем у образцов, полученных в две стадии и сравнимы с характеристической вязкостью исходного полиакриламида. Поэтому проведение процесса в одну стадию уменьшает протекание возможных побочных процессов в макромолекулах фталоцианин-полимерных иммобилизатов.

Модификация дисульфотфалоцианината кобальта до его дихлорангидрида позволяет получить более высоко реакционноспособный мономер. Наличие двух функциональных групп на периферии этой молекулы обуславливает возможность участия макроцикла в реакции сополиконденсации с дихлорангидридом терефталевой кислоты и дифенилолпропаном. Проведение низкотемпературной поликонденсации дисульфонилхлорида фталоцианината кобальта, терефталойлхлорида и дифенилолпропана в растворе позволяет получить фталоцианин-содержащий линейный сополимер.

Количество связанного фталоцианина в образцах определяли на основании электронных спектров поглощения растворов иммобилизаторов. Установлено, что количество закрепленного макрогетероцикла на полимере зависит от условий проведения поликонденсации, в особенности от природы растворителя. Наибольшее количество введенного фталоцианина в полимер достигнуто в неполярном растворителе.

Таким образом, использование разных подходов к синтезу полимеров, содержащих фталоцианиновые фрагменты в макромолекулярной цепи, позволяет целенаправленно получать различные гибридные полимерные соединения с необходимыми характеристиками.

Работа выполнена в рамках Государственного задания (проектная часть) № 4.1929.2017/4.6.

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА ОКИСЛИТЕЛЬНОГО КРОСС-СОЧЕТАНИЯ β-ДИКАРБОНИЛЬНОГО СОЕДИНЕНИЯ С ОКСИМОМ

Каранский Вит.В., Каранский В.В.

Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники, Томск, Россия

karanskii_vitali@mail.ru

Окислительное С-О кросс-сочетание имеет большое число разнообразных процессов с участием окислителей [1,2], включающих межмолекулярное формирование новых связей между исходными молекулами. Исходное соединение, представляющее атом углерода для новой связи С-О, называется С-Н реагентом, а соединение, представляющее атом кислорода – О – реагентом (или О-Н реагентом). Продукты окислительного С-О сочетания с участием оксимонов – объекты для биологических испытаний, т.к. присутствующий в них ключевой фрагмент гидроксиламина встречается в структурах соединений с разнообразной биологической активностью.

В результате научных исследований были разработаны методы окислительного кросс-сочетания, которые на сегодняшний день являются одними из перспективных направлений в органической химии. Данные методы позволяют снижать не только процент отходов, но и уменьшать количество стадий органического синтеза. Среди реакций окислительного кросс-сочетания (С-С, С-Н, С-Р и С-О сочетания), известных в настоящее время в меньшей степени исследовано С-О сочетание. Так же были изучены процессы окислительного сочетания не только с практической точки зрения, но и с теоретической.

В работе исследовано окислительное С-О сочетание β-дикарбонильных соединений на примере ацетоуксусного эфира с оксимом α-нитроацетофена под действием окислителей: KMnO_4 , $\text{Mn}(\text{OAc})_2/\text{KMnO}_4$, $\text{Co}(\text{OAc})_2/\text{KMnO}_4$ в уксусной кислоте (рисунок 1).

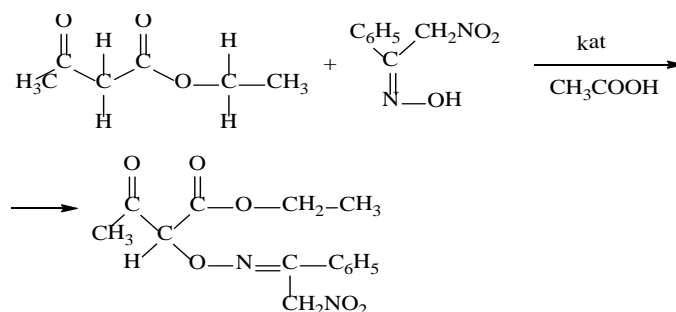


Рисунок 1 – Окислительное С-О сочетание β-дикарбонильных соединений

В результате исследований на ИК-спектрометре реакции окислительного кросс-сочетания было доказано, что полученное соединение (рисунок 1) является комплексным.

1. Крылов И.Б., Терентьев А.О., Битюков О.В., Никишин Г.И. *Тезисы докладов. V Молодежная научно-техническая конференция наукоемкие химические технологии – 2013 «НХТ-2013»*, 2013, 58.

2. Крылов И.Б. *Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук ИОХ РАН*, 2014, 24.

ИССЛЕДОВАНИЕ СИСТЕМЫ АГАР-ВОДА-ГЛИЦЕРИН

Масимов Э.А., Прудько В.В., Багиров Т.О., Мусаева С.М., Ахмедова С.М.

Бакинский государственный университет, Баку, Азербайджан

masimovspekr@rambler.ru

Одной из форм существования полимеров является студнеобразное состояние. Это особое физическое состояние, промежуточное между жидким и твердым состояниями. Структура студня во многом

Секция 2

определяется природой той низкомолекулярной жидкости, в которой он образован и которая оказывает влияние на возможность возникновения связей того или иного типа между макромолекулами, полимерами, образующих сетку студня. Одним из студнеобразующих полимеров является агар. В данной работе исследовали студни агара, а в качестве растворителей использовали воду и водные растворы глицерина. Концентрация агара в растворах составляла 2%. Для исследований использовали три метода: вискозиметрический (метод подающего шарика), метод дисперсии оптической плотности и метод тангенциально смещаемой пластинки для измерения прочности структурных дисперсных структур (метод Вейлера-Ребиндера).

Измерения вязкости проводили с помощью вискозиметра Гепплера и для регистрации оптической плотности использовали КФК-2 (колориметр фотоэлектрический концентрационный). В обоих методах снимали температурные зависимости определяемых параметров: вязкости (η) и оптической плотности (D) в широком интервале температур от 80-75°C до комнатной температуры, а для оптической плотности снимали также и обратные температурные зависимости – от комнатной до температуры полного плавления студня.

С помощью этих методов изучали структурные изменения при застудневании растворов и плавлении студней, понижая или повышая температуру (t°). Были установлены температуры начала застудневания растворов ($t_{\text{заст.}}$) и температуры плавления студней ($t_{\text{пл.}}$). На основе вязкостных измерений были рассчитаны теплоты активации вязкого течения (ΔH), характеризующих прочность структуры растворов; на основе измерений оптической плотности вычислены площади петель гистерезиса (S), образуемых кривыми охлаждения и нагревания, позволяющие судить о прочности образуемых студней.

Третий метод заключается в измерении усилия, необходимого для сдвига пластинки, погруженной в структурированную дисперсную систему (в данном случае в студень агара). Далее определяли упруговязкие характеристики: условно-мгновенный модуль упругости E_1 ; верхний предел упругости или предел текучести системы P_K ; модуль эластичности E_2 ; степень эластичности λ ; истинная релаксационная вязкость η_1 .

На основе полученных экспериментальных результатов было установлено, что добавление глицерина в водный раствор агара приводит к повышению вязкости (η) и оптической плотности (D), к увеличению температур застудневания растворов ($t_{\text{заст.}}$) и плавления студней ($t_{\text{пл.}}$), а также к увеличению S и ΔH , т.е. к укреплению структуры системы агар-вода-глицерин. Это было подтверждено и результатами, полученными методом Ребиндера-Вейлера. Сравнение данных, полученных для систем агар-вода и агар-вода-глицерин, показало, что с добавлением глицерина студень становится более прочным (E_1 и P_K возрастают), а также более эластичных (E_2) уменьшается, а η_1 и λ возрастают).

ИССЛЕДОВАНИЕ САНИТАРНО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ РАЗРАБАТЫВАЕМЫХ ТЕРМОЭЛАСТОПЛАСТОВ МЕДИЦИНСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ

Хусаинов Р.И., Закирова Л.Ю., Гужова С.В.

*Казанский национальный исследовательский технологический университет,
Казань, Россия
kazan-2014@mail.ru*

Бутилкаучуки, благодаря низкой газо- и влагопроницаемости, нашли широкое применение для изготовления изделий медицинского назначения.

В работе проведен поиск оптимального состава термоэластопласта медицинского назначения на основе бутилкаучука, в частности, для производства пробок для укупорки препаратов парентерального введения.

Фармацевтические пробки на основе бутилкаучука обеспечивают максимальную герметичность при укупорке (низкую газо- и влагопроницаемость), самогерметичность после циклов санитарных обработок. Существуют три функциональных параметра, которые важны при процессе прокалывания: проницаемость, самозакупорка и фрагментация.

Проницаемость – сила, необходимая для прокалывания эластомерного закрытия.

Самозакупорка – показатель эффективности повторной закупорки эластомерных пробок после проникновения и удаления иглы.

Фрагментация – показатель количества эластомерных частиц, образующихся в процессе прокалывания.

Общее содержание мигрирующих из резин химических соединений определяют по интегральным показателям водной вытяжки: окисляемость, неопределенность, рН, прозрачность, показатель преломления, полный спектр поглощения в УФ-области. Они характеризуют чистоту материала, стабильность его состава, инертность к окружающей среде.

Секция 2

Таблица – Результаты анализа химических элементов в водной вытяжке из разработанного ТЭП

Контролируемый показатель	Допустимое значение, мг/л	Количественное содержание в водной вытяжке из ТЭП
Цинк	1,000	0,003
Барий	0,100	н/о
Медь	1,000	н/о
Свинец	0,030	н/о
Олово	1,000	н/о
Хром	0,100	н/о
Кадмий	0,001	н/о
Железо	0,300	0,014

Исследование санитарно-химических свойств показало, что разработанный ТЭП соответствует требованиям к медицинским изделиям в соответствии с ГОСТ Р 52770-2016 и может использоваться для производства медицинских пробок.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ СОВМЕСТИМОСТЬ ГУАРА С ПОЛИАКРИЛОВОЙ КИСЛОТОЙ

Евстифеева В.Н., Адамова Л.В., Сафронов А.П.

*Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург,
Россия verabox2015@yandex.ru*

В последнее время значительное внимание уделяется полиэлектролитным гелям с точки зрения их использования в биотехнологии и медицине. Перспективным материалом являются рН-чувствительные гели на основе полиакриловой кислоты, которые применяются в фармацевтике, в частности, в области доставки лекарств. Одним из способов расширения возможностей гелевых композиций, придания им биосовместимости является создание комбинированных структур на основе смесей синтетических и биополимеров, таких как природные полисахариды.

Использование полисахаридов в медицине в значительной мере определяется их биологической активностью. В фармацевтике они используются в качестве основы для изготовления лекарственных форм, их покрытия, стабилизируют и пролонгируют действие лекарственных препаратов.

Одним из применяемых в медицине и фармацевтике полисахаридов является гелеобразующий полимер гуар – природный полисахарид, состоящий из звеньев галактозы и маннозы в молекулярном соотношении 1:2. Главное ограничение в изготовлении материалов на основе гуара для доставки лекарств – это его высокая степень набухания, которая может привести к преждевременному высвобождению препаратов. Использование синтетических полимеров в композициях с гуаром уменьшает его набухание.

На степень набухания гелевых композиций влияет большое количество факторов - химический состав, степень ионизации, плотность сшивки, рН, ионная сила и температура. В значительной степени свойства определяются взаимодействием полимеров друг с другом. В связи с этим целью исследования является изучение термодинамической совместимости компонентов модельной системы - биополимера - гуара и синтетического полимера – линейной полиакриловой кислоты.

Термодинамическую совместимость компонентов оценивали знаком и величиной энергии Гиббса их смешения Δg_x , которую определяли с помощью термодинамического цикла, основанного на независимости параметра от пути процесса. Использовали сорбцию паров общего растворителя – воды образцами индивидуальных полимеров и их смесей разных составов при 298 К. Образцы получены смешением 1% водных растворов компонентов, высушены при 70°C сначала на воздухе, а затем при остаточном давлении 10^{-1} атм.

Равновесную изотермическую сорбцию паров воды изучали с помощью объёмного варианта сорбционного метода при 298 К, реализованного в автоматическом анализаторе удельной пористости и поверхности ASAP 2020 (Micromeritics). Рассчитывали разности химических потенциалов воды $\Delta \mu_1$, полимерных компонентов $\Delta \mu_2$, средние удельные энергии Гиббса взаимодействия полимеров и смесей с водой Δg_m и друг с другом Δg_x .

Обнаружено, что энергии Гиббса смешения гуара с полиакриловой кислотой отрицательны при всех соотношениях компонентов ($\Delta g_x < 0$). Вторая производная энергии Гиббса по составу $\partial^2 g / \partial \omega_2^2$ имеет разные знаки, и в широкой области концентраций смеси она отрицательна. Это свидетельствует об отсутствии совместимости и образовании двухфазных коллоидных систем в смесях гуара с ПАК.

РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ВЕЩЕСТВ В ВОДНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ ДВУХФАЗНЫХ СИСТЕМАХ

Масимов Э.А., Багирова С.Р., Ширинов Н.З., Прудько В.В., Гасанова Х.Т., Багиров Т.О.
Бакинский государственный университет, Баку, Азербайджан, baghirov-t@mail.ru

Метод распределения в водных полимерных двухфазных системах широко используется в качестве препаративного метода фракционирования, выделения и очистки биополимеров и биологических частиц. Он основан на неравномерном распределении биополимеров и клеточных частиц между сосуществующими фазами водной полимерной двухфазной системы, образуемой в водной смеси двух разных по структуре фазообразующих полимеров, при концентрациях этих полимеров, превышающих определенный критический уровень. Благодаря тому, что растворителем в обеих фазах является вода, условия распределения биологических материалов в таких двухфазных системах оказываются не только достаточно мягкими для того, чтобы не повредить лабильные биологические структуры, но и способны оказывать защитное действие на распределяемые объекты. Вместе с тем, в литературе имеются лишь единичные данные об использовании метода распределения для определения относительной гидрофобности белков при различных патологиях. Относительная гидрофобность вещества является количественной характеристикой степени его сродства к водной среде, которая по определению отражает относительную интенсивность взаимодействий макромолекула-водная среда и, как известно из литературы, зависит от химического состава водной среды.

Предварительно определяли разделительную способность использованной волной двухфазной системы ПВП-натриевый соль лимонной кислоты с помощью распределения веществ маркеров – динитрофенилированных (ДНФ) аминокислот с неразветвленной боковой алифатической цепью.

Как было показано в наших предыдущих исследованиях в данном гомологическом ряду ДНФ-аминокислот с неразветвленной боковой алифатической цепью коэффициент распределения зависит от длины алифатической цепи молекулы согласно уравнению:

$$\ln K = C + E \cdot n$$

где K – коэффициент распределения данного члена гомологического ряда в данной двухфазной системе, n – число метиленовых групп в алифатической цепи молекулы распределяемого соединения, E и C – постоянные, характеризующие вклады полярных (ионная гидратация) и метиленовых (гидрофобная гидратация) групп в величину логарифма коэффициента распределения $\ln K$, соответственно. Анализ величин E и C показывает, что между ними существует взаимосвязь, описываемая соотношением:

$$C = n^* \cdot E$$

где n^* – коэффициент пропорциональности. Уравнение указывает, что соотношение C/E постоянно в данной водной двухфазной системе и не зависит от полимерного состава сосуществующих фаз, хотя, как известно, зависит от ионного состава системы.

Таким образом, параметр n^* ввели для характеристики разделительной способности систем. Он означает гипотетическое количество метиленовых групп в молекуле ДНФ-аминокислот, при котором вещество в фазах распределяется равномерно, т.е. n^* – это то количество CH_2 -групп, которое необходимо для выравнивания свойств двух фаз, чтобы разность их энергий исчезла. Исследуя разделительную способность различных двухфазных водных систем полимер-электролит с точки зрения тонкого разделения остановились на системе ПВП-натриевый соль лимонной кислоты-вода.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПАРАМЕТРА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МЕЖДУ ФАЗОБРАЗУЮЩИМИ КОМПОНЕНТАМИ ВОДНО-ПОЛИМЕРНЫХ ДВУХФАЗНЫХ СИСТЕМ

Масимов Э.А., Багирова С.Р., Гасанов А.А., Багиров Т.О.
Бакинский государственный университет, Баку, Азербайджан, baghirov-t@mail.ru

Основы статистической термодинамики растворов полимеров, на которых базируются современные представления о смесях полимеров в общем растворителе, были разработаны независимо друг от друга Флори и Хаггинсом. Теория Флори-Хаггинса основана на решеточной модели раствора при условии, что молекула полимера занимает ряд примыкающих друг к другу ячеек решетки, а молекула растворителя – одну ячейку. Привлеченная Флори теория регулярных растворов Гильдебранда рассматривает растворы, образование которых происходит без изменения объема и с энтропией смешения, равной идеальной энтропии смешения. Эта теория пригодна лишь для растворов компонентов, молекулы которых малополярны, имеют молекулярное поле шаровой симметрии и смешиваются с пренебрежимо малым изменением объема. Допущение идеальной энтропии смешения при отличном от нуля тепловом эффекте

Секция 2

смешения, представляет собой допущение о независимости расположения молекул в растворе от теплового эффекта.

Для неатермических смесей в решеточной модели теплота смешения рассчитывается как обменный вклад, добавляемый к комбинаториальной энтропии смешения. Наличие теплоты смешения обусловлено различием в суммарной энергии межмолекулярных взаимодействий в чистых компонентах и в растворе. Поскольку в жидкостях силы взаимодействия между незаряженными молекулами быстро убывают с расстоянием, то при рассмотрении парных взаимодействий в обычных жидкостях можно ограничиться учетом лишь непосредственных соседей данной молекулы.

В литературе рассматриваются ограничения, препятствующие использованию классической теории Флори-Хаггинса для термодинамического описания фазового расслоения в трехкомпонентных полимерных системах, растворителем в которых является вода. Тем не менее, с учетом особенностей воды как растворителя попытка применения этой теории к анализу фазового расслоения в водных полимерных системах кажется оправданной. В предлагаемой работе рассматриваются результаты, полученные при анализе бинадалей фазовых диаграмм двухфазных систем декстран-поливинилпирролидон(ПВП)-вода в температурном интервале 10^o-50^oС. Величины параметра термодинамического взаимодействия компонентов системы приведены в таблице (ошибка при вычислении χ составляет $\pm 0,003$).

Таблица

№	t, °С	$\chi_{\text{дек-вода}}$	$\chi_{\text{ПВП-вода}}$	$\chi_{\text{дек-ПВП}}$
1	10	0,542	0,564	0,013
2	25	0,573	0,592	0,011
3	35	0,620	0,629	0,011
4	50	0,631	0,637	0,012

При анализе величин термодинамического параметра взаимодействия декстран-ПВП ($\chi_{\text{дек-ПВП}}$) обращает на себя внимание, что величина этого параметра в системе декстран-ПВП-вода в исследованном интервале температур не изменяется и составляет в среднем $0,012 \pm 0,003$. Это, по видимому, указывает на отсутствие взаимосвязи между условиями фазового расслоения в системе и прямыми взаимодействиями между фазообразующими полимерами в этой системе.

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ОРГАНОГЛИНЫ НА ТЕРМОСТОЙКОСТЬ И ОГНЕСТОЙКОСТЬ ТЕРМОПЛАСТИЧНЫХ ВУЛКАНИЗАТОВ

Нигматуллина А.И., Павлова А.А., Дементьев А.Д., Капралова И.Н., Козлова Н.В.
ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет»
г. Казань, Россия
nigmatullina-al@mail.ru

Композиционные материалы нашли применение во многих сферах жизни. Эти материалы используют в морской, машиностроительной, авиационной, ракетной технике и т.д. Поэтому свойства таких композиций должны удовлетворять высоким техническим требованиям эксплуатации и производиться, не нанося вреда окружающей среде. Термопластичные вулканизаты (ТПВ), получаемые смешением эластомеров с термопластами с одновременной вулканизацией эластомера, с момента их появления представляют интерес для науки и практики, так как они совместили в себе технические характеристики переработки, характерные для термопластов и функциональные свойства каучуков. Они обладают большей стойкостью к высоким рабочим температурам, улучшенным комплексом свойств, а самое главное могут многократно перерабатываться. Их производство является низкзатратным и экологичным. Одним из перспективных направлений улучшения эксплуатационных свойств термопластичных вулканизатов, является использование в качестве наполнителя – органоглины, в частности монтмориллонита.

Для приготовления термопластичных вулканизатов нами были выбраны изотактический полипропилен марки 01030 «Бален» и бутадиен-нитрильный каучук БНКС-18АМН. Содержание каучука в ТПВ составляло 70%, поскольку материалы такого состава имеют наибольший потребительский спрос. В качестве наполнителей использовали промышленный продукт марки Cloisite 15А фирмы Rockwood (США), представляющий собой природный Na^+ -монтмориллонит (ММТ), модифицированный четвертичными аммониевыми солями: $[(\text{RH})_2(\text{CH}_3)_2\text{N}]^+\text{Cl}^-$ где R – остаток гидрированных жирных кислот $\text{C}_{16}\text{-C}_{18}$. Смешение полимерных компонентов между собой и с наполнителями проводилось в расплаве в двухроторном смесителе периодического действия «Brabender». Для вулканизации каучуковой составляющей ТПВ использовалась серная

Секция 2

вулканизирующая система. Наполнитель вводился или в каучук или в полипропилен. Содержание наполнителя составляло 1-5 мас.ч. на 100 мас.ч. полимерной фазы.

Были проведены исследования термического поведения термопластичных вулканизатов методом термогравиметрии на синхронном термоанализаторе STA 409 PC фирмы NETZSCH при скорости нагрева 5К/мин в интервале температур 20-500°C в воздушной среде. Результаты испытаний показали, что у исходного термопластичного вулканизата, не содержащего наполнитель, температура начала деструкции составила 269°C, в образцах с добавкой 1 мас.ч. и 3 мас.ч. монтмориллонита Cloisite 15A, вводимых в полипропилен, начало термической деструкции сместилось до 327°C и 314°C, соответственно. Наибольшую термостойкость проявили композиции ТПВ с 1 и 3 мас.ч. монтмориллонита Cloisite 15A, которые вводились в каучук (350°C и 343°C соответственно). Образцы термопластичных вулканизатов были испытаны на огнестойкость в ФГУ «Чебоксарское ПО им. В.И. Чапаева» по методике ТУ 2512-046-00152081-2003. В результате испытаний было установлено, что скорость горения образцов термопластичных вулканизатов, содержащих монтмориллонит Cloisite 15A, на 30%, меньше по сравнению с исходным, ненаполненным термопластичным вулканизатом.

ПОЛУЧЕНИЕ РЕЗОРЦИНФОРМАЛЬДЕГИДНОГО ОЛИГОМЕРА И ПОЛИМЕРА В ДИСПЕРСНЫХ ЧАСТИЦАХ

Рагузина Ю.С., Федосеева Е.Н.

*Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия
el.nik.fedosееva@gmail.com*

В [1-2] показано, что при испарении каплей растворов ряда неорганических солей кристаллизация в каплях начинается при большем пересыщении, чем в макрообъеме, причем, чем меньше радиус капли, тем пересыщение выше. Аналогичные данные получены для некоторых органических соединений, в частности, резорцина, и использованы при проведении химических реакций с его участием.

В данной работе исследованы особенности протекания реакции между формальдегидом и резорцином в каплях водного и щелочного растворов последнего. Взаимодействие реагентов осуществляли через паровую фазу в закрытой камере с разделением растворов воздушной прослойкой. Время реакции варьировали. По окончании фиксировали процесс высыхания каплей, обработанных парами формальдегида, и сравнивали образующиеся структуры с теми, что получаются в холостом опыте.

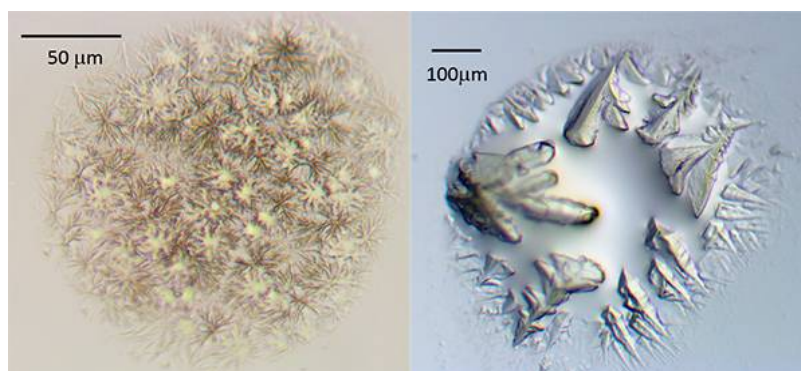


Рисунок. Кристаллы, образовавшиеся из каплей 1%-ного раствора резорцина в 10%-ном NaOH после обработки 10%-ным формалином (слева), без обработки (справа).

В щелочном растворе взаимодействие резорцина с формальдегидом приводит к образованию кристаллов (рис., слева). Ансамбль каплей, подвергавшихся воздействию формальдегида, полностью кристаллизуется за ~10 минут. В холостом опыте центр капли остается заполненным концентрированным раствором резорцина (рис., справа).

В водном растворе реакция заканчивается образованием полимерной пленки толщиной меньше 1мкм и диаметром, соответствующим диаметру капли. Показано, что скорость реакции зависит от кривизны поверхности капли и пересыщения раствором веществом: взаимодействие резорцина с формальдегидом в дисперсных системах «капли раствора субстрата – пар реагента» с наибольшей скоростью происходит в каплях меньшего объема.

1. В.Б. Федосеев, Е.Н. Федосеева, Е.К. Титаева. *Прикладная механика и технологии машиностроения*, 2013, **22**, 96–104.

2. В.Б. Федосеев, Е.Н. Федосеева. *Письма в ЖЭТФ*, 2012, **97**, 473–478.

ВЫСОКОНАПОЛНЕННЫЕ КОМПОЗИЦИИ НА ОСНОВЕ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА

Горячева В.А., Христофорова И.А., Христофоров А.И.¹

¹ *Институт архитектуры, строительства и энергетики Владимирского государственного университета имени А.Г. и Н.Г. Столетовых, Владимир, Россия*
94bika@bk.ru

Высоконаполненные полимерные композиты – конгломератные составы, получаемые на основе синтетических полимеров, химически стойких наполнителей и модифицирующих добавок [2]. Их изготавливают на различного вида полимеров, основу которого составляют смолы или мономеры, отверждаемые с помощью специальных добавок. Наполнителями как обычно служат песок и другие минеральные добавки.

Создание композитов на термопластичных полимерах значительно расширяет области применения данных материалов, позволяет экономить дефицитное природное сырье. Их разработка является перспективной и актуальной задачей [1].

За основу был принят поливинилхлорид, т.к. данный полимер очень широко применяется в строительстве, является самым крупнотоннажным в мире. Он стоек к 90%-ной серной, 50%-ной азотной, 37%-ной соляной, 40%-ной плавиковой, 80%-ной уксусной, муравьиной кислотам, 60%-ному гидроксиду натрия, 30%-ному пероксиду водорода, масло-, бензо-, керасиностоек; не горюч, допущен к использованию в жилых помещениях. Используется для наружной и внутренней облицовки стен, полов, потолков.

Технико-экономическая эффективность использования ПВХ-композитов для изготовления изделий и конструкций заключается в повышении их долговечности и эксплуатационных качеств, что способствует снижению эксплуатационных расходов и увеличению межремонтных сроков, по сравнению с материалами на основе портландцемента [3, 4].

Свойства полученных материалов на основе наполненного поливинилхлорида, которые были получены в ходе исследований, приведены в сводной таблице.

Характеристики	Разработанный материал	Композит на основе полиэтилена
Прочность при сжатии, МПа	15-22	0,8-1,7
Плотность, кг/м ³	2034-2074	1200-1350
Ударная вязкость, кДж/м ²	0,9-1,8	0,8-1,5
Истираемость, г/см ²	0,03	1-3
Горючесть (класс)	Г1	Г4

1. Горяинов К.Э. Технология производства полимерных и теплоизоляционных изделий. Учебник для вузов / К.Э. Горяинов, В.В. Коровникова. – М.: Высш. шк., 1975. – 206 с.
2. Баженов Ю.М. Технология бетона: Учебн. пособие для технол. спец. строит. вузов. – 2-е изд., перераб. – М.: Высш. шк., 1987. – 415 с.
3. Христофоров А.И., Христофорова И.А., Гуюмжян П.П., Глухоедов В.В. Полимербетон на основе поливинилхлоридного связующего. // Известия ВУЗов “Химия и хим. технология”.- 2004, **47**, Вып. 1, 59-160.
4. Ли Д.С., Христофоров А.И., Христофорова И.А. Исследование прочности высоконаполненного композита на основе ПВХ. // VIII международная студенческая электронная научная конференция «Студенческий форум - 2016».

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА ПОЛИМЕРНОЙ ОСНОВЫ НА СТРОЕНИЕ И ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ СЕРЕБРОСОДЕРЖАЩИХ МЕТАЛЛОПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ

Висурханова Я.А., Соболева Е.А., Иванова Н.М.

Институт органического синтеза и углехимии Республики Казахстан, г. Караганда
yakhashovda@mail.ru

Возросший интерес к нанокompозитным полимер-металлическим материалам связан с их перспективным применением в различных отраслях промышленности. Нанокompозитные материалы, содержащие наночастицы серебра, обладают уникальными свойствами и перспективны для медицины, оптоэлектроники, нанофотоники и катализа. Эти свойства во многом зависят от природы, химического строения и условий синтеза полимерной основы, а также формирующихся в матрице микро- и наночастиц серебра.

Секция 2

В данной работе серебросодержащие полимер-металлические композиты получены на основе трёх полимеров: полианилина (ПАни), анилиноформальдегидного полимера (АФП) и меламинаформальдегидного полимера (МФП). Композит ПАни+AgNO₃ синтезирован введением нитрата серебра в азотнокислую среду окислительной полимеризации анилина (окислитель – персульфат аммония). Серебросодержащие композиты на основе АФ- и МФ-полимеров были получены введением нитрата серебра (I) в реакционную среду поликонденсации анилина или меламина с формальдегидом. Условия синтезов этих полимеров заметно отличаются. Поликонденсация анилина с формальдегидом осуществляется в солянокислой среде с последующим высаживанием АФ-полимера щелочью (NaOH). Поликонденсацию меламина с формальдегидом проводят в щелочной среде (при pH= 8,5), затем для отверждения полимера вводят кислоту (в данной работе – щавелевую кислоту). Композиты на основе АФ- и МФ-полимеров были термически обработаны в течение 2 ч., соответственно, при 200 и 180°C в вакуумном сушильном шкафу. При приготовлении всех композитов соотношение мономер/нитрат серебра (по массе) составляло 1:1.

Согласно рентгенофазовым анализам полученных композитов, в составе композита ПАни+AgNO₃ присутствуют кристаллические фазы сульфата аммония, оксида серебра (I) и в небольшом количестве металлического серебра. После применения этого композита в электрогидрировании *n*-нитроанилина (*n*-НА) в его составе, помимо аморфной фазы полимера, имеются только кристаллические фазы серебра в нуль-валентном состоянии Ag⁰, образующиеся в результате электрохимического восстановления его катионов. Фазовый состав композита АФП+AgNO₃ до электрогидрирования представлен кристаллическими фазами AgCl и в малом количестве Ag⁰. На рентгенограмме этого композита после электрогидрирования кристаллическим фазам Ag⁰ соответствуют пики высокой интенсивности, имеются также слабые рефлексы AgCl. В составе композита МФП+AgNO₃ и до, и после катодной поляризации током присутствуют кристаллические фазы Ag⁰.

Синтезированные Ag-содержащие полимерные композиты были применены для активации катода в электрогидрировании *n*-НА. Было установлено, что с более высокой скоростью проходит гидрирование *n*-НА в присутствии композита АФП+AgNO₃. Немного с меньшей скоростью нитрогруппа гидрируется на композите ПАни+AgNO₃, при этом конверсия *n*-НА в *n*-фенилендиамин достигает 93%. Наименее интенсивно исследуемый процесс осуществляется с применением композита МФП+AgNO₃, что позволяет предположить о блокировании поверхности частиц серебра, присутствующих в композите до электрогидрирования, плотным полимерным покрытием.

БИМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ Cu-Zn-КОМПОЗИТЫ СОПОЛИМЕРА АНИЛИНА И *n*-АНИЗИДИНА

Соболева Е.А., Висурханова Я.А., Иванова Н.М.

*Институт органического синтеза и углекислотной Республики Казахстан,
Караганда, Казахстан
esoboleva-kz@mail.ru*

Би- и полиметаллические полимерные композиты вызывают большой интерес в качестве перспективных и эффективных катализаторов в различных каталитических и электрокаталитических процессах, включая гидрирование тройной C≡C-связи в ацетилене и его производных.

В данной работе представлены результаты синтеза биметаллических Cu-Zn-композитов на основе сополимера анилина с *n*-анизидином и исследования их строения и электрокаталитической активности в электрогидрировании 2-бутин-1,4-диола (БД). Cu-Zn-композиты поли(анилина-со-*n*-анизида) (ПАни+ПпАД) в соотношении мономеров 3:1 синтезированы введением хлоридов двух металлов *in situ* окислительной полимеризации анилина с использованием окислителя персульфата аммония в солянокислой среде без и с выпариванием растворителя. Исходное соотношение ПАни+ПпАД/2MeCl₂ = 1:1 и 1:2 (по массе). Внутреннее соотношение хлоридов двух металлов CuCl₂/ZnCl₂ = 1:1, 1:2, 1:3, 3:1. Содержание металлов в фильтрах после синтеза Cu-Zn-композитов определено методом атомно-эмиссионной спектроскопии, затем по разнице с первоначальным вычислено содержание металлов в композитах.

Рентгенофазовыми анализами (РФА) синтезированных Cu-Zn-композитов установлено, что введение хлоридов металлов в процессе окислительной полимеризации мономеров приводит к образованию двойных солей – сульфатов металла и аммония, кристаллическим фазам которых соответствуют пики разной интенсивности на их рентгенограммах – для композитов 1-ой группы слабо выраженные и для композитов 2-ой группы (с выпариванием) более чёткие и высокой интенсивности. После применения Cu-Zn-композитов в электрогидрировании 2-бутин-1,4-диола фазовые составы композитов двух групп отличаются друг от друга. В составе композита ПАни+ ПпАД+CuCl₂(1)+ZnCl₂(1)(1:2) 1-ой группы, имеющем почти аморфное строение, присутствуют кристаллические фазы, которые можно отнести к сплавленным частицам металлических меди и цинка CuZn, которые формируются в результате электрохимического

Секция 2

восстановления их катионов из двойных солей. В составе Cu-Zn-композитов ПАни+ПпАД из 2-ой группы после гидрирования имеются кристаллические фазы, отвечающие только нуль-валентной меди. Кристаллиты Zn^0 отсутствуют. Очевидно, это обусловлено выходом восстановленного цинка из полимерной матрицы и высаживанием его на поверхности Cu-катода в виде «губки».

Электрогидрирование *БД* проведено в диафрагменной ячейке в спиртово-водно-щелочной среде католита при силе тока 1,5А и 30°C. Концентрация *БД* составляла 0,099 моль/л, масса композита – 1 г. Выполненными экспериментами показано, что электрогидрирование *БД* с применением композитов ПАни+ПпАД+CuCl₂+ZnCl₂, синтезированных с выпариванием растворителя, осуществляется с более высокими скоростями, чем на композитах, полученных без выпаривания, но с меньшими выходами 2-бутен-1,4-диола: 62-79% и 76-83%, соответственно. Кроме того, хромато-масс-спектро-метрическими анализами обнаружены продукты дегидратации – в меньших количествах в случае использования композитов, полученных без выпаривания. Можно заключить, что введением в сополимер ПАни+ПпАД хлоридов двух металлов получают биметаллополимерные композиты, электрокаталитическая активность которых и селективное образование основного продукта – 2-бутен-1,4-диола – зависят от условий их синтеза и в меньшей степени – от соотношения двух вводимых солей.

ПРОПУСКНАЯ СПОСОБНОСТЬ ДИФфуЗИОННЫХ КРАХМАЛЬНО-ЛАТЕКСНЫХ МЕМБРАН

Плужникова А.Д.¹, Родичева Ю.А.¹, Бурмистров В.А.¹, Лосев Н.В.², Липатова И.М.²
¹Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия
²Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия
pluanuuta@yandex.ru

Для решения задач, связанных с охраной окружающей среды, перспективно применение мембранных методов разделения. Они отличаются простотой установок, возможностью осуществлять процессы при обычных температурах, экономичностью и возможностью автоматизации. Полупроницаемые мембранные материалы находят широкое применение в процессах водоподготовки, разделения веществ, гемодиализа.

В качестве материала диффузионных мембран широко используются полимеры, что связано с особенностями их структуры, значительным разнообразием, легкостью модификации и дешевизной. Однако основным недостатком использования полимерных материалов является их утилизация. Одним из способов решения данной проблемы является создание мембран из биоразлагаемых материалов, которые могут быть получены, в частности, из смеси природных (крахмал, целлюлоза, хитин и т.д.) и синтетических полимеров.

В связи с этим методом сухого формования были получены крахмально-латексные диффузионные мембраны с различным соотношением входящих в их состав компонентов. Диффузионную проницаемость полученных мембран определяли по раствору хлорида натрия (NaCl), составляющего минеральную основу природных вод, промышленных и физиологических растворов. Предварительно были построены калибровочные зависимости сопротивления водных растворов NaCl от их концентрации при температурах 293,15-303, 15 (К). Перед экспериментом исследуемая крахмально-латексная диффузионная мембрана была выдержана в бидистилляте до достижения равновесной степени набухания. Коэффициенты проницаемости измеряли методом электропроводности при тех же температурах. Количество соли, прошедшей через диффузионную мембрану определяли посредством измерения сопротивления исследуемых растворов за определенный промежуток времени. Показано, что повышение температуры способствует увеличению коэффициентов проницаемости, а увеличение содержания синтетического составляющего вызывает уменьшение значений этой величины. При увеличении содержания крахмала в крахмально-латексных мембранах коэффициенты проницаемости по водному раствору хлорида натрия увеличиваются в $(6-50) \cdot 10^2$ раз по сравнению с коэффициентами проницаемости латексной мембраны.

Работа выполнена в рамках Государственного задания (базовая часть), проект № 4.7104.2017/8.9.

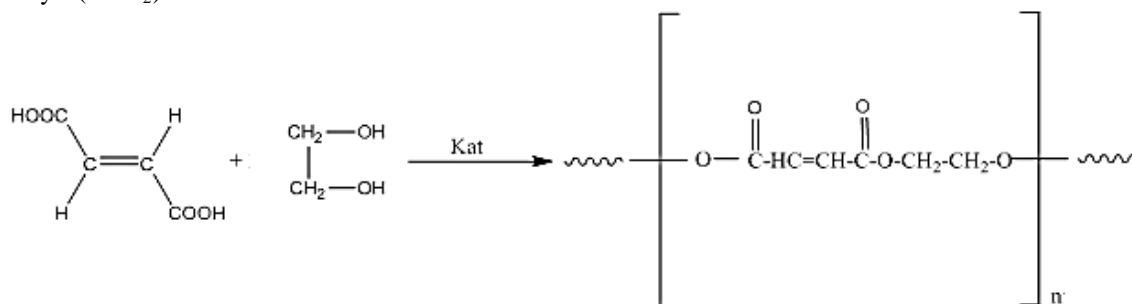
SYNTHESIS OF COPOLYMERS BASED ON POLYETHYLENE GLYCOL FUMARATE WITH ACRYLIC ACID

Kudaibergen G.K., Burkeev M.Zh., Tazhbaev E.M., Tovstukha K.V.
Karaganda State University named after E.A. Buketov gulshahar90@mail.ru

Among the polyfunctional monomers of particular practical interest is a separate cluster compounds represented by unsaturated polyester resins, because of their wide application in various fields. The search for new applications of unsaturated polyesters is an urgent task of modern scientific society [1].

Секция 2

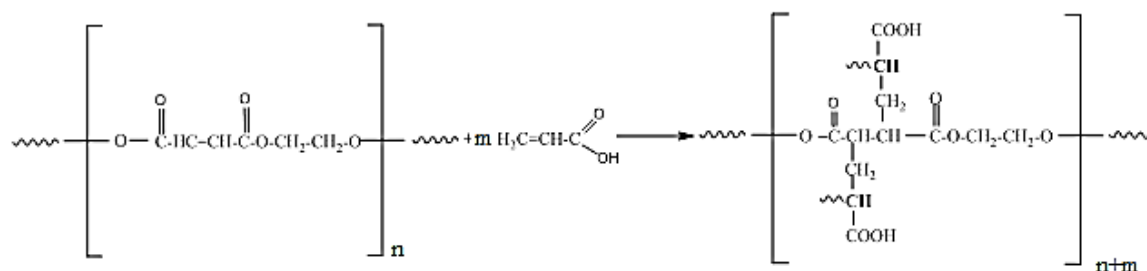
Polyethylene glycolulfumarate (p-EGF) is one of the unsaturated polyesters, the product of polycondensation of fumaric acid with ethylene glycol. Synthesis of the resin was carried out by polycondensation in the presence of a catalyst ($ZnCl_2$) and heated to $170^\circ C$. The reaction scheme:



P-EGF was used by us to produce crosslinked copolymers capable of absorbing and retaining large amounts of water, which determines a wide range of their applications [2]. Introduction of polyethylene glycolulfumarate units containing carboxyl groups by copolymerization with acrylic acid should give the resulting copolymers with high sorption properties, besides varying the content of the latter, it allows to regulate the size of the spatial grid.

The results of a study of the synthesis of copolymers of polyethylene glycolulfumarate with acrylic acid at different initial ratios of comonomers, the properties of the obtained copolymers.

As a result of copolymerization we obtained insoluble polymers of the network structure in six different ratios such as 10:90; 15:85; 25:75; 50:50; 75:25; 90:10. The rate of kinetics of copolymerization without an induction period with high rates was studied. The synthesized copolymers swell in non-polar solvents. The reaction scheme:



The ratios of 15:85 and 10:90 show greatest and the smallest degree of swelling respectively. Which make up 1600% and 436%.

Investigation of the surface morphology of samples with the help of SEM showed the non-international and network structure of copolymers (Fig. 1).

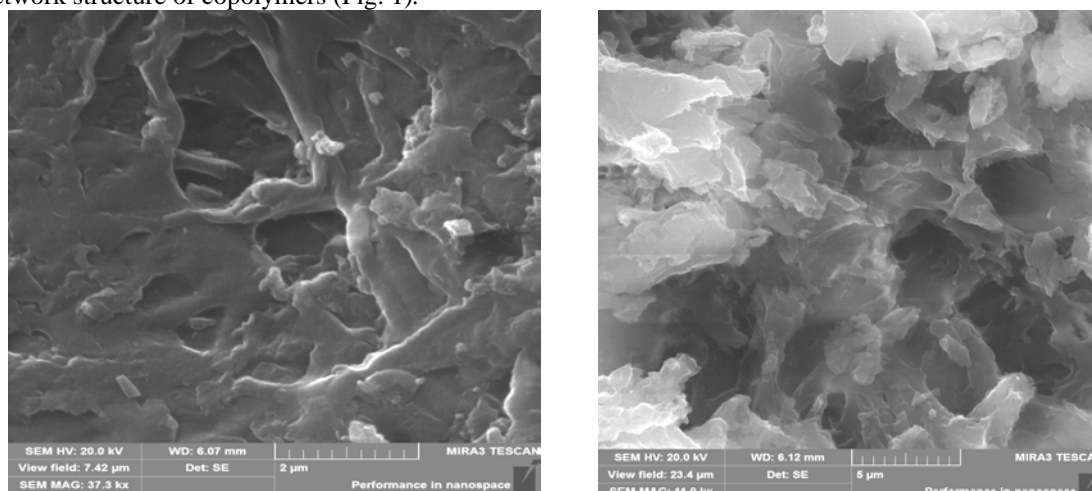


Fig.1 Investigation of the morphology of the copolymer p-EGF-AC 15:85mas.% surface

The properties of the cross-linked polyethylene glycolulfumarate with acrylic acid copolymers are primarily due to the presence of carboxyl groups in the gel structure. The presence of carboxyl groups provides the swelling process, and the polymer network tends to distribute the solvent-water throughout the volume.

1. K. P. Loch Ungesattigte Polyesterharra (UR) – Kunststoffe, 1995, **85**, 1622-1630.
2. G. V. Benig Unsaturated polyesters: structure and properties; Chemistry, 1968, 253.

СИНТЕЗ СОПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЬФУМАРАТА С МЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТОЙ

Кудайберген Г.К., Буркеев М.Ж., Тажбаев Е.М., Товстуха К.В.
Карагандинский государственный университет им. Е.А. Букетова
gulshahar90@mail.ru

Развитие науки и техники выдвигает на современном этапе вопросы получения новых полимерных материалов с заданным комплексом свойств. Среди различных полимерных продуктов важное место занимают полиэферы. В частности, ненасыщенные полиэферы благодаря простоте получения, доступности сырья находят все большее применение в самых различных областях [1].

Подходящими объектами для получения материалов, физико-химическими свойствами которых можно управлять, являются набухшие в растворителе сшитые полимеры - полимерные гели [2]. Полимерные гидрогели представляют собой уникальный класс высокомолекулярных соединений, обладающих трехмерной структурой.

Полиэтиленгликольфумарат («ненасыщенный полиэфер») получали поликонденсацией этиленгликоля с фумаровой кислотой в токе азота при 100°C в течение 7-8 часов, при 150-160°C – до заданного кислотного числа.

Для получения полимерного гидрогеля с высокой степенью набухания необходимо в состав образующих его макромолекул вводить звенья винилового сомономера. Одним из таких сомономеров является хорошо изученная и уже нашедшая применение во многих областях метакриловая кислота – виниловый мономер, обладающий высокой активностью в реакциях радикальной полимеризации.

В результате сополимеризации нами были получены нерастворимые полимеры сетчатой структуры в шести различных соотношениях 10:90; 15:85; 25:75; 50:50; 75:25; 90:10. Исследована кинетика скорости сополимеризации, с высокими степенями превращения, без индукционного периода. Выход составил 46-87%, в зависимости от состава сополимера. Состав сополимеров доказан ИК и ЯМР-спектроскопии. Степень набухания варьировалась в интервале 352-1450% в зависимости от состава сополимера.

Таким образом, наличие в молекулах п-ЭГФ ненасыщенных двойных связей позволяет использовать последний в качестве полимерной матрицы для получения пространственно-сшитых полимеров при сополимеризации с метакриловой кислотой, при различных соотношениях мономерной смеси с целью исследования физико-химических свойств полученных сополимеров.

1. Г. Бениг Ненасыщенные полиэферы, М.: Химия, 1968, 254.
2. J.Nishiyama, M. Saton, *J.Polymer Sci. B.*, 2000, **38**, № 2, 2791-2800.

«ЗЕЛЕНЫЙ» СИНТЕЗ ГИБРИДНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ И ЕЕ ГИДРОГЕЛЕЙ С НАНОЧАСТИЦАМИ ЗОЛОТА

Михаилиди А.М.¹, Демидов В.Н.², Котельникова Н.Е.³

¹*Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна, Санкт-Петербург, Россия*

²*ООО «Про-Брайт», Санкт-Петербург, Россия*

³*ФГБУН Институт высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург, Россия*
amikhailidi@yahoo.com

Композиционные материалы состава полимер-наночастицы металлов являются функциональными гибридными полимерными системами, обладающими полезными свойствами. В последние годы использование в качестве матриц природных полимеров, в том числе целлюлозы и ее производных, приобретает широкое распространение в связи с тем, что целлюлоза относится к возобновляемому сырью и биосовместима с организмом человека, что важно при создании материалов для пищевой, фармацевтической и биомедицинской отраслей.

Наночастицы золота (НЧ)Au привлекают большое внимание в последнее десятилетие ввиду потенциальной возможности их широкого применения в катализе, биологии, оптике, а также для целей наномедицинской диагностики и терапии. Введение наночастиц золота в целлюлозные матрицы описано в литературе незначительно, однако получение наноконкомпозитов целлюлоза-золото представляет несомненный интерес в связи с тем, что целлюлоза будет играть роль как нанореактора для восстановления ионов золота, так и стабилизатора образующихся наночастиц.

Секция 2

Для получения композиционных материалов целлюлоза-золото в качестве матриц служили порошковые целлюлозы (ПЦ) из древесной целлюлозы и отходов льняного волокна и гидрогели (ГГ), в которых содержится не более 3 масс.% целлюлозы, выделенные из растворов этих целлюлоз в ДМАА/LiCl [1]. ГГ имеют высокую пористость, при этом поры выполняют барьерную функцию, препятствуя агломерации НЧ. Синтез НЧ золота в ПЦ и ГГ осуществляли методом восстановления ионов золота $[AuCl_4^-]$ из раствора $[HAuCl_4]$ непосредственно в целлюлозных матрицах в присутствии восстановителя трехзамещенного цитрата натрия [2]. Полученные гибридные композиционные материалы характеризовали методами ИК-Фурье и ^{13}C ЯМР спектроскопии высокого разрешения и СЭМ. Показано, что композиционные материалы ГГ-Au содержат небольшое количество восстановленного золота (от 0.1 до 1.5 масс.%), в нанокompозитах ПЦ содержание золота существенно выше, а введенные частицы золота являются наночастицами, размер которых находится в диапазоне 5–40 нм.

Механизм восстановления ионов золота до нульвалентного состояния заключается в координации ионов с –ОН или –COOH группами (последние присутствуют в небольшом количестве) в целлюлозной цепи. В течение абсорбционно-диффузионных процессов часть –ОН групп окисляется до –COOH групп, что приводит к дальнейшему связыванию ионов и к их восстановлению с помощью восстановителя [3].

1. N.E.Kotelnikova, A.M.Mikhailidi, Y.V.Martakova, *et al.* // *Cellulose Chem. Technol.*, 2016, **50**, 5-6, 545-555.
2. P. Zhao, Na Li, D. Astruc. // *Coord. Chem. Reviews*, 2013, **257**, 638– 665.
3. B. Pangeni, H. Paudyal, K. Inoue, *et al.* // *J. Chem. Eng.*, 2012, **57**, 796–804.

РАЗРАБОТКА НОВЫХ ПЕРВАПОРАЦИОННЫХ МЕМБРАН НА ОСНОВЕ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА С ПРИМЕНЕНИЕМ ОБЪЁМНОЙ И ПОВЕРХНОСТНОЙ МОДИФИКАЦИИ

Кузьминова А.И.¹, Пенькова А.В.¹, Дмитренко М.Е.¹, Roizard D.²

¹Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

²CNRS, Université de Lorraine, ENSIC, Nancy, France

ai.kuzminova@mail.ru

В настоящее время одним из наиболее важных направлений в современном обществе является разработка процессов устойчивого развития (sustainable processes). Одними из таких процессов разделения могут являться мембранные процессы в связи с тем, что данные методы экологичны, используют компактное оборудование и имеют низкое энергопотребление. Но, в то же время, их применение может быть ограничено тем, что большинство полимерных мембран низкопроницаемы. Изменение транспортных свойств мембран может быть достигнуто путем применения двух способов модификации: объёмной и поверхностной. Объёмная модификация заключается в диспергировании наночастиц в матрице полимера. Среди неорганических частиц важное место занимает фуллерен благодаря своей уникальной π -электронной структуре, которая сохраняется в матрице полимера. Перспективным направлением улучшения поверхностных свойств мембраны является применение ионного наслаивания, которое заключается в последовательном нанесении поликатиона и полианиона на поверхность мембраны, что приводит к функционализации поверхности и изменению ее гидрофильных/гидрофобных свойств.

Целью работы являлась разработка новых первапорационных мембран на основе поливинилового спирта с применением объёмной и поверхностной модификации. В качестве модификаторов были выбраны наночастицы различной природы: полиэлектролиты (полиаллиламин гидрохлорид и полистиролсульфонат натрия) и водорастворимое производное фуллерена (фуллеренол). Для характеристики приготовленных мембран в работе были применены метод сканирующей электронной микроскопии и метод лежащей капли для измерения краевых углов. Транспортные свойства мембран были изучены в процессе первапорации при разделении водно-органических бинарных смесей: изопропиловый спирт-вода, тетрагидрофуран-вода.

Работа выполнена при поддержке Российского Научного Фонда [грант № 17-73-20060] и ресурсных центров Санкт-Петербургского государственного университета («Нанотехнологии», Методы анализа состава вещества, Геомодель).

DEVELOPMENT AND INVESTIGATION OF MIXED-MATRIX MEMBRANES BASED ON CHITOSAN

Dmitrenko M.E.¹, Penkova A.V.¹, Kuzminova A.I.¹, Ermakov S.S.¹

¹Institute of Chemistry, St. Petersburg State University, St. Petersburg, Russia

m.dmitrienko@spbu.ru

Nowadays, biodegradable polymeric materials, which are usually obtained from a natural renewable resource, are widely used in membrane technology. Such polymers have great potential commercial value for replacing

synthetic polymers. Chitosan is one of the most common and affordable biodegradable natural polymers. Chitosan is widely used in various industries: biotechnology and ecology, food industry, medicine, cosmetics, agriculture and veterinary medicine. Many studies are aimed at the application of chitosan as a membrane material because of its unique physico-chemical characteristics: high affinity for water, good film-formability, mechanical and chemical stability. However, chitosan-based membranes often have low selectivity due to excessive swelling in the water. To reduce the degree of swelling of chitosan in water, various methods of cross-linking this polymer (physical, chemical, thermal) are used, as a rule, with toxic or ineffective cross-linking reagents. One of the most promising directions in this area is the modification of the polymer matrix by inorganic filler that yields in developing the mixed-matrix membranes (MMMs). Hybrid or mixed-matrix membranes (MMMs) prepared by dispersing inorganic filler (particle) in a polymeric matrix offer the possibility to overcome the trade-off between the permeability and selectivity of the polymeric membranes. Among the inorganic particles water-soluble fullerene derivatives take an important place as these nanoparticles are well dispersed in solvents and polymers as compared to fullerene.

The aims were to develop novel environmentally friendly membranes based on chitosan modified by the incorporation of small amounts of various water-soluble fullerene derivatives and to study their physico-chemical and transport properties for dehydration by pervaporation. The preparation methods and optimal conditions for new nanocomposite membranes were chosen. In the present research, the structure and physico-chemical investigations of the polymer mixed-matrix membranes were carried out by spectroscopic methods (NMR, IR), scanning electron microscopy (SEM), atomic force microscopy (AFM) and sorption experiments. The transport properties of membranes were studied for dehydration of industrially important solvents by pervaporation. The dependence of transport properties on the structural features of the obtained membranes was studied. And also, it has been shown that the transport characteristics of mixed-matrix membranes were significantly changed in comparison with pristine membranes based on chitosan due to a change in the internal and surface morphology of polymer membranes.

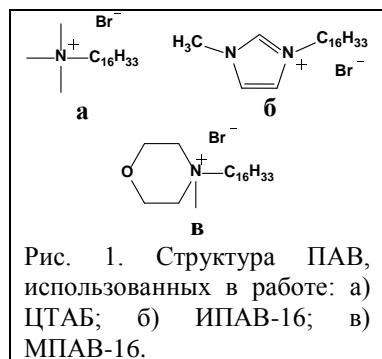
Acknowledgment: This work was supported by Russian Science Foundation [grant No. 17-73-20060]. The experimental work was facilitated by equipment from Resource Centers: Research Centre for Nanotechnology, Research Centre for X-ray Diffraction, Research Centre for Physical Methods Surface Investigation, Thermal Analysis and Calorimetry, Chemical Analysis and Materials Research Centre and GEOMODEL at St. Petersburg State University.

ПЕНООБРАЗУЮЩАЯ СПОСОБНОСТЬ КАТИОННЫХ ПАВ: ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ГОЛОВНОЙ ГРУППЫ И ДОБАВОК ПОЛИМЕРА

Габдрахманов Д.Р., Лукашенко С.С., Захарова Л.Я.

Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова
Казанского научного центра Российской академии наук, Казань, Россия
Nemez1988@yandex.ru

В рамках данного исследования проведена оценка способности к пенообразованию в водных растворах катионных амфифилов с цетильным углеводородным радикалом, различающихся между собой структурой головной группы: аммониевая (ЦТАБ, рис. 1а), имидазолиевая (ИПАВ-16, рис. 1б) и морфолиниевая (МПАВ-16, рис. 1в), а также их бинарных смесей с гидрофильным полиэтиленимином (ПЭИ) средней молекулярной массы 25000.



Показано, что переход от аммониевой головной группы к морфолиниевой и имидазолиевой позволяет в 5 раз (в случае МПАВ-16) и на более чем один порядок величины (для ИПАВ-16) снизить концентрацию ПАВ, необходимую для инициирования пенообразования в системе: концентрации амфифилов, вызывающих формирование минимального количества пены для ЦТАБ, МПАВ-16 и ИПАВ-16 равны, соответственно, 0.2 мМ, 0.05 мМ и 0.01 мМ. Кроме этого, замена классического ЦТАБ на ИПАВ-16 позволяет увеличить стабильность пены на 15-30 % при одинаковой концентрации ПАВ. При переходе от индивидуальных растворов ПАВ к их бинарным смесям с ПЭИ для МПАВ-16 и ИПАВ-16 зафиксировано снижение пенообразующей способности системы, а для ЦТАБ – ее увеличение:

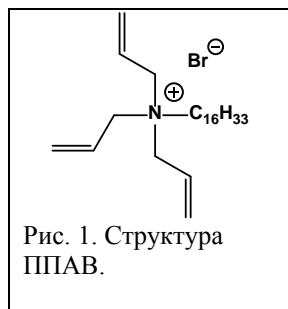
концентрации ПАВ, инициирующих формирование минимального количества пены в случае ЦТАБ/ПЭИ, МПАВ-16/ПЭИ и ИПАВ-16/ПЭИ равны, соответственно, 0.05 мМ, 0.5 мМ и 0.025 мМ. В случае бинарных систем ПАВ/ПЭИ при замене ЦТАБ на ИПАВ-16 удается добиться 10 % увеличения стабильности пены, достигающей для имидазолсодержащего амфифила 95 %.

Работа выполнена при финансовой поддержке Программы ОХНМ РАН № 3.

НОВЫЙ ПОЛИМЕРИЗУЮЩИЙСЯ АМФИФИЛ С ТРЕМЯ АЛЛИЛЬНЫМИ ФРАГМЕНТАМИ: САМООРГАНИЗАЦИЯ И СОЛЮБИЛИЗАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА

Валева Ф.Г., Лукашенко С.С., Габдрахманов Д.Р., Захарова Л.Я.
 Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова
 Казанского научного центра Российской академии наук, Казань, Россия
Nemez1988@yandex.ru

Для нового катионного полимеризующегося амфифила, содержащего в структуре три аллильных заместителя (ППАВ, рис. 1) комплексом физико-химических методов (тензиометрия, кондуктометрия, флуоресцентная спектроскопия, спектрофотометрия, динамическое и электрофоретическое рассеяние света) исследована агрегирующая способность в водных растворах и солубилизирующее действие по отношению к гидрофобному гостю. Величины критической концентрации мицеллообразования (ККМ), найденные методами тензиометрии и кондуктометрии, хорошо согласуются между собой и составляют, соответственно, 1.1 мМ и 1.0 мМ. Значение ККМ, вычисленное методом флуоресцентной спектроскопии, отличается от вышеприведенных данных и составляет 0.54 мМ. Методом спектрофотометрии установлено, что растворы ППАВ выше 1 мМ проявляют выраженные солубилизационные свойства по отношению к гидрофобному азокрасителю Оранжевый ОТ. Вычисленная величина солубилизационной емкости агрегатов ППАВ составила 0.024 моль_{Оранжевый ОТ}/моль_{ПАВ}. С помощью метода динамического рассеяния света показано, что в водных растворах ППАВ формируются небольшие мицеллоподобные агрегаты с гидродинамическим диаметром 2-4 нм. Согласно данным электрофоретического рассеяния света, электрокинетический потенциал агрегатов ППАВ в водных растворах составляет 70 мВ.



ПОЛИМЕРНЫЕ МАГНИТНЫЕ НАНОКОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Жакина А.Х.¹, Арт О.В.¹, Амирханова А.К.¹, Кудайберген Г.К.²
¹Институт органического синтеза и углекислотной РК, Караганда, Казахстан
²Карагандинский государственный университет им. Е.А. Букетова, Караганда, Казахстан
oxana230590@mail.ru

Нанохимия магнитных материалов – одно из наиболее активно развиваемых направлений современного мира, в последние годы привлекает все большее внимания исследователей из различных областей науки. С целью получения эффективных магнитоуправляемых композитов различного назначения для решения природоохранных мероприятий, в регионе было проведено исследование получения магнитных жидкостей и их композиций с полимерными формами (гуматом натрия, поливинилового спирта и крахмалом) в условиях ультразвукового диспергирования. Поликомплексы разного состава были получены тремя разными методами (таблица 1).

Таблица 1. Содержание железа в магнитоуправляемых материалах с природными и синтетическими полимерами

Образец	Содержание железа, %			
	Состав, масс.ч.	Метод механического смешивания	Метод соосаждения в присутствии полимера	Получение частиц магнетита внутри структуры полимера
ГNa:ПВС:МЖ	8:2, УЗО=30 мин	0,10	1,35	5,88
ГNa:Кр:МЖ	9:1, УЗО=30 мин	0,15	1,30	5,00

Первый метод основан на обычном механическом смешивании гидросуспензии полимеров, при различном времени диспергирования и гидросуспензии заранее синтезированного магнетита. При таком способе получается механическая смесь, которую можно легко разделить обычным способом промывания. Поэтому, количество железа в составе такой смеси ничтожно мало (около 0,15%) и не изменяется с ростом концентрации магнетита.

Во втором методе, соосаждение солей железа в присутствии гумата и поливинилового спирта, реакционная смесь для получения магнетита (растворы солей двух- и трехвалентного железа и гидроксида аммония) была добавлена к гидросуспензии полимеров почти одновременно и не

Секция 2

отстаивалась. Как видно из таблицы 1, содержание железа в композитах, полученных данным методом, значительно больше содержания железа в композитах, полученных методом механического смешивания и не изменяется в процессах промывания.

По третьему методу, получение частиц магнетита внутри структуры полимера, в гидросуспензию полимеров изначально добавлялся раствор двухвалентного железа и отстаивался в течение одних суток, остальные же компоненты реакционной смеси добавляются через сутки. Это способствует проникновению ионов железа в межпакетное пространство, обмениваясь на катионы, а также вытесняет молекулы воды и повышает возможность сорбирования ионов железа на поверхности полимеров.

Работа была выполнена при поддержке Министерства образования и науки Республики Казахстан грант № 4864/ГФ4.

ПОЛИМЕРНЫЕ НАНОКОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ И ГОРЕЛОЙ ПОРОДЫ

Жакина А.Х.¹, Арнт О.В.¹, Амирханова А.К.¹, Кудайбергел Г.К.², Василец Е.П.¹

¹*Институт органического синтеза и углекислотной РК, Караганда, Казахстан*

²*Карагандинский государственный университет им.Е.А. Букетова, Караганда, Казахстан
oxana230590@mail.ru*

На сегодняшний день в мире громадный интерес имеют исследования нанотехнологии, связанные с поверхностью твердых тел. Такого рода интерес к изучению твердых поверхностей связан с потенциальным применением их в нанотехнологии, перспективностью использования поверхности твердых тел для закрепления и стабилизации наноструктур и влияния их на свойства различных материалов.

Гуминовые кислоты (ГК), как наносоединения, обладают уникальными свойствами, функциями и областями применения. Они не содержат в своем составе токсичных органических и неорганических примесей и не обладают вредными, токсичными, канцерогенными, мутагенными и другими подобными свойствами, вследствие чего не нормируется в объектах окружающей среды. Проведение работ в направлении создания на основе гуминовых кислот наноструктурированных материалов, наноконкомпозитов различного назначения с привлечением различных полимеров, неорганических соединений, представляет большой научный и практический интерес [1].

С целью использования в качестве укрепляющей матрицы для гуминовых кислот местных горелых пород и получения на их основе наноматериалов, проведено исследование процессов модифицирования активированных форм породы гуминовыми кислотами, полученными на основе окисленных каменных углей Шубаркольского месторождения.

Модификация поверхности алюмосиликатных пород осуществлена методами пропитки водными растворами гуминовой кислоты разной концентрации при 25 и 60°C, рН среды 5 и 9, выдержки суспензий в течение 1-4 суток. Контроль реакций и продуктов модификации активированных форм горелой породы осуществлен методами потенциометрии, кондуктометрии и ИК-спектроскопии.

Методом электропроводности и химического анализа оценена степень прививки (привеса) гуминовых кислот на поверхности породы. Степень прививки по этим данным составила 2,5-10,3 мг/г. Для вмещающей породы получены более высокие результаты при модификации гуминовыми производными – до 56 мг/г. Определено число кислотных и аминных центров в гуминоминеральном сорбенте (1,2 и 0,5 мг-экв/г).

Прививка функционально замещенных органических веществ на модифицированной поверхности пород происходит путем образования ковалентных связей между функциональными группами органических веществ и гидроксильными группами поверхности, либо по механизму анионного обмена с ионами на поверхности породы. На основании данных кинетики, кондуктометрии, потенциометрии, ИК-спектроскопии, литературных данных предположено, что взаимодействие гуминовых веществ с дисперсными частицами алюмосиликатами горелых пород протекает одновременно по нескольким механизмам. Полученные композиции, сочетая свойства исходных ингредиентов, могут представить интерес в перспективе как доступные и эффективные сорбенты для очистки питьевой воды и сточных вод различных производств

1 З.Г. Аккулова, А.Х. Жакина, А.С. Утегенова, А.К. Амирханова. *Хим. журнал Казахстана*, 2007, **15**, 315-318.

ПОЛУЧЕНИЕ ТИОСТАННАТОВ МЕДИ ГИДРОТЕРМАЛЬНЫМ МЕТОДОМ

Гусейнов Г.М.

Нахчыванское отделение Национальной академии наук Азербайджана
Институт природных ресурсов, AZ 7000, г. Нахчыван, проспект Г.Алиева 35,
e-mail: qorxmazhuseynli@rambler.ru

Тиостаннаты меди (I) относятся к числу важных функциональных материалов современной техники. Большинство соединений этого класса широко используются или считаются перспективными материалами с ценными полупроводниковыми, фото-, сегнето- и термоэлектрическими свойствами [1]. В последнее время получение этих соединений в виде наночастиц представляет большой интерес. Это показывает актуальность фундаментальных исследований в получении тиостаннатов меди (I) сольво- и гидротермальными методами.

В качестве исходных компонентов для синтеза соединений Cu_2SnS_3 , Cu_4SnS_4 и $\text{Cu}_2\text{Sn}_3\text{S}_7$ были использованы водные растворы соединений $\text{H}[\text{CuCl}_2]$, $\text{Sn}(\text{CH}_3\text{COO})_4$ и $\text{CH}_3\text{-CS-NH}_2$. Реакционную смесь помещается в тефлонный автоклав (50 мл) и нагревается до 453 К в течение 6 часов. После синтеза осадки фильтруют через стеклянный фильтр, промывают дистиллированной водой, этанолом и высушивают в вакууме при температуре 353 К. Полученные осадки были термически обработаны при 573 К в вакууме (10^{-2} Па) в течение 8 часов.

Индивидуальность синтезированных соединений контролировали методами дифференциально-термического (ДТА) (пирометр НТР-70, прибор Термоскан-2) и рентгенофазового (РФА) (2D PHASER "Bruker", CuK_α , 2 θ , 20-80 град.) анализов.

Микроморфология полученных соединений исследована на микроскопе марки HITACHI TM3000 (рис.).

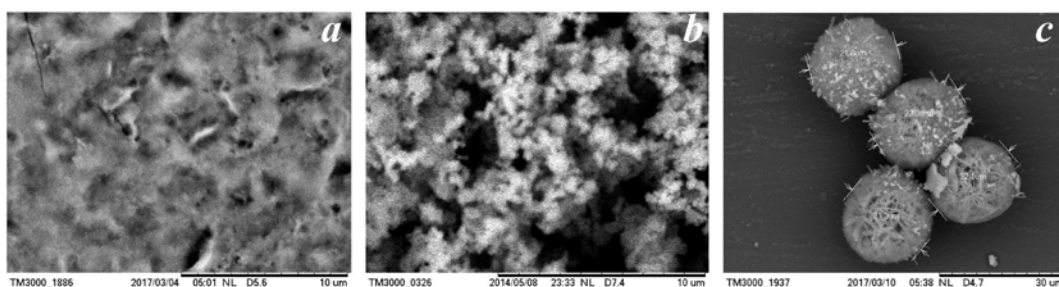


Рис. Микрофотография соединений Cu_2SnS_3 (a), $\text{Cu}_2\text{Sn}_3\text{S}_7$ (b) и Cu_4SnS_4 (c)

По результатам ДТА установлено, что соединения Cu_2SnS_3 и Cu_4SnS_4 плавятся конгруэнтно при 1106 и 1129 К соответственно. Соединение $\text{Cu}_2\text{Sn}_3\text{S}_7$ разлагается при температуре 948 К по уравнению: $2\text{Cu}_2\text{Sn}_3\text{S}_7 \rightarrow \text{Cu}_4\text{Sn}_3\text{S}_8 + 3\text{SnS}_2$. Полученная смесь ($\text{Cu}_4\text{Sn}_3\text{S}_8 + 3\text{SnS}_2$) плавится при температуре 1075 К. По данным РФА, соединение Cu_2SnS_3 кристаллизуется в кубической сингонии с параметрами решетки: $a=0,5288$ нм, Cu_4SnS_4 – в орторомбической сингонии с параметрами $a=1,3474$ нм; $b=0,7541$ нм; $c=0,6219$ нм, а $\text{Cu}_2\text{Sn}_3\text{S}_7$ – в моноклинной сингонии $a=1,2582$ нм; $b=0,7153$ нм; $c=1,2644$ нм, $\beta=109^\circ 60'$. Установлено, что пики соответствующие максимальной интенсивности и параметры решетки соединений Cu_2SnS_3 , Cu_4SnS_4 и $\text{Cu}_2\text{Sn}_3\text{S}_7$ согласуются с результатами других работ [1].

М.Б.Бабанлы, Ю.А Юсибов., В.Т. Абишев Трехкомпонентные халькогениды на основе меди и серебра. Баку: БГУ, 1993, 342 с.

ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИНТЕЗ НАНОПОРОШКОВ $\text{La}_{(1-x)}\text{Ba}_{(x)}\text{FeO}_3$

Дружинина Л.В.¹, Бережная М.В.¹, Миттова В.О.², Миттова И.Я.¹

¹Воронежский государственный университет, г. Воронеж, Россия

²Воронежский государственный медицинский университет им. Н. Н. Бурденко, г. Воронеж, Россия
cnurova2010@yandex.ru

В настоящее время значительный интерес представляют получение и исследование нанокристаллических ферритов с перовскитоподобной структурой, которые обладают обширным набором свойств, важных для применения, и высокой чувствительностью к уменьшению размера частиц до нанометровых значений. Допирование сложных оксидов двухзарядными катионами существенно влияет на физико-химические

Секция 2

свойства материала. Золь-гель метод является одним из перспективных способов получения многокомпонентных материалов, содержащих ферромагнитные наноструктуры.

Целью данной работы стал золь-гель синтез нанопорошков феррита лантана, допированного барием, и исследование влияния условий синтеза на состав кристаллитов.

В качестве исходных веществ были использованы: нитрат железа (III) 9-ти водный $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \times 9\text{H}_2\text{O}$ (ч.д.а.); нитрат лантана (III) 6-ти водный $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$ (х.ч.); нитрат бария $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ (х.ч.). Карбонат натрия Na_2CO_3 (х.ч.) использовали в качестве осадителя. Конечный продукт был получен путем отжига в муфельной печи при температурах 950 и 1000°C в течение 1 часа. Исследования фазового состава были проведены на дифрактометре Thermo ARL X'tra.

Установлено, что образец $\text{La}_{0,95}\text{Ba}_{0,05}\text{FeO}_3$, синтезированный золь-гель методом, после отжига при $T=950^\circ\text{C}$ является однофазным продуктом со структурой ортоферрита. Повышение содержания допанта приводит к выделению посторонних фаз. В связи с этим, отжиг образцов $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{FeO}_3$ проводили при температуре 1000°C.

По результатам рентгенофазового анализа образцы составов $\text{La}_{0,95}\text{Ba}_{0,05}\text{FeO}_3$, $\text{La}_{0,925}\text{Ba}_{0,075}\text{FeO}_3$, $\text{La}_{0,9}\text{Ba}_{0,1}\text{FeO}_3$ (отжиг при $T=1000^\circ\text{C}$) являются однофазными, все пики отвечают фазе ортоферрита лантана. Для установления максимальной степени допирования необходимы дальнейшие исследования.

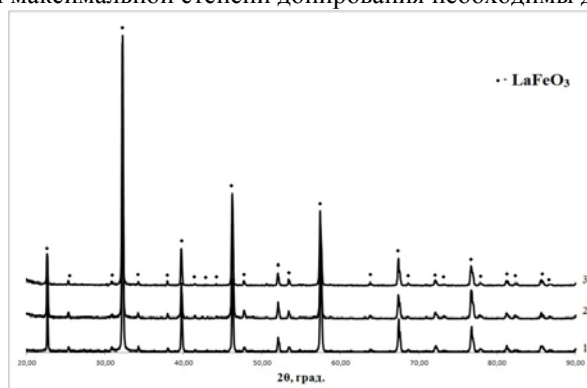


Рис. 1. Дифрактограммы образцов состава $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{FeO}_3$, синтезированных золь-гель методом, после отжига при температуре 1000°C, 1 ч.: 1 – $\text{La}_{0,95}\text{Ba}_{0,05}\text{FeO}_3$, 2 – $\text{La}_{0,925}\text{Ba}_{0,075}\text{FeO}_3$, 3 – $\text{La}_{0,9}\text{Ba}_{0,1}\text{FeO}_3$. Проведенные исследования выполнены на приборе ЦКПНО ВГУ.

ПОЛУЧЕНИЕ НАНОПОРОШКА $\text{BaCe}_{0,8}\text{Sm}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ МЕТОДОМ ЛАЗЕРНОГО ИСПАРЕНИЯ ТВЕРДОФАЗНОЙ МИШЕНИ И ИССЛЕДОВАНИЕ СУСПЕНЗИЙ НА ЕГО ОСНОВЕ

Калинина Е.Г.^{1,2}, Пикалова Е.Ю.^{2,3}, Саматов О.М.¹, Шабанова К.И.¹, Молчанова Н.Г.³

¹Институт электрофизики УрО РАН, Екатеринбург, Россия

²Уральский Федеральный университет, Екатеринбург, Россия

³Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

kalinina@iep.uran.ru

Перспективным направлением развития твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) является понижение их рабочей температуры, которое значительно уменьшает коррозию металлических и деградацию керамических компонентов, существенно повышает срок службы топливного элемента, что позволяет добиться существенного удешевления стоимости производимой электроэнергии. Понижение рабочей температуры до 500-800 °C может быть достигнуто выбором электролитных материалов с высокой проводимостью и переходом к тонкопленочным технологиям для снижения сопротивления электролита. Среди тонкопленочных технологий формирования структур ТОТЭ наиболее технологически гибким и привлекательным является метод электрофоретического осаждения (ЭФО) [1]. Технология ЭФО может быть значительно упрощена при использовании слабоагрегированных нанопорошков, получаемых методом лазерного испарения твердофазной мишени с последующей конденсацией (ЛИК).

В связи с этим целью настоящей работы является получение слабоагрегированного нанопорошка $\text{BaCe}_{0,8}\text{Sm}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ (BCSO) методом ЛИК и исследование неводных суспензий на его основе, а именно, дисперсности, фракционного состава и электрокинетического дзета-потенциала.

Частицы нанопорошка BCSO имели как сферическую, так и ограниченную форму со средним геометрическим диаметром 16 нм (JEOL JEM 2100). По данным РФА нанопорошок BCSO содержал твердый раствор BaCeO_3 -кубическая фаза, содержание которой составляло 22 вес. %, ОКР=12 нм с периодом решетки $a = 4.406(4) \text{ \AA}$ и неустановленные кристаллические фазы в количестве 78 вес. %

(Bruker D8 DISCOVER). Удельная поверхность нанопорошка BCSO была определена методом БЭТ и составила $29 \text{ м}^2/\text{г}$ (Micromeritics TriStar 3000). Седиментационно-устойчивые суспензии нанопорошка в неводной дисперсионной среде (изопропанол/ацетилацетон=70/30 об. %) были приготовлены ультразвуковой обработкой в течение 5-125 мин (УЗВ-13/150-ТН). Согласно теоретическим представлениям и многочисленным экспериментальным данным, для того чтобы суспензия была устойчива, абсолютное значение дзета-потенциала должно превышать 20 мВ независимо от его знака. Было показано, что данное условие выполняется, поскольку среднее значение дзета-потенциала для суспензии нанопорошка BCSO составило +29 мВ, что свидетельствует об ее устойчивости и применимости в технологии ЭФО.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научных проектов № 16-03-00025-а, 17-53-560008-Иран-а, стипендии Президента Российской Федерации № СП-536.2015.1 и темы государственного задания № 0389-2014-0002.

I. Corni, Mary P. Ryan, Aldo R. Voccaccini. [J. European Ceram. Soc.](#), 2008, **28**, 1353-1367.

ОПРЕДЕЛЕНИЯ РАБОТЫ ВЫХОДА НАНОРАЗМЕРНЫХ ПЛЕНОК Mn И MnO МОДИФИЦИРОВАННЫМ МЕТОДОМ КЕЛЬВИНА

Суровая В.Э.², Суровой Э.П.¹

¹Кемеровский государственный университет, Кемерово, Россия

²Кузбасский государственный технический университет имени Т.Ф. Горбачева,

Кемерово, Россия

sur.vik@mail.ru

В работе представлены результаты измерений контактной разности потенциалов (КРП) между образцами марганца, оксида марганца (II) и электродом сравнения из платины в интервале давлений ($P = 1,3 \cdot 10^5 - 1 \cdot 10^{-5} \text{ Па}$) при $T = 673 \text{ К}$.

Образцы для исследований готовили методом термического испарения в вакууме ($2 \cdot 10^{-3} \text{ Па}$) путем нанесения тонких ($d = 4 - 108 \text{ нм}$) слоев марганца на подложки из стекла (ГОСТ 9284 – 59), используя вакуумный универсальный пост «ВУП-5М». Измерения фото-ЭДС ($U_{\text{ф}}$) проводили в вакууме ($1 \cdot 10^{-5} \text{ Па}$) на установке. Контактную разность потенциалов между образцами марганца, оксида марганца (II) и электродом сравнения из платины измеряли до и после термической обработки образцов при температуре $T = 673 \text{ К}$ в интервале давлений ($P = 1,3 \cdot 10^5 - 1 \cdot 10^{-5} \text{ Па}$), на экспериментальном комплексе, используя модифицированный метод Кельвина. Определение работы выхода электрона методом контактной разности потенциалов (КРП) основано на измерении контактной разности потенциалов между двумя электродами – катодом и анодом, работа выхода одного из которых подложит определению, а второго известна: $V_{\text{КРП}} = \varphi_a - \varphi_k$, где $V_{\text{КРП}}$ – контактная разность потенциалов; φ_a , φ_k – работа выхода для анода и катода соответственно.

В результате измерений установлено, что КРП для образцов марганца и оксида марганца (II) практически не зависит от изменения давления в экспериментальной ячейке.

Предварительный прогрев пленок марганца в вакууме при 673 К приводит к значительному уменьшению значений КРП. Причем, значения КРП для пленок марганца, подвергнутых предварительной тепловой обработке в вакууме, практически совпадают со значениями КРП измеренными для пленок MnO. При термической обработке пленок MnO в вакууме КРП незначительно уменьшается.

Формирование на поверхности пленок марганца оксидного слоя MnO, а также десорбция адсорбированных на поверхности пленок MnO донорных газов приводят к изменению значений КРП. Наличие поверхностных уровней приводит к зарядению поверхности полупроводника. От заряда поверхности зависит работа выхода полупроводника, из этого следует, что работа выхода зависит и от степени заполнения поверхности адсорбированными частицами и от их природы.

Из анализа результатов измерений КРП было установлено, что в области контакта Mn – MnO (из-за несоответствия между работами выхода из контактирующих партнеров) возникает запирающий электрический слой. Напряженность электрического поля на границе контакта Mn – MnO (для пленок марганца различной толщины) составляет $\sim 10^6 \text{ В/см}$ и уменьшается на наружной поверхности оксидного слоя по мере увеличения толщины (d) оксидной пленки. Полярность $U_{\text{ф}}$ соответствует положительному знаку со стороны оксида марганца (II). Генерация $U_{\text{ф}}$ прямо свидетельствует о формировании в процессе термообработки пленок марганца гетеросистем Mn – MnO, переходы носителей на границе раздела которых обеспечивают наблюдаемые изменения.

ИЗУЧЕНИЕ ТЕРОСТИМУЛИРОВАННЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ НАНОРАЗМЕРНЫХ ПЛЕНОК СВИНЦА МЕТОДОМ ЗАУЭРБРЕЯ

Суровая В.Э.², Бугерко Л.Н.¹

¹Кемеровский государственный университет, Кемерово, Россия

²Кузбасский государственный технический университет имени Т.Ф. Горбачева,
Кемерово, Россия
sur.vik@mail.ru

В результате сопоставления масс оксида свинца (II), определенных методом Зауэрбрея при условии полного превращения пленок свинца в оксид свинца (II), путем термического превращения наноразмерных пленок свинца ($d = 2 - 115$ нм) при $T = 373$ 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 свинца на подложки из стекла (ГОСТ 9284 – 59), используя вакуумный универсальный пост «ВУП-5М». Толщину пленок свинца определяли спектрофотометрическим (спектрофотометр «Shimadzu UV-1700») и гравиметрическим (кварцевый резонатор) методами. Образцы помещали на разогретую до соответствующей температуры (373К) фарфоровую пластину и подвергали термической обработке в течение $\tau = 0,05 - 600$ минут в сушильном шкафу «Memmert BE 300». Исследования изменения массы наноразмерных пленок свинца в процессе термообработки при $T = 373$ 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 свинца. 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 $\Delta f_1 = f_{II} - f_T$, $\Delta f_2 = f_{II} - f_K$, f_{II} – частота резонатора с нанесенной пленкой свинца, f_T – текущая частота резонатора с нанесенной пленкой свинца в процессе термообработки, f_K – частота резонатора с нанесенной пленкой свинца, подвергнутой 100 % превращению в конечный продукт – PbO.

В результате сопоставления масс оксида свинца (II), определенных методом кварцевого микровзвешивания при условии полного превращения пленок свинца различной толщины в оксид свинца (II), а также рассчитанных по уравнению реакции:

$2Pb + O_2 = 2PbO$ установлено их удовлетворительное совпадение.

Используя результаты гравиметрических исследований, измерений спектров поглощения и отражения пленок свинца до и после термической обработки при $T = 373$ К, были рассчитаны и построены кинетические зависимости степени превращения $\alpha = f(\tau)$. Установлено, что с уменьшением толщины пленок свинца наблюдается увеличение скорости процесса взаимодействия Pb с кислородом окружающей среды.

Кинетические кривые степени превращения наноразмерных пленок свинца в процессе термической обработки, рассчитанные по результатам гравиметрических исследований, методом кварцевого микровзвешивания и измерений спектров поглощения и отражения образцов, спектрофотометрическим методом – совпадают. Представленные результаты исследований являются свидетельством того, что в процессе термообработки пленок свинца образуется - PbO.

НОВЫЕ ПОДХОДЫ СИНТЕЗА И РЕГУЛИРОВАНИЯ СВОЙСТВ ПАЛЛАДИЙ-ФОСФОРСОДЕРЖАЩИХ НАНОЧАСТИЦ В ГИДРИРОВАНИИ АЦЕТИЛЕНОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Скрипов Н.И., Белых Л.Б., Стеренчук Т.П., Гвоздовская К.Л., Шмидт Ф.К.

Иркутский государственный университет, Иркутск, Россия

belykh@chem.isu.ru

Хемоселективное полугидрирование кратных связей в ацетиленовых углеводородах и спиртах относится к важным научным проблемам, решение которых имеет большое практическое значение. Данный процесс используется как в крупнотоннажных производствах получения исходных мономеров - этилена и пропилена полимеризационной степени чистоты, стирола, так и в тонком органическом синтезе – синтезе лекарственных препаратов (например, витаминов А, Е, К) и душистых веществ. В докладе представлен новый подход, направленный на разработку эффективных наноразмерных Pd-P

катализаторов гидрирования моно- и дизамещенных ацетиленовых углеводородов и спиртов, получаемых низкотемпературным синтезом, которые содержат фосфиды палладия и кластеры Pd(0) [1]. На примере гидрирования фенилацетилена, дифенилацетилена и 2-метилбутин-3-ола-2 показано, что использование высокорекреакционной формы фосфора (P₄) на стадии синтеза Pd-P содержащих наночастиц позволяет повысить частоту оборотов катализатора (TOF) в 4-9 раз, сохраняя при этом высокую селективность по алкену (алкенолу). Модифицирование фосфором благоприятствует также росту числа оборотов (TON). Стабильность работы катализатора, формируемого *in situ* в растворе, в гидрировании фенилацетилена, сохраняется в течение 12 ч. Одной из причин промотирующего действия фосфора на частоту оборотов является повышение дисперсности катализатора.

Впервые обнаружено, что варьированием отношения P/Pd можно целенаправленно регулировать свойства Pd-P катализаторов, изменяя соотношение между скоростями гидрирования исходного монозамещенного алкина и образующегося алкена. Обнаружена разработка Pd-P катализаторов (P/Pd = 1-1.5) в гидрировании монозамещенного алкина. Рассмотрена связь между фазовым составом, состоянием поверхностного слоя и свойствами Pd-P катализаторов в гидрировании алкинов. С применением физических методов исследования (РФЭС, ПЭМ ВР, STEM (Z-контраст), электронная дифракция) экспериментально обосновано, что кластеры палладия, формирующиеся наряду с фосфидами палладия при низкотемпературном синтезе Pd-P катализаторов, являются носителями каталитической активности в мягких условиях в гидрировании ненасыщенных углеводородов. Увеличение размера малых кластеров палладия в процессе функционирования Pd-P катализаторов (P/Pd = 1÷1.5) от 0,4 – 0,6 нм до 1.1. нм и концентрирование их на поверхности наночастиц является причиной наблюдаемого автоускорения при гидрировании алкинов и алкенов.

Исследование выполнено в рамках базовой части государственного задания в сфере научной деятельности Минобрнауки России (№4.9489.2017/8.9).

Л.Б. Бельх, Н.И. Скрипов, Т.П. Стеренчук, В.В. Акимов, В.Л. Таусон, Ф.К. Шмидт. *Ж. общей химии*, 2016, **86**, 1454-1465.

ПОЛУЧЕНИЕ ТОНКИХ ПЛЕНОК НА ОСНОВЕ ТИТАНА, КРЕМНИЯ И ХРОМА С ВОСПРОИЗВОДИМЫМИ ОПТИЧЕСКИМИ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ

Рогачева А.О., Бричков А.С., Козик В.В.

*НИ ТГУ «Национальный исследовательский Томский государственный университет»,
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36;
Roga4eva1015@yandex.ru*

Тонкие пленки на основе диоксида титана, модифицированные оксидами d-металлов привлекают большое внимание научного сообщества в последние десятилетия. Материалы на их основе используются как, фотокатализаторы, материалы для солнечных элементов и газовые сенсоры [1-2]. Введение SiO₂ в такие системы позволяет улучшить адгезионные свойства материалов к подложке [3]. Свойства получаемых пленочных покрытий из зольей зависят не только от состава, но и от реологических характеристик, а также периода их использования. Поэтому особое внимание уделяется способу получения стабильных зольей. Известно, что на стабильность зольей оказывает влияние время выдерживания раствора-предшественника: бутанол-вода-кислота перед добавлением алкоксида, а также, порядок смешения компонентов при приготвлении зольей [4].

В настоящей работе были получены тонкие пленки из зольей одинакового состава TiO₂- SiO₂-Cr₂O₃ на подложках из монокристаллического кремния в пяти проворностях. Для приготовления агрегативно устойчивых зольей растворяли девятиводный нитрата хрома (III) (CCrNO₃·9H₂O = 3,15·10⁻² моль/л) в н-бутаноле (CC₄H₉OH = 9,34 моль/л), приливали бидистиллированную воду (CH₂O = 0,4 моль/л) и азотную кислоту (CHNO₃ = 2,5·10⁻³ моль/л); после равномерного распределения компонентов в растворе C₄H₉OH-H₂O-HCl, через 40 мин в него вносили смесь тетрабутоксититана (CTi(OC₄H₉)₄ = 0,1 моль/л) и тетраэтоксилана (CSi(OC₂H₅)₄ = 0,011 моль/л).

Кинематическую вязкость зольей контролировали при помощи стеклянного капиллярного вискозиметра типа ВПЖ-2. Внутренний диаметр капилляра составлял 0,99 мм. Оптические характеристики тонких пленок измеряли на эллипсометре фирмы «Sentech» SE 400, при длине волны излучения лазера 632,8 нм. Статистическую обработку результатов измерений проводили методом малой выборки по t-критерию Стьюдента с доверительной вероятностью 0,95.

Установлено, что золь на основе TiO₂- SiO₂-Cr₂O₃ приобретает пленкообразующую способность через двое суток после приготовления раствора, когда значение вязкости достигает 5,32 мм²/с и наступает период относительной стабильности золь в течении 16 дней. Толщина пленок состава TiO₂- SiO₂-Cr₂O₃

принимает значение $175,92 \pm 2,13$ нм, а величина показателя преломления составляет $1,0261 \pm 0,0003$. Статистический анализ показал, что отклонение величины толщины пленок и показателя преломления не превышает 1 %.

1. M.R. Mohammadi, D.J. Fray. *Journal of Electronic Materials*, 2014, **43**, 3922-3932.
2. Sh. Dutta, A. Pandey, Leeladhar, K.K. Jain. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, **696**, 376-381.
3. В.В. Козик [и др.]. *Доклады академии наук*, 2012, **445**, 535-538.
4. А.Н. Шамсутдинова, В.В. Козик. *Химия в интересах устойчивого развития*, 2016, **24**, 699–704.

СИНТЕЗ, МОРФОЛОГИЯ И СВОЙСТВА КОМПОЗИТА MoO_3/C

Фаттахова З.А.^{1,2}, Захарова Г.С.¹

¹Институт химии твердого тела УрО РАН, Екатеринбург, Россия

²Уральский федеральный университет им. Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия
fatahova.zilara@yandex.ru

Среди неорганических оксидных материалов, которые представляют значительный интерес из-за большого разнообразия состава и структуры, обуславливающих их широкое практическое приложение, важное место занимает триоксид молибдена. MoO_3 может быть использован в качестве ион-селективных электродов, электродных материалов химических источников тока, датчиков оксидов углерода, метанола, аммиака, диоксида азота.

Целью и задачей данной работы является разработка нового метода синтеза композита на основе триоксида молибдена и углерода, а также определение его структурных и текстурных характеристик.

Композит MoO_3/C был получен гидротермально-микроволновой обработкой реакционного раствора с последующим отжигом в инертной атмосфере при 500°C в течение 1 ч. В качестве источника молибдена и углерода использовали порошкообразный молибден и карбоновую кислоту, соответственно.

Структура и морфология полученных композитов были исследованы с помощью рентгенофазового анализа (РФА), термогравиметрического анализа совмещенного с масс-спектрометрией (ТГ-МС-ДСК), сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), а площадь удельной поверхности образцов была определена методом низкотемпературной адсорбции азота (БЭТ).

Согласно данным РФА композит MoO_3/C кристаллизуется в орторомбической сингонии с пространственной группой $Pbnm$ и параметрами элементарной ячейки $a = 3.955(3) \text{ \AA}$, $b = 13.844(5) \text{ \AA}$, $c = 3.693(3) \text{ \AA}$. Согласно данным СЭМ частицы композита, имеющие стержневую морфологию, агломерированы в хлопья (рис. 1а). Наличие углерода в композите подтверждено данными КР-спектроскопии, а также ТГ-МС-ДСК на воздухе. В области спектра $1000\text{-}1800 \text{ см}^{-1}$ наблюдается только G-полоса характерная для кристаллического графита (рис. 1б). Отсутствие D-полосы свидетельствует об бездефектности данного продукта. На КР-спектре композита также имеются линии характерные для MoO_3 . Убыль веса на ТГ-кривой и наличие экзотерма на ДСК-кривой позволили оценить содержание углерода (~ 4 вес.%) в композите MoO_3/C . Площадь удельной поверхности и преимущественный размер пор композита MoO_3/C составляет $11.35 \text{ м}^2/\text{г}$ и 4 нм , соответственно.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ-ГФЕН Китая (проект № 16-53-53069).

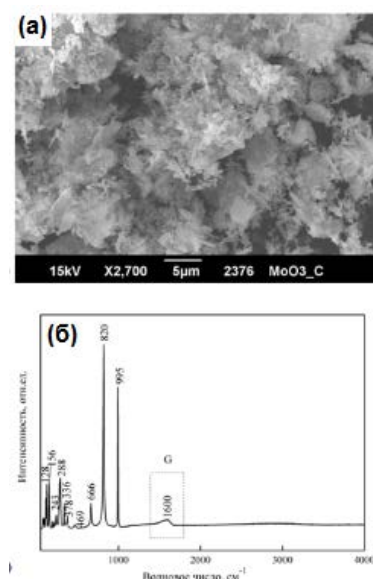


Рис.1. СЭМ-изображение (а) и КР-спектр (б) композита MoO_3/C .

ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ НАНОРАЗМЕРНЫХ ЧАСТИЦ ТРИОКСИДА ВОЛЬФРАМА

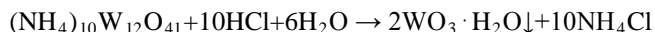
Федосов В.А., Никитина Л.В.

ФГБОУ ВО Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А.,
Саратов, Россия
lnikitina08@gmail.com

Одним из распространенных способов получения нано- и микроструктур оксидов переходных металлов является золь-гель метод. Он отличается от традиционных способов своей простотой и дешевизной, к тому же не требует сложного оборудования, что, несомненно, дает преимущество при массовом производстве.

Секция 2

Получение золь триоксида вольфрама осуществлялось методом пептизации. Метод пептизации основан на диспергировании осадка, полученного осаждением WO_3 из раствора паравольфрамата аммония (ПВА) состава $(NH_4)_{10}W_{12}O_{41} \cdot 5H_2O$ раствором HCl . В основе данного процесса лежит следующее уравнение реакции:



Для установления влияния температуры синтеза на фазовый состав частиц, полученные осадки подвергали рентгенофазовому анализу. Выяснилось, что при температурах ниже $80^\circ C$ получаемый осадок является рентгеноаморфным. Для получения кристаллического осадка осаждение необходимо проводить при $80-90^\circ C$. По результатам обработки микрофотографий образцов, полученных с помощью сканирующего электронного микроскопа Aspex Explorer Coso с встроенным энергодисперсионным анализатором, с использованием программы Image Tool v.300 получена дифференциальная кривая численного распределения частиц по размерам. Результаты обработки представлены на рисунке 1.

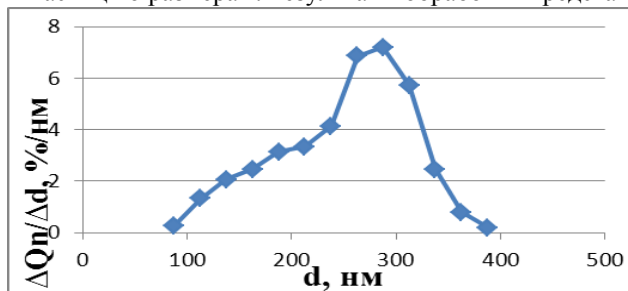


Рисунок 1. Дифференциальная кривая численного распределения частиц по размерам

После осаждения осадок отфильтровывали, промывали дистиллированной водой для удаления остаточного содержания электролита и подвергали диспергированию в растворах поверхностно-активных веществ (ПАВ) с использованием ультразвуковой обработки при различных значениях pH среды.

Контроль устойчивости полученных золь определялся методом вискозиметрии. Как показали результаты исследования, наибольшую устойчивость (в течение 2 недель) показали системы с $pH \approx 3$.

Таким образом, в ходе данной работы разработан синтез устойчивых гидрозоль триоксида вольфрама, определены значения температур проведения синтеза, при которых получают аморфные или кристаллические частицы WO_3 , определены размеры частиц WO_3 .

ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА ГИДРОГЕЛЕЙ МАГНИЯ, ПРИМЕНЯЕМЫХ В СОВРЕМЕННЫХ ТЕХНОЛОГИЯХ БУРЕНИЯ

Яковец Н.В., Опанасенко О.Н., Крутько Н.П., Козинец Т.А., Шемет Ю.Н.

Государственное научное учреждение «Институт общей и неорганической химии

Национальной академии наук Беларуси», Минск, Республика Беларусь

yakov25@tut.by

Для повышения эффективности технологий бурения нефтяных и газовых скважин в сложных геологических условиях необходимо применять буровые растворы (БР) с улучшенными физико-химическими характеристиками. К ним можно отнести и БР на основе гидрогелей магния (ГГМ), для получения которых применяют магнийсодержащие соли (например, $MgCl_2 \cdot 6H_2O$) и гидроксиды щелочных металлов. ГГМ используют в БР в качестве структурообразователя, ингибирующей добавки и насыщающих солей для того, чтобы предупредить замерзание БР и направить осмотические процессы из пласта в скважину.

ГГМ синтезируют с помощью золь-гель технологии, которая базируется на способности коллоидного раствора коагулировать и превращаться в гели, представляющие собой структурированные коллоидные системы с жидкой дисперсионной средой. В основе структурообразования ГГМ лежат следующие явления: образование пяти- и трех окисных оксихлоридов магния ($5 MgO \cdot MgCl_2 \cdot 13 H_2O$ и $3 MgO \cdot MgCl_2 \cdot 11 H_2O$) в виде пучков нитевидных кристаллов; спонтанная кристаллизация гидроокисей магния и образование микрокристаллов брусита ($Mg(OH)_2$) размером до 1 мкм.

В данной работе были получены ГГМ различного состава, отличающиеся соотношением рабочих компонентов ($MgCl_2 \cdot 6H_2O$ (5÷35 мас.%) и $NaOH$ (0,5÷10 мас.%) в дисперсионной среде. После образования ГГМ, для того, чтобы замедлить рост дисперсных частиц в конденсированной фазе и обеспечить устойчивость полученных ГГМ, в систему вводили защитные реагенты – катионные и неионогенные поверхностно-активные вещества. Большинство полученных ГГМ представляли собой

Секция 2

вязкие светлые жидкости, однако для некоторых образцов была характерна потеря текучести из-за слишком быстро протекающей коагуляции. Для текучих ГГМ были определены следующие физико-химические свойства: плотность, условная вязкость, рН, структурно-механические и реологические свойства (метод ротационной реометрии).

В результате проведенных исследований установлено, что с увеличением содержания щелочи в системе, условная вязкость ГГМ в основном увеличивается, что свидетельствует об образовании более жесткой структурированной гелеобразной системы, а с увеличением содержания $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ плотность и щелочной рН раствора ГГМ уменьшается. Следует отметить, что, варьируя соотношение исходных реагентов, удалось синтезировать ГГМ, которые могут быть основой для получения, как утяжеленных БР, так и облегченных БР и растворов нормальной плотности (согласно классификации по Паусу). Проведенные реологические исследования показали, что полученные ГГМ представляют собой псевдопластические дисперсные системы, их структуру можно отнести к кристаллизационно-коагуляционной, а с увеличением в системе концентрации NaOH намечается тенденция роста вязкости и прочностных свойств гидрогелей. Таким образом, полученные результаты будут полезны при разработке составов различных видов эмульсионных, соленасыщенных, глинистых БР на гидрогелевой основе с необходимых технологическими свойствами.

Работа выполнена при финансовой поддержке БРФФИ, проект X17M-002.

ЗОЛЬ ГЕЛЬ ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ ТЕКСТИЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ С ОГНЕЗАЩИТНЫМИ СВОЙСТВАМИ

Такей Е., Таусарова Б.Р.

*Алматинский технологический университет, Алматы, Казахстан
ergengul@list.ru*

Проблема придания огнезащитных свойств текстильным материалам различной природы и назначения приобретает все большую актуальность. Это обусловлено тем, что они являются серьезным источником опасности во время пожаров, легко воспламеняются, способствуют распространению пламени и при горении выделяют большое количество дыма и газов[1-3].

В связи с этим актуальной задачей является создание замедлителя горения, придающего высокую огнезащитную способность текстильным материалам без снижения потребительских свойств. Существует несколько подходов к получению полимерных нанокомпозиций, из которых наибольшее распространение нашел золь-гель метод. Золь-гель методом можно придать текстильному материалу различные свойства, гидро и олеофобности, оптические, антимикробные, огнезащитные, антистатические и многие другие свойства.

Целью настоящего исследования является получение текстильных материалов с огнезащитными свойствами с применением золь-гель технологии.

В качестве объекта исследования в работе являлась: хлопчатобумажная ткань артикула 1030 и химические вещества, способные снизить горючесть текстиля и дымообразования токсичных продуктов горения. Обработку хлопчатобумажной ткани золь-гель композицией осуществляли двухстадийно: сначала образцы хлопка пропитывали в ванне с силикатом натрия в течение 1 мин., отжим составил 90 %, далее следовала подсушка 75 – 85⁰С в течении 8 - 10 мин, затем обработанная ткань подвергалась термообработке при 110, 130, 150⁰С в течении 1 мин., с последующей промывкой в большом количестве дистиллированной воды и затем сушка. На второй стадии после обработки силикатом натрия, образцы пропитывали в растворе способный снизить горючесть текстиля (антиперен) в течении 1 мин, после отжима 90%, высушивание при 75⁰С в течении 3 мин. в термошкафу, с последующей промывкой в дистиллированной воде и высушивался при комнатной температуре.

Испытания огнезащитной эффективности разработанных составов проводились в соответствии с ГОСТ Р 50810-95, который устанавливает способность текстильных материалов (тканей, нетканых полотен) сопротивляться воспламенению, устойчивому горению, а также оценки их огнезащитности. Исследования показали, что используемые составы в оптимальных концентрациях обеспечивают высокий эффект огнезащитных свойств ткани. Показатели прочности на разрыв определяли на разрывной машине МТ-160 в соответствии с ГОСТ 3813–72. Разрывная нагрузка ткани по основе составила: для обработанной ткани 19,651 – 20,563 кгс, исходной – 20,026.

1. Б.Р. Таусарова, А.Ж. Кутжанова, Г.С. Абдрахманова // *Хим. журн. Казахстана*. 2015. № 1 (49).287-303.
2. Shuyu Liang, N. Matthias Neisius, Sabyasachi Gaan. // *Progress in Organic coatings*. 76 .2013. 1642– 1665.
3. J.Alongi, F.Carosio, P.Kiekens // *Polymers*. 2016. № 8. 357
4. Jenny Alongi, Giulio Malucelli. // *Polymer Degradation and Stability*. 2013. P. 2602-2608

ОБЛУЧЕНИЕ НАНОПЛЕНОК MoO_3 СВЕТОМ ИЗ ОБЛАСТИ СОБСТВЕННОГО ПОГЛОЩЕНИЯ ПРИ $T=293\text{K}$

Михайлов В.А., Суровая В.Э.

*Кузбасский государственный технический университет имени Т.Ф. Горбачева,
Кемерово, Россия
sur.vik@mail.ru*

В работе представлены результаты исследований фотостимулированных превращений наноразмерных пленок оксида молибдена (VI) различной толщины ($d = 5 - 54 \text{ нм}$) при облучении их светом $\lambda = 320 \text{ нм}$ интенсивностью $I = 1,5 - 7,0 \cdot 10^{15} \text{ квант} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$.

Образцы для исследований готовили методом термического испарения в вакууме ($2 \cdot 10^{-3} \text{ Па}$) путем нанесения тонких ($d = 5-54 \text{ нм}$) слоев MoO_3 на подложки из стекла (ГОСТ 9284 – 59), используя вакуумный универсальный пост «ВУП-5М». Образцы экспонировали при температуре 293 К в атмосферных условиях. Источниками света служили ртутная (ДРТ-250) и ксеноновая (ДКСШ-1000) лампы. Для выделения требуемого участка спектра применяли монохроматор МСД-1 и набор светофильтров. Регистрацию эффектов до и после световой обработки образцов осуществляли гравиметрическим и спектрофотометрическим методами.

Из анализа спектров поглощения и отражения наноразмерных пленок оксида молибдена (VI) было установлено, что оптические свойства MoO_3 при облучении светом в атмосферных условиях и $T = 293 \text{ К}$ изменяются. На спектрах поглощения образца можно выделить характерные для пленок, поли- и монокристаллов MoO_3 – коротковолновую $\lambda < 400 \text{ нм}$ и длинноволновую $\lambda > 400 \text{ нм}$ области поглощения. В процессе облучения край полосы поглощения пленки MoO_3 смещается в коротковолновую область спектра.

Кроме того с увеличением интенсивности падающего света в диапазоне ($I = 1,5 - 7 \cdot 10^{15} \text{ квант} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$) при одинаковой толщине пленок MoO_3 наблюдается возрастание эффектов изменения оптической плотности. При воздействии на предварительно облученные при $\lambda = 320 \text{ нм}$ пленки MoO_3 светом $\lambda = 870 \text{ нм}$ наблюдается уменьшение значений оптической плотности в диапазоне $\lambda = 400 - 1100 \text{ нм}$ с максимумом $\lambda = 870 \text{ нм}$. Одновременно наблюдается смещение края полосы поглощения в длинноволновую область спектра, которое связано с увеличением оптической плотности в коротковолновой области спектра $\lambda = 310-400 \text{ нм}$ с максимумом $\lambda = 350 \text{ нм}$.

Для выяснения закономерностей протекания стимулированного светом $\lambda = 320 \text{ нм}$ процесса в пленках оксида молибдена (VI) были рассчитаны и построены кинетические кривые степени превращения $\alpha = f(\tau)$ (где τ – время облучения) при $\lambda = 870 \text{ нм}$ в зависимости от толщины пленок MoO_3 и интенсивности падающего света.

Степень фотохимического превращения центра T_1 ($[(V_a)^{++} e]$) в центр T_2 ($e[(V_a)^{++} e]$) независимо от толщины пленок MoO_3 и времени облучения возрастает. При облучении пленок MoO_3 светом $\lambda = 870 \text{ нм}$ наблюдается уменьшение оптической плотности в диапазоне $\lambda = 400-1100 \text{ нм}$ с максимумом $\lambda = 870 \text{ нм}$ и смещение края полосы поглощения MoO_3 в длинноволновую область спектра.

Мы полагаем, что уменьшение максимума поглощения при $\lambda = 350 \text{ нм}$, а также формирование максимума поглощения при $\lambda = 870 \text{ нм}$ в процессе облучения пленок MoO_3 взаимосвязанные процессы и являются результатом стимулированного светом из области собственного поглощения оксида молибдена (VI) преобразования центра T_1 ($[(V_a)^{++} e]$).

СПЕКТРАЛЬНЫЕ И РАЗМЕРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ НАНОКОМПЛЕКСОВ СЕРЕБРА С ХИМОТРИПСИНОМ

Титова А.В.^{1,2}, Митусова К.А.², Боровикова Л.Н.¹, Киппер А.И.¹, Писарев О.А.^{1,2}

¹Российская академия наук, Институт высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург, Россия

²Санкт-Петербургский государственный политехнический университет, Санкт-Петербург, Россия
anutta999@mail.ru

Для стабилизации наночастиц металлов в среду синтеза вводят низко- или высокомолекулярные стабилизаторы. Чаще всего в роли стабилизатора выступает органическое соединение, содержащее функциональную группу. Именно природа этой функциональной группы определяет поверхностные свойства наночастицы, такие как гидрофильность, гидрофобность и т.п.

Цель данного исследования – изучение спектральных и размерных характеристик наночастиц серебра (Ag), стабилизированных протеолитическим ферментом химотрипсином (ХТ).

Секция 2

Синтез наноконплексов Ag с ХТ осуществлялся в ходе реакции восстановления нитрата серебра борогидридом натрия в водной среде в присутствии ХТ при атмосферном давлении и температуре $T = 4^{\circ}\text{C}$. Согласно данным динамического светорассеяния наблюдалось уменьшение гидродинамических радиусов наноконплекса во времени (от 100 до 40 нм), а также повышение интенсивности светорассеяния. Это указывает на продолжительное время формирования устойчивых по размерам наноструктур и увеличение количества рассеивающих центров.

Методом УФ- и видимой спектроскопии показано, что с течением времени величина оптической плотности уменьшалась (гипохромный эффект). Спектры поглощения наноконплекса Ag-ХТ характеризовались двумя пиками поглощения: первый (при 275 нм), по-видимому, соответствует максимуму поглощения ХТ (характеристический пик поглощения нативного ХТ – 280 нм), а второй (при 420 нм) соответствует поверхностно-плазмонному резонансу (ППР) наночастицы Ag. Следовательно, при образовании наноконплекса Ag-ХТ наблюдался гипохромный сдвиг пика поглощения ХТ с 280 до 275 нм и батохромный сдвиг полосы ППР наночастиц Ag с 390 нм до 420 нм. Сдвиг полосы поглощения в коротковолновую область спектра (гипохромный сдвиг) связан с повышением энергии возбуждения электронов на атомах боковых групп ХТ. Батохромный сдвиг может быть связан как с изменением размера самой наночастицы Ag, так и с изменением ее формы, типа стабилизации и свойств окружающей жидкой среды.

Таким образом, данные спектроскопии и динамического светорассеяния свидетельствовали о взаимодействии ХТ с наночастицами Ag. При этом, все растворы образующихся комплексов Ag-ХТ были агрегативно устойчивы продолжительное время. Следовательно, введение ХТ в реакцию синтеза наночастиц Ag приводило к улучшению их агрегативной стабильности.

СИНТЕЗ И АТОМНО-СИЛОВАЯ МИКРОСКОПИЯ ОПАЛОВЫХ МАТРИЦ

Колобова Е.А., Вохмянин Д.С.

*Пермский национальный исследовательский политехнический университет, Пермь, Россия
e.kolobova.aiesec@gmail.com, dima5907@bk.ru*

Применение опаловых матриц открывает широкие возможности золь-гель синтеза наноструктурированных материалов [1]. Идеальная опаловая матрица – совокупность плотноупакованных монодисперсных глобул. Одним из методов получения такой структуры является метод Штобера-Финка-Бона, заключающийся в проведении гидролиза и поликонденсации тетраэтоксисилана в спирто-водо-аммиачной среде [2]. Цель проведенного исследования – изучение влияния соотношения компонентов в золе тетраэтоксисилана (ТЭОС) на размер образующихся глобул коагулята. Исследование проводили методом атомно-силовой микроскопии на сканирующем зондовом микроскопе Solver Next ([НТ-МДТ, Россия](#)). Рассматривали золи с объемной долей ТЭОС 0,25-0,50. Образцы, полученные при различных объёмных соотношениях исходных компонентов, изучались на АСМ. Наиболее близкую к матрице структуру можно наблюдать на рисунке 1.

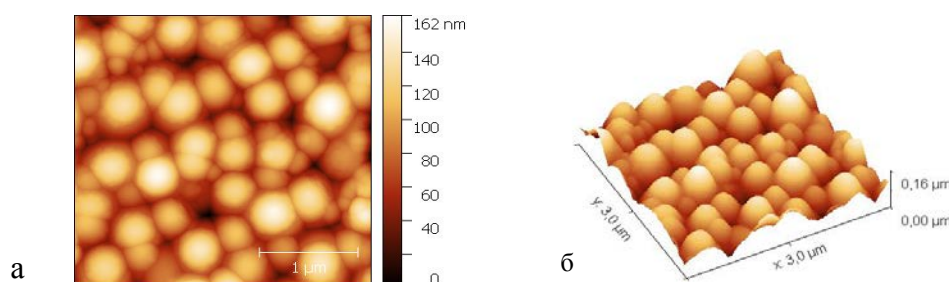


Рисунок 1 – АСМ-изображения образца, $v_{об}(\text{ТЭОС})=0,39$: а – снимок в двух измерениях, б – построение объёмной модели

Секция 2

Исследование образцов суспензии-матрицы с разными концентрациями исходных веществ на АСМ позволило установить следующую зависимость (рис.2).

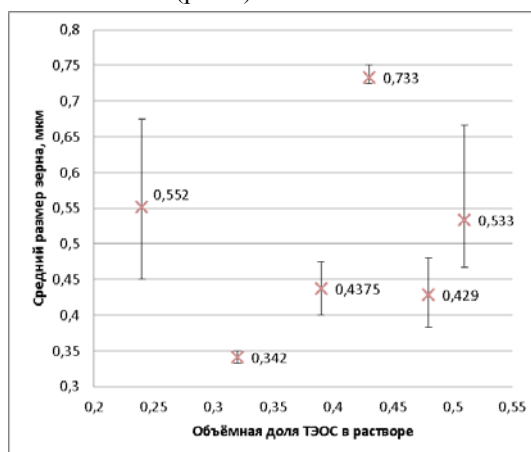


Рис. 2. Зависимость размеров частиц в образце от концентрации ТЭОС

Можно заметить, что для концентраций ТЭОС при $v_{об}(ТЭОС) = 0,24; 0,48; 0,51$ характерен большой разброс размеров частиц.

1. В.Н. Богомолов, Т.М. Павлова. Физика и техника полупроводников, 1995, **29**, 826.
2. W. Stober, A. Fink, E. Bohn. J. Colloidal Interfase Sci., 1968, **26**, 62.

ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОД В ЭКОЛОГИЧЕСКИ ЧИСТОЙ ТЕХНОЛОГИИ КРАШЕНИЯ ЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Ташмухамедов Ф.Р., Кутжанова А.Ж.
Алматинский технологический университет, Алматы, Казахстан
tfarhod88@mail.ru

Разработка экологически чистой технологии отделки и крашения текстильных материалов на сегодняшний день является важной и актуальной задачей. Применяемая на сегодня технология крашения в большинстве своем сопровождается применением синтетических красителей и расходных материалов искусственного происхождения [1]. Большая часть ассортимента являются канцерогенными и содержат в себе соединения соли тяжелых металлов, таких как свинец и кадмий, соединения хрома, никеля и кобальта, а сточные воды красильно-отделочного производства содержат серу, нафтол, кубовые красители, нитраты, минеральные кислоты, мыла, ферменты, средства фиксации красителей на основе формальдегида, хлорированные пятновыводители, смягчители на углеводородной основе, не биodeградируемые красящие химикаты, все эти продукты являются нежелательными так как могут вызывать аллергические реакции и так же могут вызывать раковые заболевания [2]. Решение данной проблемы состоит в применении экологически безопасных компонентов и новых способов фиксации красителя на волокне. В связи с этим разработана технология крашения хлопчатобумажных тканей медным комплексом хлорофилла с применением золь-гель метода. Сущность технологии состоит в получении кремнеземного покрытия волокна с включенными в него частицами медного комплекса хлорофилла и, таким образом, фиксации его на поверхности. Особенностью данного золь-гель метода по сравнению с однованным способом приготовления золя состоит в использовании двух ванн, т.е. раздельное расположение прекурсора и коагулянта. Образцы ткани пропитывали раствором, содержащим 10 г/л $AlKSO_4$ в течение минуты при температуре 60-65 °С. Далее пропитывали образцы во второй ванне с красильным раствором, содержащим силикат натрия (конц. 50-100 г/л) и краситель (1% от массы образцов) при температуре 65-70 °С в течение одной минуты. После погружали в третью ванну с водным раствором лимонной кислоты (с конц. 20-50 г/л), температура обработки составила 65-70 °С, после каждого этапа пропитки ткань отжимали на плюсовальных валах со степенью отжима 90%. Далее после этапов жидкостной обработки, образцы подвергали сушке при температуре 70-80 °С в течение 5 минут. Термообработка проходила при температуре 120-160 °С. Далее осуществляли промывку образцов в растворе, содержащем ПАВ 2 г/л при 50 °С, с последующим полосканием. Морфологию поверхности волокон в полученных образцах исследовали методом сканирующей электронной микроскопии, которые

Секция 2

подтвердили наличие кремнеземного покрытия на волокне, что так же доказывается наличием кремния по результатам ЭДС анализа (рис.1).

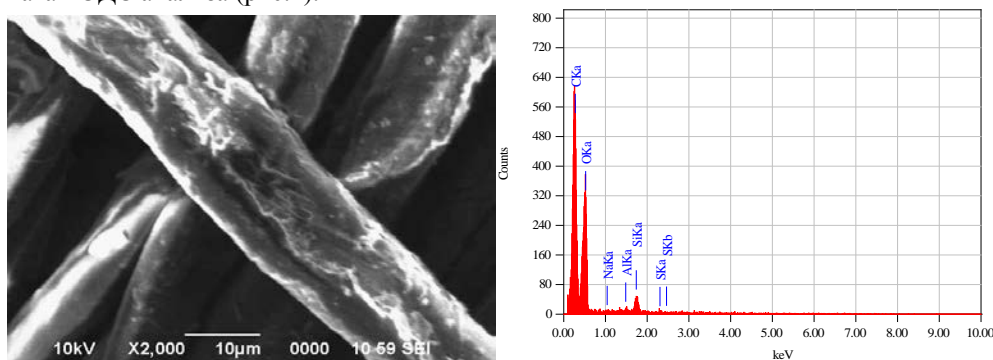


Рис. 1 – Результаты СЭМ

Наличие оксида кремния так же подтверждено присутствием пиков поглощения на длине волны в точке 1057 см^{-1} при исследовании методом ИК-Фурье спектроскопии. Приведенные результаты подтверждают, что с применением данной технологии можно формировать функциональное кремнеземное покрытие, а также возможность фиксации красителя на волокне по данной способу. Испытание разрывной нагрузки обработанных образцов показало увеличение прочности в среднем на 41%. Преимущества данной технологии крашения заключается в отсутствии необходимости использования синтетических красителей и вредных вспомогательных веществ, необходимых для фиксации красителя. Используемые же компоненты, такие как алюмокалиевые квасцы и медный комплекс хлорофилла используются в лечебных целях и не наносят вреда как человеку, так и экологии.

1. Кричевский Г.Е. Возрождение природных красителей.- М.:Самиздат,2016. - 338 с
2. Kant R. Textile dyeing industry an environmental hazard// Natural Science Journal, 2012, vol.4 (1). – pp. 22-26

СВОЙСТВА МУЛЛИТОВОЙ КЕРАМИКИ И ВЛИЯНИЕ НА НИХ РАЗЛИЧНЫХ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ФАКТОРОВ

Стрельникова С.С., Анохин А.С., Андрианов Н.Т.

Институт металлургии и материаловедения им. А.А.Байкова РАН, Москва, Россия
strelnikova9372@gmail.com

В данной работе продолжили исследование влияния различных технологических параметров и добавок на свойства активных к спеканию порошков муллита, полученных с помощью золь-гель технологии. Золь-гель метод позволил совместить введение добавки Y_2O_3 и синтез высокодисперсных порошков муллита на основе кристаллогидрата хлорида алюминия ($AlCl_3 \cdot 6H_2O$) и кремнеземсодержащего компонента «белой сажи» - БС, применяя в качестве гелеобразователя ПВС. Порошки муллита получали из высушенных ксерогелей. Учитывая трудность обеспечения хорошего контакта добавки в виде оксида и частиц высокодисперсного золь-гель порошка (площадь удельной поверхности порошков 93 и $8\text{ м}^2/\text{г}$ при 900°C и 1200°C соответственно), в работе совместили процессы введения добавки и получения золь-гель порошков муллита. Соединение иттрия вводили в виде $YCl_3 \cdot 6H_2O$ в количестве 1 и 3% в пересчете на оксид. Ксерогели прокаливали при 900°C и 1200°C с выдержкой 2 ч. Влияние температуры прокаливания ксерогеля и содержания добавки на свойства керамики изучали на образцах, спеченных при 1500°C и 1600°C в течение 2 ч. Свойства муллитовой керамики* представлены в таблице.

Количество добавки, масс%	Температура синтеза порошков, $^\circ\text{C}$	Огневая усадка, %	Средняя плотность $\text{г}/\text{см}^3$	Водопоглощение, %	Прочность на изгиб, МПа
0	900	22,4/23,9	2,83/2,87	1,1/0,5	124/166
	1200	10,2/14,1	2,65/2,77	4,4/1,8	75/124
1	900	22,7/24,3	2,86/2,93	0,6/0,3	139/179
	1200	11,1/15,8	2,79/2,86	1,3/0,5	95/168
3	900	23,0/24,9	2,91/2,96	0,5/0,2	143/197
	1200	12,7/17,3	2,85/2,95	0,9/0,3	104/163

* температура обжига: числитель 1500°C ; знаменатель 1600°C

Секция 2

Проведенные исследования показали, что основные свойства (плотность, прочность и огневая усадка) керамики из порошков, термообработанных при 900°C, выше, чем у керамики из порошков, синтезированных при 1200°C, независимо от температуры обжига керамики, поскольку увеличение температуры синтеза до 1200°C ведет к снижению активности порошка муллита. Фазовый состав керамики из порошков, полученных при 1200°C характеризуется многокомпонентностью и крайней неоднородностью распределения компонентов в объеме материала. В керамике кроме муллита присутствуют кристаллическая фаза корунда и аморфная стекловидная фаза.

Введение добавки оксида иттрия при реализации золь-гель технологии и ее увеличение до 3% способствует образованию алюмоиттриевого граната и улучшает основные свойства керамики независимо от температуры синтеза порошка и обжига керамики. При этом по мере увеличения количества добавки Y₂O₃ происходит уменьшение содержания фазы корунда с 5% при 0% Y₂O₃ до 0% при 3% Y₂O₃.

Работа выполнена при финансовой поддержке Программы фундаментальных исследований Президиума РАН I. 14П.

МОРФОЛОГИЯ ПОВЕРХНОСТИ ТОНКИХ ПЛЁНОК YFeO₃ НА Si, СФОРМИРОВАННЫХ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ

Миляева И.А.¹, Бережная М.В.¹, Миттова В. О.², Миттова И.Я.¹

¹Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия

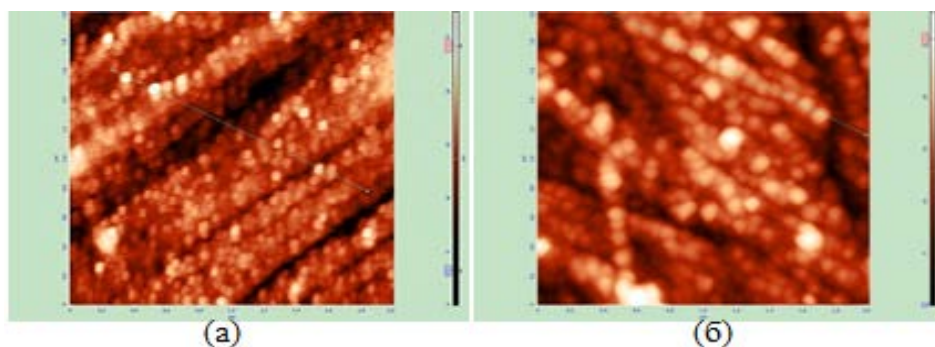
²Воронежский государственный медицинский университет им. Н.Н. Бурденко, Воронеж, Россия

irishkinmil@yandex.ru

Уникальные магнитные свойства нанопленок ферритов интенсивно изучаются в связи с проявлением различий между массивным материалом и наноматериалом. На сегодняшний день существует целый спектр методов создания наноразмерных пленок. Одним из них является золь-гель синтез. Цель работы – формирование и исследование морфологии поверхности наноразмерных пленок Y₂O₃-Fe₂O₃, синтезированных золь-гель методом на поверхности Si.

Исходными реагентами служили водные растворы нитрата железа (III) (ч.), нитрата иттрия (х.ч.). Вещества брали в стехиометрическом соотношении, концентрация растворов – 0.008М, суммарный объем раствора – 100 мл. Растворы нитратов железа (III) и иттрия в дистиллированной воде кипятили до образования геля, а затем наносили на кремниевую подложку методом центрифугирования, со скоростью 2000-5000 об./мин. в течение 1-15 мин. Пленки отжигали в муфельной печи в течение часа при температуре 750°C. Данные параметры термического отжига были выбраны, основываясь на результатах работы [1] по синтезу нанопорошков YFeO₃. Толщину синтезированных пленок определяли методом спектральной эллипсометрии (Эллипс 1891). Диапазон толщин образцов, синтезированных из золя, составил 15–20 нм, что меньше таковых для пленок, синтезированных из геля (38-49 нм).

Морфологию поверхности сформированных плёнок исследовали методом атомно-силовой микроскопии (АСМ, Solver P47 Pro корпорации NT-MDT).



АСМ–изображение образцов, синтезированных из геля на поверхности Si, $\tau=5$ мин, $\nu=2000$ об./мин (а); $\tau=5$ мин, $\nu=5000$ об./мин. (б).

Согласно данным АСМ поверхность синтезированных образцов имеет развитую структуру с ярко выраженным волнистым характером. При сравнении изображений установлено уменьшение зернистости поверхности с увеличением размера отдельных нанокристаллитов. Увеличение скорости и времени вращения способствует сглаживанию рельефа пленок. Таким образом, варьируя параметры процесса, можно добиться формирования пленок с заданной структурой и морфологией, необходимых в тех или иных отраслях промышленности. Результаты исследований получены на оборудовании ЦКПНО ВГУ.

1. Нгуен Ань Тьен, И. Я. Миттова, О. В. Альмяшева. *Журнал прикладной химии*, 2009, **82** (11), 1766-1769.

**РАЗРАБОТКА УПАКОВОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ
НАНОЧАСТИЦАМИ СЕРЕБРА**

Айтанова З.Е., Таусарова Б.Р.

Алматинский технологический университет, Алматы, Казахстан

E-mail: zulfiya.aitanova@gmail.com

Наночастицы металлов обширно изучаются в течение многих лет из-за их уникальных оптических и электронных свойств, связанных с квантово-размерным эффектом и их перспективным применением в таких областях, как оптика, электроника, катализ, изготовление наноструктур. Но наибольший интерес представляют наночастицы серебра из-за их эффективности в уничтожении и предотвращении роста микроорганизмов. Наночастицы серебра нашли разнообразное применение в виде перевязочных материалов для ран, покрытие для медицинских приборов, для обработки текстильных материалов, для обработки упаковочных материалов для пищевой промышленности[1-3].

Целью работы является разработка антимикробной композиции на основе наночастиц серебра для пищевых упаковок из бумаги и картона, придание упаковочным материалам бактерицидных свойств за счет фиксации на поверхности наночастиц серебра.

Синтез наночастиц серебра проводился путем восстановления водного раствора нитрата серебра. В качестве восстановителя и стабилизатора использовали – сахарозу. Строение и размер продукта зависит от условий реакции и концентрации нитрата серебра. К раствору нитрата серебра определенной концентрации (0,0001 М – 0,005 М) добавляли такой же объем раствора восстановителя (0,001 – 0,15 М) и доводили pH до заданного значения с помощью раствора гидроксида натрия. Полученные растворы обрабатывали в микроволновой печи в течение 20 минут при температуре 80 °С при мощности 700 Вт. Как показала электронная трансмиссионная микроскопия, образующиеся наночастицы имеют сферическую форму диаметром 1-140 нм. На сферическую форму наночастиц указывает желтая окраска раствора. Образующиеся частицы стабильны, не осаждаются и не меняют окраску в течение нескольких недель.

Разработанная композиция наносилась на упаковочный материал (бумага и картон) распылением. Данный выбор основывался на том, что по сравнению со всеми материалами для пищевых упаковок такая основа, экологически безопасна, гигиенична, быстро разлагаема естественным путем, что особенно важно при переработке отходов.

Антимикробное действие оценивали по степени угнетения роста бактерий через разное время инкубации по сравнению с контрольными образцами. Результаты проведенных исследований показали эффективность применения разработанной антимикробной композиции для хранения кефира в картонной упаковке и творога - в бумажной при соответствующих условиях. Разработанная антимикробная композиция на основе наночастиц серебра для упаковочных материалов из бумаги и картона предотвращает порчу пищевых продуктов, подавляя развитие микроорганизмов, что в конечном итоге позволяет увеличить срок хранения пищевых продуктов.

1. М.А. Nassar, А.М. Youssef. Mechanical and antibacterial properties of recycled carton paper coated by PS/Ag nanocomposites for packaging, 2012, [89](#), 269–274.
2. Y.H. Ngo et al. Paper surfaces functionalized by nanoparticles. Advances in Colloid and Interface Science, 2011, **163**, 23–38.
3. Б.Р. Таусарова, А.Ж. Кутжанова, М.Ш. Сулейменова. Химический журнал Казахстана, 2016, **1**, 116-129.

**ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ ПАЛЛАДИЙ-НИКЕЛЕВОГО ПОКРЫТИЯ НА
УГЛЕРОДНОМ ВОЛОКНЕ**

Шестаков Г.А., Поленов Ю.В.

Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Российская Федерация

Поиски каталитических систем, способных заменить благородные металлы платину и палладий, не потеряли своей актуальности до настоящего времени. Особый интерес вызывают композиты, включающие в себя углеродные носители и частицы металлов или сплавов.

В нашей работе мы исследовали покрытие из сплава никеля с палладием, нанесенное на углеродную основу: волокно УКН-М-12К производства ООО «Аргон» (г.Балаково, Саратовская область), полученное из ПАН-прекурсора. Предварительная подготовка волокна перед стадией металлизации заключалась в обработке ацетоном при комнатной температуре, травлении в концентрированной азотной кислоте, сенсбилизации в растворе хлорида олова (II), активации в растворе хлорида палладия. После каждой стадии предварительной обработки следовала четырехкратная промывка волокна в дистиллированной

Секция 2

воде за исключением стадии активации, после которой волокно помещалось в раствор, содержащий хлорид никеля, аммиак и восстановитель – диоксид тиомочевины.

Исходя из дифрактограмм углеродного волокна после нанесения палладий-никелевого покрытия обнаруживаются рефлексы, относящиеся к кристаллическим фазам палладия, никеля и оксида никеля.

Количества никеля и палладия в образующемся покрытии анализировали после растворения последнего в «царской водке» методом абсорбционной спектроскопии. Масса покрытия в среднем составляла 35% от массы углеродного волокна, а содержание в нем никеля 86%, палладия - 14%.

Электрокаталитическую активность волокна с покрытием исследовали по отношению к реакции окисления пропилового, этилового и метилового спиртов. Для этого снимали вольтамперные характеристики при различных скоростях изменения потенциала во времени, используя углеродное волокно в качестве рабочего электрода, хлорсеребряный электрод в качестве электрода сравнения и платиновый – вспомогательного. Электролит готовили путем смешения водного раствора калиевой щелочи и спирта. Концентрации щелочи и спирта в смеси имели одинаковые значения 1 моль/л. Диапазон изменения потенциала составлял от «-1 В» до «+0,5 В» в анодном направлении. На полученных зависимостях обнаруживался максимум, величина и потенциал которого изменялся в зависимости от природы спирта и скорости развертки потенциала в диапазоне от «- 0,23В» до «+0,22В» относительно насыщенного хлорсеребряного электрода. Циклическая поляризация показала отсутствие обратимости электродного процесса.

С целью сравнения каталитической активности углеродного волокна в отношении окисления спиртов рассчитаны удельные значения токов, отвечающих максимумам на вольтамперных кривых. Значения токов отнесены к количеству активного слоя сплава Ni-Pd. Из представленных данных следует, что наибольшая скорость окисления наблюдается в случае метанола.

СВОЙСТВА ЭПОКСИДНО-ТИТАНОВЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ

Сайфутдинова М.В., Лыга Р.И., Михальчук В.М., Мальцева Н.А.

Донецкий национальный университет, Донецк

sayfutdinovam@list.ru

Функциональные возможности наночастиц диоксида титана в конкретной области применения определяются их свойствами. Развитие науки и техники требует переходить к целенаправленному синтезу материалов с заданными характеристиками. Золь-гель метод широко используется для получения коллоидных частиц диоксида титана, а также характеризуется простотой проведения и позволяет комбинировать органическую полимерную матрицу и неорганический наполнитель [1]. Поэтому целью данной работы стало получение прозрачных стеклообразных эпоксидно-титановых нанокомпозитов на основе диглицидилового эфира дициклогексилпропана и тетрабутоксид титана с использованием золь-гель метода и катионной полимеризации, а также изучение их свойств.

Полученные однородные стеклообразные композиты на основе эпоксиного олигомера и комплекса трифторида бора с бензиламином как катализатора катионной полимеризации имеют достаточно высокие оптические характеристики при содержании титаноксидного наполнителя на основе тетрабутоксид титана до 3 масс. %.

Из результатов термомеханического анализа полученных эпоксидно-титановых композитов видно, что на плотность сшивания полимерной эпоксидной матрицы существенно влияют концентрация диоксида титана, тип используемого растворителя, количество воды и pH реакционной смеси при проведении гидролитической поликонденсации алкоксида титана. Изменением условий проведения отдельных стадий синтеза композитов удалось добиться стеклообразного состояния образцов, чего ранее не удавалось (таблица). При этом сузился интервал α -релаксационного перехода полимерной матрицы и значительно уменьшился выход золь-фракции композиционных материалов.

Таблица. Результаты измерений. * – кислотный гидролиз

w(TiO ₂), масс. %	Температура стеклования, °С	Температура высокоэластичности, °С	Выход золь-фракции, %
0	83	93	0,5
1 / 1*	57 / 78	78 / 91	5,3 / 2,0
2 / 2*	- / 46	- / 65	37 / 13,3

Эпоксидно-титаноксидные композиты изучаются в проекции их практического применения в качестве защитных покрытий. Поэтому далее стало необходимым Изучение устойчивости синтезированных материалов к различным внешним факторам воздействия. Например, при термостарении в изотермических условиях время жизни композитов, содержащих не более 1 масс. % диоксида титана,

превышает время жизни исходного полимера на 21 – 42 %. Газовольнометрическим и дериватографическим методами было установлено, что системы, содержащие от 0,5 до 1,5 масс. % TiO_2 , являются более устойчивыми к термоокислительной деградации по сравнению с исходным полимером.

S. Sakka, H. Kozuka *Sol-gel processing*, 2005, № 10, 648-680.

ГИДРОТЕРМАЛЬНЫЙ СИНТЕЗ НОВОЙ СЛОИСТОЙ МОДИФИКАЦИИ ДИОКСИДА МАРГАНЦА

Баранчиков А.Е., Иванова О.С., Япрынцева А.Д.

Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, Москва, Россия

a.baranchikov@yandex.ru

Диоксид марганца в нанокристаллическом состоянии является основой для создания ряда современных функциональных материалов, в том числе катализаторов, источников постоянного тока и др. Слоистые материалы на основе диоксида марганца (в том числе бирнессит, $\delta\text{-MnO}_2$) обладают выраженными катионообменными свойствами, проявляют высокую активность в ряде электрокаталитических процессов и др.

Для селективного экспрессного синтеза различных полиморфных модификаций диоксида марганца нами было предложено использовать гидротермальную обработку реакционных смесей, содержащих перманганат калия, а также восстановитель, при повышенных температурах в водных растворах подвергающийся гидролизу (гексаметилентетрамин или меламин).

Крайне важным параметром, обуславливающим получение материалов с заданным фазовым составом,

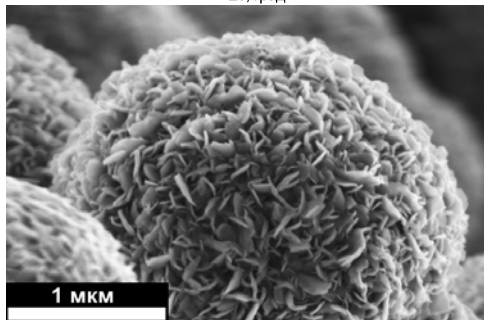
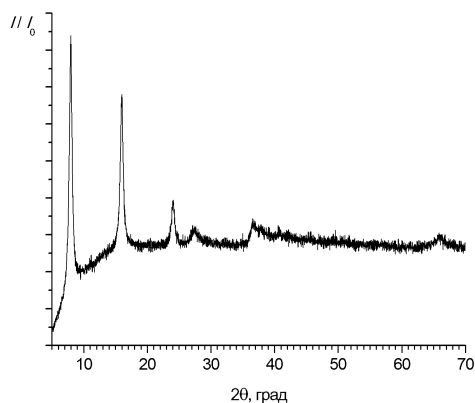


Рис. 1. Дифрактограмма и микрофотография образца слоистой фазы на основе MnO_2 .

является стартовое значение pH реакционной смеси. Проведение гидротермальной обработки реакционных смесей, содержащих перманганат калия, меламин и серную кислоту, со стартовым значением pH 2.0–3.0 привело к получению порошков, типичная дифрактограмма которых приведена на рис. 1. Наиболее близкой дифрактограммой характеризуется $\delta\text{-MnO}_2$, однако для него положения наиболее интенсивных рефлексов смещены в область существенно больших углов 2θ .

Полученные нами образцы предположительно содержат новую слоистую модификацию MnO_2 , характеризующуюся параметром $c \sim 11.09 \text{ \AA}$. Детальное исследование ее химического состава, выполненное с использованием методов элементного (CHN) анализа, ТГА, ДСК, РСМА, РФЭС и ИК-спектроскопии, позволило установить, что в ее состав входят amino- и гидроксопроизводные 1,3,5-триамина, при этом степень окисления марганца составляет +4.00. Полученные данные представляют интерес с точки зрения возможности получения композитных марганецсодержащих фаз, модифицированных графитоподобными азосоединениями.

Работа выполнена при поддержке РФФИ №17-03-01157.

НАНОКОМПОЗИТ $\text{V}_2\text{O}_5@C$: СИНТЕЗ, МОРФОЛОГИЯ И СВОЙСТВА

Городецкий Р.С.^{1,2}, Захарова Г.С.¹

¹*Институт химии твёрдого тела УрО РАН, Екатеринбург, Россия*

²*Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия*
rgorodetsky@mail.ru

В последние годы оксиды ванадия и их производные привлекают все больше внимания благодаря своим химическим и физическим свойствам, что делает их перспективными соединениями для применения в

Секция 2

качестве катализаторов, катодных материалов обратимых литий-ионных батарей и т.д. Разработка новых методов получения является одной из важнейших задач в изучении данных соединений.

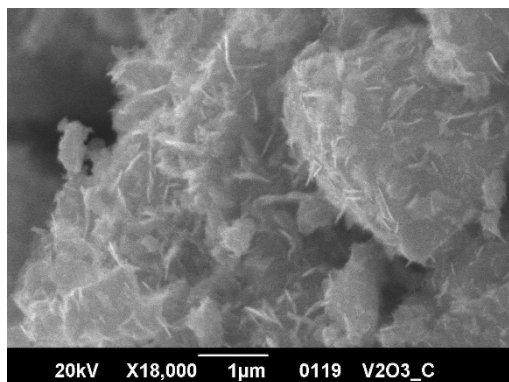


Рис. СЭМ – изображение $V_2O_3@C$.

Разработан и защищён патентом новый гидротермальный метод получения нанокompозита $V_2O_3@C$. Гомогенное формирование композита обеспечивается за счет жидкофазного взаимодействия прекурсоров, а также карбонизации *in situ* его углеродной составляющей. Процесс сопровождается мягким восстановлением ионов ванадия до V^{3+} .

Композит $V_2O_3@C$ кристаллизуется в гексагональной сингонии (ICSD #96-901-4899) с параметрами элементарной ячейки: $a = 4.950(4) \text{ \AA}$, $c = 14.024(8) \text{ \AA}$. Согласно данным сканирующей электронной микроскопии, частицы $V_2O_3@C$ имеют форму микропластин длиной 400 - 800 нм и толщиной 30 - 40 нм.

Наличие свободного углерода в синтезированном композите исследовано методом КР-спектроскопии. В области спектра

$1100 - 1700 \text{ см}^{-1}$ наблюдаются две интенсивные линии характерные для графитоподобного углерода: 1359 см^{-1} (D-линия) и 1592 см^{-1} (G-линия). Присутствие углерода в композите $V_2O_3@C$ также подтверждено термогравиметрическими измерениями совмещёнными с масс-спектрометрией. На кривой ДСК в интервале температур $300-400 \text{ }^\circ\text{C}$ фиксируется сильный экзоэффект, соответствующий окислению углеродной составляющей композита. При этом на зависимостях ионного тока от температуры (кривые масс-спектропии) наблюдается в качестве основного продукта разложения композита диоксид углерода CO_2 ($m/z = 12$ и 44). Дальнейшее увеличение температуры сопровождается окислением ванадия(III) до ванадия(V). Интенсивный эндоэффект при $680 \text{ }^\circ\text{C}$ соответствует плавлению конечного продукта термолитиза композита пентоксида ванадия V_2O_5 . Процесс горения сопровождается убылью массы на $16.37 \text{ вес.}\%$, позволяющей оценить содержание углерода в композите. Методом БЭТ определены площадь удельной поверхности $V_2O_3@C$ и преимущественный диаметр пор равные $25.8 \text{ м}^2/\text{г}$ и 5 нм , соответственно.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ-ГФЕН Китая (проект № 16-53-53069).

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ХИМИЧЕСКОЙ ПРИРОДЫ ДИСПЕРГИРУЮЩИХ И РЕОЛОГИЧЕСКИХ ДОБАВОК НА СВОЙСТВА ВОДНО-ДИСПЕРСИОННЫХ ГРУНТОВОЧНЫХ ПОКРЫТИЙ

Ромахин Н.А., Шебяковская Е.И., Катнов В.Е.

Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия
Romakhin8@yandex.ru

На сегодняшний день производители лакокрасочной продукции стремятся снизить содержание в ней летучих органических компонентов. Одним из способов достижения этой цели является применение в качестве растворителя воды. С использованием данного подхода наращиваются темпы производства водоразбавляемых и водно-дисперсионных (ВД) лакокрасочных материалов (ЛКМ) [1,2]. Однако покрытия (Пк) на основе таких ЛКМ обладают низкими барьерными свойствами и высоким водопоглощением, т.к. в их составе помимо основных компонентов используется целый набор добавок, выполняющих различные функции. Грамотный подбор компонентов ВД ЛКМ и, в частности, функциональных добавок позволяет получать покрытия с необходимыми декоративными, защитными и специальными свойствами.

В данной работе исследовано влияние диспергирующих (Ди-алкилполиэтиленгликолевый эфир фосфорной кислоты Оксифос КД-6, алкиламмониевая соль высокомолекулярного кислого полимера Anti-Terra 250) и реологических (ассоциативные загустители на основе полиуретана Rheolate 255 и полиэфира Aquaflow 530) добавок, а также их сочетаний в составе ВД ЛКМ на барьерные свойства покрытий и водопоглощение пленок. В качестве пленкообразующей основы использовалась водная дисперсия сополимеров антикоррозионного назначения Лакротэн-244 [3].

Определение адсорбции диспергирующих добавок на поверхности диоксида титана [4], характеризующей смачивающую способность, выявили преимущество использования Anti-Terra 250 перед Оксифосом КД-6, значение адсорбции составило 11 и $1,9 \text{ мг/г}$ соответственно. Однако по диспергирующей и стабилизирующей способности, как показали дополнительные исследования, предпочтительно использование Оксифоса КД-6.

Секция 2

При сравнении реологических добавок по концентрационным зависимостям динамической вязкости определено, что большей загущающей способностью, особенно в интервале концентраций добавки 3-5 %, обладает Rheolate 255.

Водопоглощение свободных пленок, определенное по ГОСТ 21513-76, составило 17,5 % масс. для Aquaflow 530 и 20 % масс. для Rheolate 255.

Барьерные свойства пигментированных покрытий с оптимальным содержанием добавок в разных комбинациях исследовали по ГОСТ 9.509-89. Для этого на отвержденных покрытиях (толщина 30 ± 5 мкм) формировалась электрохимическая ячейка, в которую заливался 3%-ный раствор хлорида натрия. После проведения испытания и обработки результатов по наклонам кривых частотных зависимостей десятичного логарифма сопротивления и электрической емкости определялась защитная способность покрытий. Результаты показали, что покрытия, в рецептуре которых содержалась комбинация добавок Antiterra 250 и Rheolate 255, обладают хорошими барьерными свойствами в отличие от других комбинаций добавок, покрытия с содержанием которых не выдержали испытание. Таким образом, химическая природа функциональных добавок существенно влияет на защитные свойства Пк на основе ВД ЛКМ, а комбинация из выше указанных функциональных добавок может быть рекомендована для включения в рецептуры ВД ЛКМ антикоррозионного назначения.

1. V. D. Athawale, R. V. Nimbalkar. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 2011, **88**, 159-185.
2. В. McElroy, *Metal finishing*, 2002, **100**, 112-114.
3. С. Н. Степин. *Лакокрасочные материалы и их применение*, 2014, **7**, 29-31.
4. Д.А. Куликов, Е.А. Индейкин, Б.Г. Аристова, М.А. Коницев, В.А. Смирчек. *Лакокрасочные материалы и их применение*, 2009, **1-2**, 49-53.

ПОЛУЧЕНИЕ И МИКРОТВЕРДОСТЬ ГАЛЛИЙ-СОДЕРЖАЩИХ КОМПОЗИЦИОННЫХ ДИФфуЗИОННО-ТВЕРДЕЮЩИХ ПРИПОЕВ

Шевырев Н.А., Скачков В.М.

Институт химии твердого тела Российской академии наук, Екатеринбург, Россия
rebel1397@rambler.ru

Проблема создания неразъемных соединений одинаковых и разных по природе материалов является актуальной на данный момент. Интерес к этой теме поддерживается во многом благодаря предъявлению новых требований по условиям эксплуатации получаемых материалов. Одним из перспективных типов пайки является диффузионно-твердеющие припои (ДТП). Их особенность заключается в использовании многокомпонентных легкоплавких сплавов и порошков различных металлов, в результате изотермической выдержки (как правило комнатная температура) которых образуются фазы с значительно более высокими температурами распая. Для улучшения свойств таких материалов используют твердые порошкообразные наполнители, что приводит к получению так называемых композиционных диффузионно-твердеющих припоев (КДТП).

Например, использование, галлий-содержащих, КДТП позволяет соединять не только металлические материалы, но и стекло, керамику, ситаллы, кварц, как между собой, так и с металлами. Материалы такого типа, полученные низкотемпературной обработкой, в зависимости от состава обладают высокими механическими свойствами и регулируемые коэффициентами термического расширения, устойчивы к вибрационным нагрузкам, могут использоваться в широком температурном диапазоне и имеют низкую токсичность.

Таким образом целями данной работы стали: получение образцов КДТП, содержащих галлий, и исследование их микротвердости.

Были получены образцы КДТП смешиванием эвтектического сплава Ga-In-Sn, медно-оловянного порошка (1:1) и различных наполнителей в виде твердого металлического порошка с последующей выдержкой при температуре 150°C в течение суток.

ПОЛУЧЕНИЕ ОКСИДНЫХ ПЛЕНОК С ВЫСОКОЙ КОНЦЕНТРАЦИЕЙ ЭРБИЯ

Корнилова Ю.Д., Хорошко Л.С.

Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, Минск, Беларусь
iridescentmask@gmail.com, L.khoroshko@bsuir.by

Золь-гель методом широко применяется для получения новых органо-неорганических гибридных материалов, новых видов стекол, керамик и т.д. В качестве легирующих добавок в различные ксерогели и композиты в настоящее время интерес представляют ионы эрбия Er^{3+} , благодаря переходу ${}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$

Секция 2

4f-электронов, соответствующему длине волны в области 1,53 мкм, находящейся в минимуме поглощения основанных на кварце оптоволоконных систем, а также ввиду того, что длина волны люминесценции эрбия практически не зависит от матрицы-носителя и температуры.

Для получения оксидного покрытия с высокой концентрацией эрбия синтезировали золи оксида эрбия на основе нитрата эрбия с добавлением целлюлозы для увеличения вязкости раствора. Синтез золя оксида эрбия проводился на основе методики, описанной в [1]. На первом этапе приготавливали смесь этанола и моноэтилового эфира этиленгликоля в отношении 1:7, в которую вводили этилцеллюлозу и некоторое количество азотной кислоты. Концентрация этилцеллюлозы составила 2 %, что обеспечило требуемую однородность получаемого раствора. Приготовленный таким образом раствор вязкий полупрозрачный желтоватый. Отдельно готовили 30 % раствор нитрата эрбия в этаноле. На заключительном этапе к раствору нитрата эрбия добавляли раствор целлюлозы в различных количествах для получения достаточной вязкости для формирования пленок на подложках. Пленки оксида эрбия формировали на подложках монокристаллического кремния (КЭФ 4,5) размерами 1x2 см. Растворы наносили методом центрифугирования и окунания, после формирования одного слоя оксида эрбия проводили сушку на воздухе при температуре 100 °С. Отжиг образцов проводили при температуре 600 °С.

По данным полученных на растровом электронном микроскопе изображений, при нанесении пленок окунанием формируется более однородное покрытие большей толщины и плотности, толщина полученных пленок составляет 100-150 нм.

Согласно данным энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии, содержание углерода в полученных пленках составляет 10—15%, за вычетом предположительно связанного с углеродом кислорода, можно говорить о том, что в готовой пленке соблюдается атомарное соотношение $Eg:O=2:3$. Рентгенофазовый анализ подтверждает формирование фазы оксида эрбия.

При исследовании люминесценции наблюдается характерный эрбиевый пик с максимумом 1,53 мкм. Также зарегистрирована относительно широкая полоса фотолюминесценции с максимумом 1,17 мкм, связанная с межзонной рекомбинацией в кремниевых подложках.

Таким образом, золь-гель методом получены пленки оксида эрбия на кремнии, содержащие фазу оксида эрбия и значительное количество окисленного углерода. Покрытия демонстрируют люминесценцию эрбия с максимумом 1,53 мкм и являются перспективными для применения в микро-и оптоэлектронике.

1. W. Chengyun, G. Liwen, Z. Guiwen . *Thin Solid Films*, 2002, **13**, 179 – 182.

ПОВЫШЕНИЕ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ НАНОЧАСТИЦ ОКСИДА МЕДИ

Саломатина А.И.

Донской государственный технический университет, Ростов-на-Дону, Россия
salomatina-a97@mail.ru

Одним из развивающихся направлений нанотехнологий в области разработки практичных покрытий наружных поверхностей, которые характеризуются как «умные» защитные материалы, является создание материалов для катализа. Перспективным для использования представляется материал, который имеет относительно низкую стоимость по сравнению с уже существующими аналогами и доступность, например, CuO (II) [1]. Однако, по сравнению с уже получившим коммерческое применение диоксидом титана, CuO имеет ряд недостатков основными, из которых являются низкая фотокаталитическая активность. Актуальным является модификация поверхности оксида меди (II) благородными металлами, что в свою очередь может привести к усилению фотокаталитической активности данного материала [2]. Наночастицы CuO , полученные прокаливанием $Cu_4[SO_4](OH)_6$ [3, 4], диспергировали в изопропанол, обрабатывали раствором $SnCl_2$, после чего осадок отделяли. Далее, порошок диспергировали в спиртовом растворе нитрата серебра, осадок центрифугировали, многократно промывая изопропанолом. Полученный продукт исследовали методами рентгенофазового анализа (ARL'Xtra) и атомно-силовой микроскопии (AFM Phywe, полуконтактный метод).

Согласно данным АСМ наночастицы CuO/Ag представляют собой частицы плоской формы толщиной от 13 до 20 нм, а рентгенофазовый анализ показал, что в ходе синтеза на поверхности оксида меди (II) стабилизируются фазы серебра и диоксида олова.

Оценку фотокаталитических свойств выполняли изучением выцветания красителя метилового оранжевого под действием света. В качестве источника излучения использовали искусственный свет.

С помощью спектрофотометрического анализа выявили, что при воздействии светом на раствор с «модифицированным» оксидом меди в течение 120 минут наблюдается обесцвечивание красителя на 97 %, в то время как раствор с добавлением чистого оксида обесцвечивается всего на 68 %.

Секция 2

В ходе данной работы модифицирована поверхность CuO наночастицами серебра и диоксида олова, получен композит состава CuO/SnO₂/Ag. Разработанный материал может найти применение не только как фотокатализатор для очистки воды и воздуха от органических загрязнений, но и при создании лакокрасочных материалов и самоочищающихся поверхностей, в том числе для медицинских целей.

1. Liu, X., Li, Z., Zhao, C., Zhao, W., Yang, J., Wang, Y., & Li, F. (2014). *Facile synthesis of core-shell CuO/Ag nanowires with enhanced photocatalytic and enhancement in photocurrent*. Journal of colloid and interface science, **419**, 9-16.
2. Yang, J., Li, Z., Zhao, W., Zhao, C., Wang, Y., & Liu, X. (2014). *Controllable synthesis of Ag-CuO composite nanosheets with enhanced photocatalytic property*. Materials Letters, **120**, 16-19.
3. А.А.Новикова, Н.А. Петросова Синтез фотокаталитически активных наночастиц оксида меди (II) методом соосаждения/А.А. Новикова, Н.А. Петросова. *Динамика технических систем* – 2016. 91-93.
4. А. А. Novikova, , D. Y Moiseeva, E. V Karyukov, A. A. Kalinichenko. (2016). *Facile preparation photocatalytically active CuO plate-like nanoparticles from brochantite*. Materials Letters, **167**, 165-169.

ПРИМЕНЕНИЕ УПРАВЛЯЕМОГО ГИДРОЛИЗА В СИНТЕЗЕ ГИБРИДНОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ ОКСИДА ГРАФЕНА

Стаценко Т.Г.

*Донской государственный технический университет, Ростов-на-Дону, Россия
TatianaStatsenko@yandex.ru*

Высокоперспективным является создание композиционных материалов на основе оксида графена [1] и оксидов переходных металлов для создания материалов функционального назначения. Исключительной особенностью новых композиционных материалов является то, что они имеют нанометровые параметры элементов, хотя бы в одном из направлений размер частиц достигает не более 100 нм. Образование нанокмпозиционного материала «оксид графена - оксид меди (II)» возможно благодаря катион-π взаимодействию между π-электронами графена и катионами меди, а так же за счет формирования связей между кислородосодержащими группами графена и катионами меди.

В настоящей работе впервые получены нанокмпозиции, в которых на поверхности оксида графена иммобилизованы наночастицы оксида меди. Проведены исследования фазового состава, морфологии, спектров оптического поглощения синтезированных частиц современными физико-химическими методами – рентгенофазовым анализом, атомно-силовой микроскопией, уф-видимой спектроскопией. Комплексное исследование материала методами РФА и АСМ подтвердило наличие фаз CuO в образцах ГО/CuO. Анализ морфологии частиц показал, что полученный оксид графена имеет форму помпона, размер частиц достигает до 200 нм в длину и высотой до 10 нм. В результате гидролиза оксид меди развернул помпоны, и частицы приобрели овальную форму. Размер частиц достигает до 500 нм в диаметре и до 15 нм в высоту. Исследование спектров оптического поглощения показали активную фотокаталитическую работу гибридного материала, максимальная эффективность была достигнута на 90 минуте и составила 85%.

Материалы на основе графена используются в большом спектре научно-исследовательских разработок и его по праву можно назвать материалом будущего. Одна из ключевых областей в применении передовых методов в производстве материалов на основе графена, это сочетание структурных функций в встроеной электронике с экологической безопасностью. Так как данный материал обладает фотокаталитической активностью, он может найти свое применение в процессах очистки сточных вод промышленных предприятий, использующих в производственных циклах органические красители. Прочные и легкие композиты, так же позволят построить новые автомобили, самолеты и другую продукцию, которая будет использовать меньше материала и энергии, и будет способствовать к созданию экологически чистого и более совершенного мира [2].

1. С.П. Губин, С.В. Ткачев *Графен и родственные наноформы углерода*, 2012, 104.
2. K. M. Thomas, *The release of nitrogen oxides during char combustion*, 1997, **76**, 457-473.

EQUILIBRIUM SORPTION OF HEAVY METALS ONTO THE COMPOSITE SORBENT BASED ON TIN(IV)

Ikanina E.V.

*Ural Federal University Named after the First President of Russia B.N. Yeltsin, Ekaterinburg, Russia
Ikael@yandex.ru*

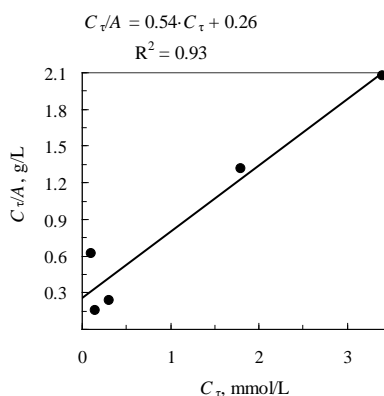
Heavy metals are dangerous pollutants of the hydrosphere. Sorption is one of the most promising directions for protecting the hydrosphere. Modification of carbon matrices by micro- and nanodispersed multivalent metal

Секция 2

hydroxides is a promising direction for synthesis of effective sorption materials. The author developed a technology for synthesis of a composite sorbent based on a cation exchanger and a polyvalent metal hydroxide. Theoretical and experimental sorption data are now needed. It will be possible to optimize the conditions for sorption of heavy metals onto the composite sorbent.

The aim of the present study was investigating the equilibrium sorption onto the composite sorbent based on a cation exchanger and tin(IV) hydroxide and mathematical modeling the equilibrium sorption data.

The study was performed on the example of copper(II). The mass ratio of the solid and liquid phases was 1:400. The process was carried out at pH 5 and 297 ± 0.1 K in the certain volume of the stirred solution with known initial composition. Mixing the test solution was performed by a propeller upper-drive stirrer at 150–200 rpm. Langmuir, Freundlich and Temkin adsorption isotherms were used in mathematical modeling of sorption data. The equilibrium sorption data most accurately fitted the Langmuir equation according to the value of the correlation coefficient R^2 which was equal to 0.93. The Langmuir constants k_L and A_∞ were determined by the graphical method. The maximum adsorption capacity A_∞ is 1.85 mmol/g. The adsorption equilibrium constant k_L is 2.08 L/mmol.



The graphical solution of the Langmuir adsorption equation

The specific surface area of the composite sorbent S_{ssa} (m^2/g) is approximately $610 m^2/g$. This value was computed using the following formula:

$$S_{ssa} = A_\infty \cdot N_A \cdot S_0,$$

where S_0 is the area occupied by one molecule (ion) of copper (m^2), N_A is the Avogadro number.

Therefore, the research results showed that the equilibrium sorption data most accurately fit the Langmuir equation. The values of the Langmuir constants A_∞ , k_L and the specific surface area S_{ssa} are 1.85 mmol/g, 2.08 L/mmol and $610 m^2/g$, respectively.

This research was supported by the scholarship of the President of the Russian Federation for young scientists and graduate students performing prospective research and development in modernization priority areas of the Russian economy, SP-622.2015.1 (2015-2017).

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НАНОЧАСТИЦ $YFeO_3-CaZrO_3$ СО СТРУКТУРОЙ «ЯДРО-ОБОЛОЧКА»

Копейченко Е.И.¹, Бережная М.В.¹, Миттова В.О.², Миттова И.Я.¹

¹Воронежский государственный университет, г. Воронеж, Россия

²Воронежский государственный медицинский университет им. Н. Н. Бурденко, г. Воронеж, Россия
korejchenko00@mail.ru

В последнее время пристальное внимание привлекают материалы, обладающие свойствами мультиферроиков. Они сочетают в себе различные типы «ферро» упорядочения: ферромагнитное, сегнетоэлектрическое, сегнетоэластичность. Один из типов мультиферроиков – гетерогенные магнетоэлектрики, сочетающие в себе два материала, обладающие ферромагнитными и сегнетоэлектрическими свойствами, соответственно. Перспективным методом создания подобных магнетоэлектриков представляется золь-гель синтез, который позволяет получать наночастицы со структурой «ядро-оболочка» и отличается высокой технологичностью и нетребовательностью к оборудованию.

Наночастицы системы $YFeO_3-CaZrO_3$ со структурой «ядро-оболочка» представляют собой потенциальный материал со свойствами мультиферроика. В качестве метода синтеза выбран золь-гель метод, который дает возможность обеспечить высокую гомогенность формируемых образцов, более

Секция 2

низкую по сравнению с другими методами температуру синтеза, малый размер частиц и узкое распределение по размерам. Использовался метод последовательного осаждения: реагенты, содержащие ионы Ca^{2+} , ZrO^{+2} , Y^{3+} , Fe^{3+} , растворялись в 400 мл изопропилового спирта, раствор перемешивался механической мешалкой до образования золя, который затем осаждался карбонатом натрия до состояния геля. Осадок высушивался и отжигался при температуре 1000 °С в течение 120 минут.

Фазовый состав синтезированных образцов исследовался методом рентгенофазового анализа (РФА, ДРОН-3). Размер и структура частиц определялись методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ, Carl Zeiss LIBRA 120).

Согласно данным РФА, образец состоит из YFeO_3 (7 пиков) и CaZrO_3 (9 пиков), а также присутствует примесь оксида циркония (1 пик). Присутствие примеси может быть вызвано недостаточностью температурного режима отжига, но увеличение температуры и длительности отжига приводит к возрастанию размеров частиц.

По результатам просвечивающей электронной микроскопии установлено, что синтезированный нанопорошок представляет собой набор агломерированных кристаллитов, размер которых от 110 до 146 нм. Часть отдельных наночастиц имеет структуру «ядро-оболочка», с размерами ядра и внешнего слоя – 80-90 нм и 20-123 нм, соответственно.

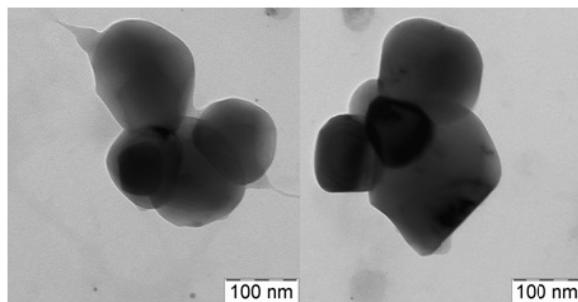


Рис.1. ПЭМ-изображение нанопорошка $\text{YFeO}_3\text{-CaZrO}_3$ после термического отжига при температуре 1000 °С, 120 мин.

Проведенные исследования выполнены на приборе ЦКПНО ВГУ.

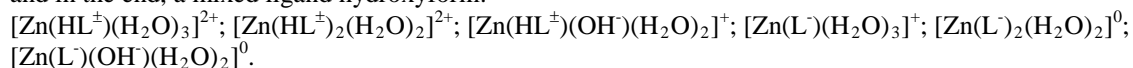
COMPLEX FORMATION OF ZINC WITH IZOLEJIN IN WATER AND PHYSIOLOGICAL SOLUTIONS

Boboev M.U., Suyarov K.J., Rahimova M.M., Bobiev G.M.
Tajik National University, Department of Chemistry, Dushanbe
bmu.251288@mail.ru

Currently, the pharmaceutical industry in the world creates a large number of drugs based on amino acids and their coordination compounds with various biometals, which are biologically active substances and participate in the processes of human, animal and plant life. Amino acids perform in the body an important role of the building material in the synthesis of specific tissue proteins, peptide hormones and enzymes, they are part of proteins, provide molecules with all the physical-chemical and structural, functional characteristics. Some of them are neurotransmitters or their precursors, serve as an endogenous NO source, reduce protein catabolism, enhance its synthesis, and metals are vital microelements. In connection with the foregoing, the coordination compounds of zinc with isoleucine also have great theoretical and practical significance.

To study the processes of complexation of zinc with a natural amino acid - isoleucine at a ratio of metal: ligand 1: 1 in aqueous and physiological solutions in the temperature range of 20-60°C, the pH-metric titration method was used. Based on the experimental data obtained, the function of Bjerrum formation was calculated, for which the equilibrium concentration of the ligand was calculated from experimental data.

Like all amino acids, isoleucine is in solution in three ionic forms: protonated (H_2L^+), zwitterionic (HL^\pm) and anionic (L^-). Previously, by the method of pH-metric titration under conditions identical to the formation of coordination compounds, protolytic properties of isoleucine were studied and the ionization constants were calculated. Experimental pH-metric data have shown that the process of complexing zinc with isoleucine proceeds over a wide pH range from strongly acidic to slightly alkaline. Only six coordination compounds are formed, the formation of complexes proceeds stepwise, first with a protonated ligand, then with an anionic form, and in the end, a mixed ligand hydroxyform:



Using the computer program "Excel" to iterate the experimental and theoretical functions of Bjerrum formation, the formation constants of the forming coordination compounds are calculated using the iteration method. The

theoretical function of formation is deduced taking into account the composition of complex forms formed above and their formation constant.

In addition, equations are derived for calculating the degrees of accumulation (mole fractions) of complex forms. The obtained results are used for constructing diagrams of the distribution of complexes, identifying areas of their dominance. The chemical models of the equilibria existing in the system studied are compiled.

The processes of complexing zinc with isoleucine have also been studied in physiological saline. It has been established that sodium chloride has no influence on the composition of the resulting coordination compounds, and the formation constants of complex forms of zinc with isoleucine depend on the ratio of components, temperature and pH of the medium. The values of the formation constants of the complexes in the physiological solution are less affected by the temperature and the ratio of the components than the same parameters in the aqueous solution. The obtained data on the composition, the constants of the formation of coordination compounds of zinc with isoleucine, will supplement the existing gap in the reference literature, and the system studied can serve as a chemical model for studying the equilibrium of complexation of "metals of life" with other natural amino acids.

ВОДНЫЕ ДИСПЕРСИИ ГЛИЦЕРИДОВ И КАРРАГИНАНА ДЛЯ ВВЕДЕНИЯ РАЗНОПОЛЯРНЫХ ВИТАМИНОВ В КОНДИТЕРСКИЕ ИЗДЕЛИЯ

Михаловский И.С., Матвейко Н.П.

*Белорусский государственный экономический университет (кафедра физикохимии материалов и
производственных технологий), Минск, Республика Беларусь
jozef_m@tut.by*

Устранение дефицита микронутриентов (витаминов и др.) в организме в настоящее время осуществляется путем изготовления обогащенных витаминами продуктов питания [1]. Основным подходом к использованию витаминных препаратов является предварительное смешивание сухих компонент (премикс). Однако распределение витаминов в гетерофазных пищевых системах в значительной степени зависит от полярности молекул. Полярные витамины, например группы В, очевидно находятся в водной фазе, гидрофобные, по видимому, локализованы в областях с низкой полярностью микроокружения (липидные структуры, липид-белковые комплексы и др.). Неравномерное межфазное распределение витаминов в сочетании с удельным соотношением фаз могут стать причинами проблем (передозировок и др.). В этой связи представляют значительный интерес дисперсные формы витаминных препаратов для обогащения пищевых продуктов.

В работе представлены результаты по созданию агрегативно и седиментационно устойчивых дисперсных систем из глицеридов ненасыщенной (олеиновой) жирной кислоты и полисахарида каррагинана для введения разнополярных витаминов (различных композиций ретинола, токоферола, тиамин и пиридоксина) в кондитерские изделия.

Дисперсии типа липид-полисахаридная фаза – водная среда получали методом ультразвуковой обработки молекулярных взвесей с использованием установки ИЛ100-6/1 «Ультразвуковая техника – ИНЛАБ» (РФ). Частота ультразвуковых колебаний составляла 22 кГц, мощность 700 Вт. В водный раствор каррагинана с использованием магнитной мешалки вводили глицериды олеиновой кислоты с ретинолом (А) и/или токоферолом (Е) в заданной концентрации и обрабатывали ультразвуком. Затем вводили водные растворы витаминов тиамин (В₁) и/или пиридоксина (В₆) в заданном количестве. Полученную дисперсную систему обрабатывали ультразвуком. Температура образцов в процессе ультразвуковой обработки не превышала 40 °С. Готовые витаминные препараты хранили в темноте при комнатной температуре 18-20 °С.

Пространственно-временную динамику дисперсной фазы витаминных субстанций исследовали по светорассеянию с помощью спектрофлуориметра СМ2203 «Солар» (РБ), работающего в режиме спектрофотометра. Анализировали зависимость оптической плотности образца дисперсии от времени его хранения (режим «Кинетика») на длине волны 730 нм (исследуемые соединения практически не поглощают излучение в области спектра выше 700 нм). Установлено, что дисперсная структура коллоида при температуре 20 °С сохраняется длительное время, более 7 суток, что свидетельствует о возможности создания новых витаминных дисперсных материалов.

Таким образом, комбинированное использование глицеридов ненасыщенной жирной кислоты и полисахарида позволяет получить устойчивые дисперсные системы для введения композиций разнополярных витаминов в конкретные пищевые продукты.

Л.Н. Штанюк, Г.А. Михеева, Т.Э. Некрасова, А.М. Коденцова // *Пищевая пром.*, 2014, **6**, 42-47.

АДСОРБЦИЯ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНОЙ ГИАЛУРОНОВОЙ КИСЛОТЫ НА КАРБОНАТГИДРОКСИАПАТИТЕ

Герк С.А., Голованова О.А.

Омский государственный университет им. Ф.М. Достоевского, Омск, Россия
gerksa_11@mail.ru

Остеоинтеграция имплантата с окружающей костной тканью при замещении дефектов кости является одной из актуальных проблем современной медицины. В среде организма имплантируемый материал взаимодействует с компонентами биологическими жидкостей, тканей (белки, полисахариды, клетки и т.д.). В связи с чем, при разработке биоматериалов, важно исследовать процессы, протекающие непосредственно на поверхности имплантата в среде *in vivo*.

Целью работы было изучение сорбции высокомолекулярной гиалуроновой кислоты на карбонатгидроксиапатите, синтезированном из прототипа синовиальной жидкости человека. Гиалуроновая кислота является основным структурообразующим гликозаминогликаном, который концентрирует вокруг себя воду, компоненты межклеточного вещества и даже клетки в единую систему [1].

Объекты исследования: адсорбент - карбонатсодержащий гидроксиапатит (КГА), адсорбтив - раствор ВГК с концентрацией 0,025 – 0,25 масс. % (натриевая соль высокомолекулярной гиалуроновой кислоты). К навеске КГА приливали раствор ВГК, корректировали pH до $7,40 \pm 0,05$ и встряхивали 30 минут. Время контакта – 48 ч при 298 К. По истечении заданного периода твердую фазу отфильтровывали. В фильтрате спектрофотометрическим методом определяли остаточную концентрацию ВГК ($\lambda = 530 \pm 2$ нм; толщина кюветы 10 мм, спектрофотометр ПЭ-5400УФ) [2].

На полученной изотерме адсорбции $\Gamma = f(C_{\text{равн.}})$ (рис. 1) можно выделить два участка. В пределах начального участка изотермы (участок Генри) при концентрациях ВГК не более 0,105 масс. %, наблюдается количественная сорбция. Далее экспоненциальный участок – замедление адсорбции Γ и при содержаниях в растворе ВГК более 0,200 масс. % наступает насыщение.

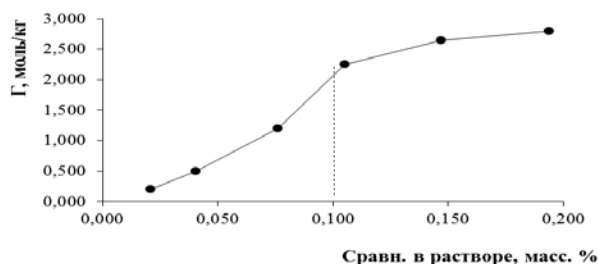


Рис. 1. Изотерма адсорбции ВГК на КГА.

Таблица 1. Уравнения адсорбции ВГК на КГА

Модель	Уравнение	R ²
Лэнгмюра	$\Gamma = 5,263 \cdot \frac{2,160 \cdot C}{1 + 2,160 \cdot C}$	0,364
Фрейндлиха	$\Gamma = 28,92 \cdot C^{0,794}$	0,970

Проведена обработка экспериментальных данных с позиции теорий Ленгмюра и Фрейндлиха (табл. 1). Установлено, что адсорбция ВГК при pH = 7,4 имеет хорошую корреляцию в линейных координатах модели Фрейндлиха. Согласно данной теории адсорбция полисахарида не ограничивается мономолекулярного слоя, а активные центры ВГК служат зародышами для последующей кристаллизации КГА.

Исследование поддержано грантами РФФИ (проекты № 16-33-00535 мол_а, № 15-29-04839).

1. Н.Н. Сигаева, С.В. Колесов, П.В. Назаров, Р.Р. Вильданова. *Вестник Башкир. гос. ун-та*, 2012, **17**, **3**, 1220-1241.
2. М.В. Сидорова. *Дисс. ... канд. фарм. наук*, Нижний Новгород, 2015, 166.

РЕЗОРБИРУЕМЫЕ КАЛЬЦИЙФОСФАТНЫЕ КОМПОЗИТЫ, СОДЕРЖАЩИЕ ЖЕЛАТИН ДЛЯ КОСТНОЙ РЕГЕНЕРАЦИИ

Герк С.А., Голованова О.А., Одажиу В.Н.

Омский государственный университет им. Ф.М. Достоевского, Омск, Россия
gerksa_11@mail.ru

В настоящее время при восстановлении костных дефектов первостепенное значение имеет регенеративной медицины, базирующийся на использовании биорезорбируемых материалов, способных инициировать регенерацию костной ткани и замещаться вновь образованной. Перспективными для этих целей являются композиты высокодисперсных форм гидроксиапатита, белков коллагена или желатина.

Секция 2

Однако, до сих пор не найдено оптимального сочетания между способом получения данных композитных материалов и их свойствами.

В работе приводятся результаты исследования состава, морфологии и резорбционных свойств композитов, полученных из прототипа синовиальной жидкости (синовии) человека при варьировании концентрации желатина в модельном растворе.

Синтез композитов, проведен из раствора, соответствующего по электролитному составу, pH ($\text{pH}=7,40\pm 0,05$) и ионной силе синовии человека. Пересыщение по ионам Ca^{2+} и HPO_4^{2-} составляло пятьдесят [1]. Раствор, содержащий анионы и желатин (высокомолекулярный, 5-10 г/л) проливали к раствору с катионами Ca^{2+} и Mg^{2+} со скоростью 5 мл/мин, корректировали pH до 7,4. По истечению 7 суток отфильтровывали осадки, декантировали и высушивали. Состав и морфологию композитов исследовали с применением РФА, ИК-спектроскопии, термического анализ, оптической и сканирующей электронной микроскопии, метода БЭТ.

Установлено, что композиты, синтезированные из сред и желатином (<7 г/л) представлены плохоокристаллизованным карбонатгидроксиапатитом (КГА) и биополимером, а из растворов содержащих >7 г/л желатина, включают 10 % масс. витлокита (Card 70-2064) и состоят из кристаллитов КГА меньшего размера. Возможно, из-за высокой вязкости затруднены диффузионные процессы, и как следствие, замедляются процессы роста частиц и перекристаллизации метастабильной фазы фосфата кальция в ГА.

Выявлено, что биоматериалы, полученные при малых концентрациях белка в растворе (<7 г/л) по кристаллохимическим параметрам близки к нестехиометрическим кальцийдефицитным КГА АБ-типа. Из растворов с большим содержанием желатина в структуре композитов можно отметить уширение элементарной ячейки вдоль оси *a*, что характерно для КГА А-типа [2]. Для двухфазных осадков, полученных в среде с 7 г/л желатина и более характерна наибольшая аморфность, вследствие чего отдельные частицы располагаются близко друг к другу и образуются непрозрачные сферические агрегаты. С увеличением концентрации желатина в растворе уменьшается термическая стабильность композитов. Образцы, осаждение которых происходило из растворов с содержанием желатина ≥ 7 г/л, обладают хорошей резорбируемостью в слабых кислых средах (ацетатном буферном растворе) и могут быть использованы для создания композитных материалов, способных активировать остеогенез при замещении костных дефектов.

Исследование поддержано грантами РФФИ (проекты № 16-33-00535 мол_а, № 15-29-04839).

1. О.А. Голованова, С.А. Лемешева, Р.Р. Измайлов. Пат. 2496150. Российская Федерация. МПК G09B 23/28 (2006.01). Заяв. 16.04.2012. Опубл. 20.10.2013.
2. С.М. Баринев *Успехи химии*, 2010, 1, С. 15-32.

НАНОСТРУКТУРИРОВАНИЕ МОЛЕКУЛЯРНО ИМПРИНТИРОВАННЫХ СОРБЕНТОВ ДЛЯ СЕЛЕКТИВНОЙ СОРБЦИИ ХОЛЕСТЕРИНА

Осипенко А.А.^{1,2}, Полякова И.В.¹, Боровикова Л.Н.¹, Писарев О.А.^{1,2}

¹Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук,
199004, Санкт-Петербург, В.О., Большой проспект, 31

²Санкт-Петербургский государственный политехнический университет Петра Великого,
кафедра медицинской физики 195251, Санкт-Петербург, ул. Политехническая, д. 29
e-mail: chrom79@yandex.ru.

Синтез сорбентов для селективной сорбции холестерина является актуальной задачей в области создания гемосорбентов для лечения гиперхолестеринемии. Современным подходом является молекулярный импринтинг в поверхностном слое гранульных сорбентов, использование которого за счет узкого распределения и доступности импринт-сайтов в ограниченном сорбирующем слое, позволяет значительно улучшить равновесные и кинетические характеристики сорбции.

В докладе проведен анализ процессов гранулярной микроэмульсионной сополимеризации 2-гидроксиэтилметакрилата (ГЭМА) и диметакрилата этиленгликоля (ДМЭГ) на поверхности стабилизированных поливинилпирролидоном (ПВП) наночастиц красного аморфного Se и при введении в полимеризационную смесь различных концентраций холестерина в качестве темплатных молекул. В результате синтезированы гибридные органо-неорганические молекулярно импринтированные сорбенты (МИСы). Синтез протекал в сложной эмульсии Пикеринга «масло/вода/масло», в которой инициация золь-гель перехода с формированием гранул ГЭМА-ДМЭГ@Se/ПВП осуществлялась в масляной фазе сомономеров, распределенной в водной среде, а размер гранул сорбента определялся размером водных капель, распределенных в масляной среде бутанола. Стабилизация фаз осуществлялась избытком наночастиц Se/ПВП.

Секция 2

Установлено, что в МИСах формировались дополнительные поры – импринт-сайты с жесткой конформацией, в которых водородные связи играли ключевую роль при селективной сорбции холестерина. Изучение равновесия сорбции холестерина на синтезированных сорбентах показало, что с увеличением количества вводимых темплатов возрастает специфичное сродство МИПов к холестерину, при этом распределение сорбата осуществлялось преимущественно в импринт-сайтах.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 15-03-07968.

РАЗРАБОТКА ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ ДЛЯ ДОСТАВКИ АЦЕТИЛ ГЕКСАПЕПТИДА-3

Саутина Н.В., Мифтахова Э.М., Головешкина Д.Ю., Романова К.А., Галяметдинов Ю.Г.
Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия
n.sautina@mail.ru

Широкое распространение в качестве основы для систем доставки лекарственных и биологически активных веществ получили самоорганизующиеся структуры поверхностно-активных веществ (ПАВ), такие как микроэмульсии и лиотропные жидкие кристаллы (ЛЖК). Они способны улучшать проницаемость биологических мембран, а ламеллярная фаза ЛЖК имеет преимущество в трансдермальной доставке из-за большого сходства с межклеточной липидной мембраной и значительно меньшей вязкости по сравнению с другими жидкокристаллическими фазами.

Целью данной работы являлось получение и исследование системы вода/пропиленгликоль/лецитин/вазелиновое масло для направленной доставки ацетил гексапептида-3, являющегося аналогом бутулотоксина. Получена фазовая диаграмма, определены температурные границы существования ламеллярной жидкокристаллической фазы.

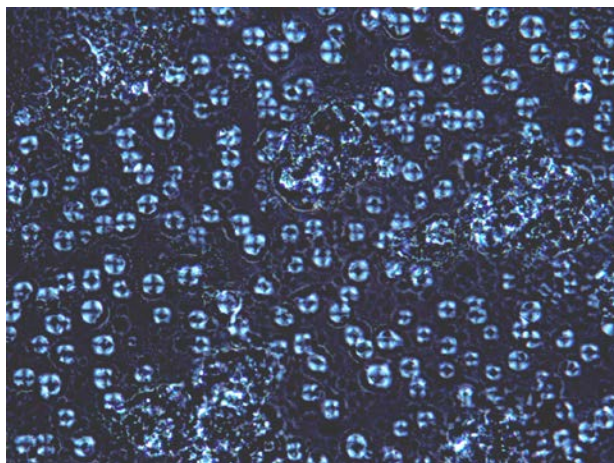


Рис.1. Микрофотография системы вода/пропиленгликоль/лецитин/вазелиновое масло

Исследовано высвобождение ацетил гексапептида-3 через модель кожи. Показано пролонгированное действие транспортной системы на основе жидких кристаллов. Методом абсорбционной спектроскопии определена концентрация пептида, необходимая для ведения в фармацевтические композиции.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 16-33-00247 мол_а.

ГИДРИРОВАНИЕ СТЕАРИНОВОЙ КИСЛОТЫ, КАК МЕТОД ПРОИЗВОДСТВА СТЕРИЛОВОГО СПИРТА

Симанова А.Ю., Степачёва А.А.
Тверской государственный технический университет, Тверь, Россия
simanova-96@mail.ru

Жирные спирты являются алифатическими углеводородами, которые в конечном положении содержат гидроксильную группу. Они используются в фармацевтической промышленности, косметологии, а так же, как основа для производства моющих средств и ПАВ [1].

В промышленности жирные спирты, в основном, получают путём окисления алифатических алканов, полученных из нефтяного сырья. Однако, наиболее современным методом получения высших спиртов является гидрирование жирных кислот и их производных, используя активные катализаторы

Секция 2

на основе металлов платиновой группы: платина, палладий, родий и рутений [2]. Различают газофазное, суспензионное и проточное гидрирование [3].

В данной работе был изучен процесс жидкофазного гидрирования стеариновой кислоты в присутствии неполярного растворителя толуола для получения высших спиртов. Для проведения реакции использовались палладий, платина и рутений, нанесенные на различные подложки (сверхсшитый полистирол, оксид алюминия, активированный уголь). Процесс проводился при следующих условиях: давление водорода 30 атм, температура 150 °С, концентрация стеариновой кислоты 0.3 моль/л. Анализ жидкой фазы был выполнен с помощью хроматографа GC-2010 и масс-спектрометра GCMS-QP2010S (SHIMADZU, Япония). В качестве параметров эффективности использования катализаторов были выбраны селективность по стеариловому спирту и конверсия стеариновой кислоты. Анализ показал, что результат процесса зависел от используемого катализатора. Так, например, при использовании 5% Pt/и 5% Ru/MN 100 продуктами гидрирования были углеводород и альдегид, а образование спирта не происходило. Наиболее селективными к образованию стеарилового спирта оказались катализаторы 1%Pd/MN270, 1%Pd/C, 1%Ru/MN100 и 5%/Pt/MN500. Максимальная конверсия стеариновой кислоты (100%), как и максимальный выход спирта (99%) наблюдались при использовании 1%Pd/MN270.

1. Российский рынок олеохимии. – М.: ID-Marketing. – 2012. – 62 с.
2. S.M. Mudge Fatty alcohols // Royal Society of Chemistry. Cambridge. UK. – 2008
3. T. Turek // Catalitical Reviews. 1994. **36**. 645–683.

АГРЕГАЦИОННОЕ ПОВЕДЕНИЕ И СОЛЮБИЛИЗАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ГИДРОКСИЛСОДЕРЖАЩИХ МОНО- И ДИКАТИОННЫХ ПАВ

Кушназарова Р.А.¹, Миргородская А.Б.¹, Лукашенко С.С.¹, Прокопьева Т.М.², Зубарева Т.М.², Михайлов В.А.², Захарова Л.Я.¹

¹ *Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН, Казань, Россия*

² *Институт физико-органической химии и углекислотной химии им. Л.М. Литвиненко, Донецк
riwana1994@mail.ru*

Поверхностно-активные вещества (ПАВ), содержащие функциональные группы, способные к образованию водородных связей, как правило, характеризуются более низкими значениями критической концентрации мицеллообразования (ККМ) и высокой солюбилизационной емкостью, что значительно повышает потенциал их практического использования.

В настоящей работе комплексом физико-химических методов получены количественные данные, характеризующие агрегационное поведение и солюбилизационную емкость дикаатионных гексадецильных ПАВ с цетильным гидрофобным радикалом, содержащих гидроксильный радикал либо в головной группе, либо в спейсерном фрагменте. Свойства этих соединений сопоставлены со свойствами мономерного аналога - цетилгидроксиэтиламмоний бромида (ЦГАБ) и дикаатионного ПАВ, не содержащего гидроксила - 1,6-гексалиден-бис-(цетилдиметиламмония) дибромида - 16-6-16. В качестве солюбилизаторов использованы полиароматические соединения – природные и синтетические красители (Оранжевый OT, Судан, куркумин) и известные поллютанты (нафталин, антрацен, пирен). Показано, что гидроксилсодержащие дикаатионные ПАВ имеют высокую солюбилизационную емкость и превышают действие ЦГАБ и нефункционализованного дикаатионного аналога. Амфифилы с ОН-заместителями в головной группе, более эффективны, чем соединения, функционализированные в спейсерном фрагменте. Это может объяснено различной доступностью гидроксильных групп исследуемых ПАВ при их участии в водородном связывании.

ПРЕОБРАЗОВАНИЯ В ПРОЦЕССЕ НАГРЕВАНИЯ НАНОЧАСТИЦ ЦЕОЛИТ-МАГНЕТИТА, НАСЫЩЕННЫХ ЭТИЛЕНГЛИКОЛЕМ

Бочарникова Ю.И., Боева Н.М.

*Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии
Российской академии наук (ИГЕМ РАН), Москва, Россия
j.sharova@mail.ru*

Цеолиты - минералы, относящиеся к алюмосиликатам подкласса каркасных силикатов. Трехмерный каркас цеолита объединяет вершины тетраэдрических групп AlO_4 и SiO_4 и формирует полости и каналы величиной от 2 до 15 Å. На поверхности этих полостей и каналов образуется отрицательный заряд,

Секция 2

скомпенсированный обменными катионами и легко дегидратируемыми молекулами воды [1]. Катионы подвижны и легко принимают участие в ионном обмене. Структурная формула, полученная экспериментальным путем для одной кристаллографической ячейки:

$M_{x/n}[Al_xSi_yO_{2(x+y)}] \times pH_2O$, где: M - (Na, K, Li) и/или (Ca, Mg, Ba, Sr), n – заряд катиона, $y/x = 1 - 6$, $p/x = 1 - 4$ [2].

Такие особенности строения цеолитов, как наличие каналов и полостей в своей структуре и высокая емкость катионного обмена, определяют каталитические и адсорбционные свойства этих минералов. В свою очередь, повышенная термическая устойчивость (до 400 °С) расширяет границы применения этого минерала и делает возможным производство термоустойчивых наноконпозиционных материалов на основе цеолитов.

Были исследованы на приборе синхронного термического анализа STA 449 F1 Jupiter (Netzsch, Германия) образцы цеолитов (клиноптилолит месторождений Холинское и Тедзами) предварительно модифицированных нитритом и нитратом железа (образцы ГеоХИ РАН), а также насыщенных парами этиленгликоля (ЭГ). Условия съемки - 10°/мин в атмосфере воздуха или аргона.

Таблица 1. Потери массы в % по данным термического анализа образцов цеолитов, модифицированных Fe^{2+} и Fe^{3+}

Месторождения и № образцов	Холинское 1			Холинское 2			Тедзами 3			Тедзами 4		
	100-200	200-400	400-1000	100-200	200-400	400-1000	100-200	200-400	400-1000	100-200	200-400	400-1000
Интервал T, °С												
Условия съемки												
воздух	5,50	2,30	2,20	6,80	2,90	5,40	6,10	2,40	2,80	6,20	3,50	6,50
аргон	4,20	2,30	2,60	5,30	2,80	5,30	4,60	2,40	2,90	4,60	3,40	6,40
ЭГ воздух	8,40	3,60	4,40	11,00	4,80	5,50	9,30	3,70	4,70	9,80	6,00	7,90

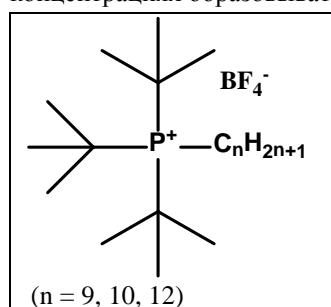
Как следует из таблицы 1 и из [3] потери массы в интервале температур до 200 °С отвечают удалению адсорбированной на поверхности цеолита воды. В температурном интервале от 200 до 400 °С ДСК кривые полностью отвечают реакции окисления магнетита. При нагревании образцов, предварительно насыщенных этиленгликолем, интенсивные потери массы начинаются после 500 °С и сопровождаются выделением тепла в ходе реакции окисления ЭГ, высвобожденного из структуры цеолита.

1. A. A. Ahribesh. Diss. Univerzitet u Beogradu-Tehnološko-metalurški fakultet, 2016
2. L. Lian, X. Cao, Y. Wu, D. Sun, D. Lou. Appl. Surf. Sci. 2014, **289**, 245-251.
3. V. Javanbakht, S. M. Ghoreishi, N. Habibi, M. Javanbakht, Powder Technology, 2016, **302**, 372-383.

АГРЕГАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА АМФИФИЛЬНЫХ ФОСФОНИЕВЫХ СОЛЕЙ В РАСТВОРАХ ДМФА-ВОДА

Васильева Э.А., Гайнанова Г.А., Ермолаев В.В., Архипова Д.А., Милуков В.А., Захарова Л.Я
 Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова Казанского научного центра Российской академии наук, Казань, Россия
vasileva@elmira@mail.ru

Четвертичные фосфониевые соли являются новым поколением эффективных и низкотоксичных антисептиков. Эти соединения интенсивно изучаются как антибактериальные вещества благодаря ряду преимуществ, таких как необильное пенообразование, высокая солубилизационная способность, стабильность в широком диапазоне pH. Стерически загруженные головные группы фосфониевых солей оказывают сильное влияние на физико-химические свойства этих ПАВ, а благодаря наличию углеводородной цепи эти соединения могут адсорбироваться на границе раздела фаз и в определенных концентрациях образовывать агрегаты различных типов.



В данной работе методом тензиометрии и кондуктометрии изучены агрегационные свойства гомологической серии тритретбутилфосфоний тетрафторборатов, содержащих алкильные радикалы различной длины: от нонильного до додецильного фрагмента. Так как данные соединения плохо растворимы в воде, в качестве растворителя использована смесь ДМФА-вода (30%). Постепенное снижение поверхностного натяжения с увеличением концентрации амфифила свидетельствует о том, что данные соединения адсорбируются на границе раздела фаз. Однако из-за ограниченной растворимости для высших гомологов (n=10, 12) не удалось зафиксировать критическую концентрацию мицеллообразования (ККМ).

Для амфифила с нонильным радикалом значение ККМ составило 10 мМ. Значения ККМ для гомологов с децильным и додецильным радикалом, определенные методом кондуктометрии, составили 4 мМ и 0,6 мМ соответственно. Таким образом, наблюдается классическая закономерность: с увеличением длины

Секция 2

углеводородного радикала поверхностная активность увеличивается, а значения ККМ сдвигаются в сторону более низких концентраций ПАВ. Было показано, что для амфифила с нонильным радикалом наблюдается снижение рН от 8 до 4.5 с увеличением концентрации ПАВ. Снижение рН, вероятно, происходит из-за частичной диссоциации молекул воды в сольватных оболочках агрегатов ПАВ с высвобождением протона. Методом динамического рассеяния света было показано, что гидродинамический диаметр агрегатов для амфифила с нонильным радикалом в области ККМ составляет 5 нм, что соответствует образованию сферических мицелл.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 16-03-01011 а).

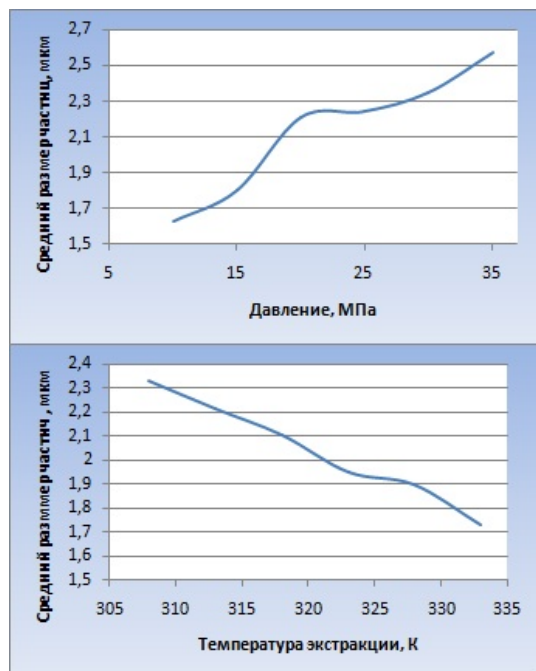
ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ СОСТОЯНИЯ НА РАЗМЕР ЧАСТИЦ ЛИДОКАИНА, ДИСПЕРГИРОВАННЫХ МЕТОДОМ RESS

Махов О.В., Абдулова Л.Р., Каримов Т.М., Казанцева Н.С., Хафизов М.И., Кузнецова И.В., Гильмутдинов И.И., Гильмутдинов И.М., Сабирзянов А.Н.

Казанский национальный исследовательский технологический университет, г. Казань.

fast-95@mail.ru

Одной из важнейших задач фармацевтической индустрии на сегодняшний день является максимальное повышение эффективности лекарственных веществ и снижение до минимума их возможного негативного воздействия на организм человека. Скорость и степень, с которыми активный лекарственный ингредиент препарата поглощается можно увеличить с помощью микронизации частиц методом RESS (быстрое расширение сверхкритических растворов), тем самым сокращая дозу фармацевтического вещества и уменьшая негативное действие из-за побочных эффектов. Препараты, микронизированные с помощью данной технологии, отличаются уникальными свойствами и преимуществами, которые открывают новые перспективные подходы к терапии самых различных заболеваний. Целью данной работы является установление зависимости среднего размера частиц лидокаина от температуры ($T=308-333\text{K}$) и давления (10-35 МПа). Данные результатов экспериментов диспергирования представлены на графиках:



На графиках видно, что в серии экспериментов №1 на изотерме 313 К, с увеличением давления в системе от 10 МПа до 35 МПа прослеживается тенденция к росту частиц, в серии экспериментов №2 на изобаре 20 МПа, с увеличением температуры экстракции от 308 К до 333 К размеры частиц и их агрегации уменьшаются, т.е.

повышается дисперсность порошков. В рамках метода RESS применительно к лидокаину была продемонстрирована возможность управления размерами, дисперсностью путем вариации режимных параметров процесса быстрого расширения СК раствора, которая может оказывать неоднозначное влияние.

РАЗРАБОТКА НОВЫХ НАНОРАЗМЕРНЫХ СИСТЕМ ДОСТАВКИ НА ОСНОВЕ ЛИПИДОВ И ПРОСТРАНСТВЕННО ЗАТРУДНЕННЫХ ФЕНОЛОВ

Габидуллина А.И.¹, Бурилова Е.А.¹, Паширова Т.Н.¹, Тагашева Р.Г.², Бухаров С.В.², Захарова Л.Я.¹

¹*Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова*

Казанского научного центра Российской академии наук, Казань, Россия

²*Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия*

burilovajen07@mail.ru

В настоящее время антиоксиданты природного и синтетического происхождения нашли широкое применение в пищевой, химической промышленности и в медицине. Одними из синтетических аналогов антиоксидантов являются пространственно затрудненные фенолы, обладающие низкой токсичностью, противовирусной активностью, противовоспалительным действием и т.д. Однако их использование в

Секция 2

медицине ограничено, вследствие низкой биодоступности и быстрой деградации в условиях *in vivo*. Известно, что наноносители, состоящие из липидов и/или фосфолипидов (липосомы, липидные наночастицы, наноэмульсии) являются одними из наиболее перспективных систем доставки биологически-активных веществ благодаря их биосовместимости и биоразлагаемости, а также хорошей проникающей способностью в клетки. Создание новых наноразмерных системы доставки на основе липидов и синтетических антиоксидантов позволит решить проблему их низкой биодоступности и повысить терапевтическую эффективность лекарственных препаратов. В связи с этим, были синтезированы новые производные пространственно затрудненные фенолы: [N-(3',5'-ди-трет-бутил-4'-гидроксифенил)амидопропил-N,N-диметиламин]бензил бромид (ГФАБ 1) и [N-(3',5'-ди-трет-бутил-4'-гидроксифенил)амидоэтил-N,N-диметиламин]бензилбромид (ГФАБ 2). Структура впервые полученных соединений ГФАБ 1 и ГФАБ 2 была доказана методами ¹H и ¹³C ЯМР спектроскопии; состав подтвержден данными масс-спектрометрии и элементного анализа. Комплексом физико-химических методов исследован процесс самоассоциации ГФАБ 1 и определены его агрегационные и солубилизационные характеристики: критическая концентрация ассоциации (20 мМ, метод тензиометрии), (3 мМ метод спектрофотометрии и флуоресценции). Методом динамического рассеяния света определен размер (диаметр) ассоциатов ГФАБ 1 (100 нм). Установлено, что использование мицеллярного раствора неионного ПАВ (Твин 80) позволяет увеличить растворимость ГФАБ 2 в водных растворах, не вызывая его деградации. Методом гидратации липидной пленки с использованием техники экструзии получены липидные формулировки на основе L- α -фосфатидилхолина, модифицированные ГФАБ 1 и ГФАБ 2. Размер полученных наночастиц равен 80 нм. Дзета-потенциал наносистем составляет -4 ± 0.5 мВ и $+8 \pm 0.5$ мВ при модификации наночастиц ГФАБ 1 и ГФАБ 2, соответственно. Поверхностный потенциал положительно заряженных наночастиц возрастал с увеличением концентрации ГФАБ 2 в системе от +8 мВ до +60 мВ.

Работа выполнена при финансовой поддержке Программы 9 ОХНМ РАН «Медицинская химия: молекулярный дизайн физиологически активных соединений и лекарственных препаратов».

ИССЛЕДОВАНИЕ РАСТВОРИМОСТИ НАФТАЛИНА В СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ ФЛОИДНЫХ СРЕДАХ

Ахметзянов Т.Р.¹, Хайрутдинов В.Ф.^{1,2}, Габитов Ф.Р.¹, Гумеров Ф.М.¹

¹Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия

²ООО «ИВЦ «ИНЖЕХИМ», Казань, Россия

ahmetzyanov1992@bk.ru

Для моделирования, оптимизации и масштабирования процессов глубокой переработки углеводородного сырья с использованием СКФ сред, требуются надежные данные фазового поведения интересующих смесей под высоким давлением, в частности растворимости низколетучих жидких и твердых компонентов в плотной СКФ среде. В то же время требуется высокая степень точности данных для оптимизации процессов, в которых, среди прочего, часто приходится найти разумный компромисс между глубиной переработки и энергоэффективностью. Фазовое поведение данных систем очень трудно предсказать, поскольку реальные системы часто очень сложные в том смысле, из-за многокомпонентности углеводородного сырья, которые значительно различаются по размеру, форме, структуре и полярности молекул, что приводит к возникновению большого разнообразия фазового поведения в сочетании с критическими явлениями. Эти факты указывают на потребность надежных данных по фазовому равновесию систем «СКФ среда - компоненты углеводородного сырья».

В данной работе в качестве компонента нефти выбран углеводород нафталин. Нафталин относится к ароматическим углеводородам. Содержание ароматических углеводородов в нефти изменяется от 10-15 до 30 % (масс.). Эти углеводороды составляют основу тяжелых нефтяных остатков. С этим связан выбор нафталина в качестве объекта исследований в данной работе.

Для исследования растворимости нафталина в СКФ средах создана экспериментальная установка реализующий динамический метод измерения растворимости компонентов СКФ средах. Для апробации установки проведены пробные эксперименты по исследованию растворимости нафталина в СКФ CO₂. Было получена хорошая сходимости данных полученных в данной работе с литературными данными.

Проведены исследования растворимости нафталина в СКФ пропан - бутановой смеси, содержащей 75% пропана и 25% бутана, в диапазоне давлений 5 ÷ 15 МПа и в интервале температур 403 ÷ 423 К. Проведен анализ влияния на растворимость термодинамических параметров процесса.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ и Правительства Республики Татарстан в рамках научного проекта № 17-48-160883.

АЛФАВИТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

А

Абдулова Л.Р.	201	Бельская Л.В.	28,46
Абилова А.З.	80	Берегова Д.А.	123
Абрамова М.М.	128	Бережная М.В.	173,185,193
Абрамович А.И.	18	Березин Д.Б.	97
Абросимова О.С.	129	Березин М.Б.	25
Авдин В.В.	104,113	Беспалова Г.Н.	104,107
Агаева З.Р.	83	Бидерман Х.	102
Агафонов А.В.	113,138,141,142, 143,146,151	Бичан Н.Г.	123
Агафонов М.А.	87	Бобров А.В.	100
Агеева Т.А.	104,154,157	Богачев Н.А.	11,110
Адамова Л.В.	160	Богдан Т.В.	12,42
Адекенов С.М.	56	Боголицын К.Г.	99
Аетов А.У.	103	Боева Н.М.	199
Айтанова З.Е.	186	Бойцов Д.Е.	149
Акопова О.Б.	133	Бойцова Т.А.	99
Александрова Н.А.	94	Большаков О.И.	104
Алексеев Е.А.	134	Боровикова Л.Н.	181,197
Алексеев Е.С.	12,42	Бочарникова Ю.И.	199
Алексеева О.М.	4	Брагина Н.А.	156
Альпер Г.А.	38	Бричков А.С.	177
Амирханова А.К.	171,172	Бровко О.С.	99
Андрианов Н.Т.	184	Бугерко Л.Н.	176
Анисина С.В.	86	Будина Д.В.	30
Анохин А.С.	184	Будков Ю.А.	21
Антина Е.В.	25,90	Буланова А.В.	113
Антина Л.А.	97,100	Бумбина Н.В.	133
Антипова М.Л.	16,37	Бурилова Е.А.	201
Антонов Д.С.	153	Буркеев М.Ж.	168
Антонова О.С.	131	Бурмистров В.А.	166
Арнт О.В.	171,172	Бутина Ю.В.	153
Архипова Д.А.	200	Бутман М.Ф.	108,109
Асадов З.Г.	80	Бухаров С.В.	201
Асадов М.М.	60	Бухнер Р.	10
Асадов С.М.	55	Быкова М.А.	125
Ахапкина Т.Е.	87	Бычкова А.Н.	135
Ахмедова Г.А.	80	В	
Ахмедова С.М.	158	Валеева Ф.Г.	171
Ахметзянов Т.Р.	202	Валидов Ш.З.	5
Аюпов Р.Х.	5	Вальчук Н.А.	99
Б		Василец Е.П.	172
Багиров Т.О.	59,158,161	Васильева Э.А.	200
Багирова С.Р.	161	Вашурин А.С.	91
Баделин В.Г.	36	Веденева Л.Н.	71
Баранов А.П.	107	Ведерников А.И.	94
Баранчиков А.Е.	188	Венедиктов А.А.	132
Баринов С.М.	131	Вершинина И.А.	125
Баскакова С.С.	42	Веселова В.О.	140
Баско А.В.	97,100,102	Виноградов В.В.	7
Белецкая И. П.	96	Виноградова О.И.	6
Беликов Д.В.	108	Висурханова Я.А.	164,165
Белов К.В.	22	Власов И.С.	112
Белова А.	43	Волков И.А.	112
Белова Н.В.	16,34	Волкова А.В.	135
Белоголова А.М.	66	Волкова М.А.	16,34
Белоусова Е.Е.	81	Волкова Т.В.	45
Белых Л.Б.	176	Волкова Т.Г.	40,44
		Волошин А.Э.	42

Воробьев А.С.	56	Гурина Д.Л.	16,37,38
Воронин А.П.	122,152	Гусева Г.Б.	90
Ворончихина Л.И.	76	Гусейнов Г.М.	173
Воропай А.А.	85	Гущина А.С.	40,117
Воротынцев И.В.	24	Д	
Вохмянин Д.С.	182	Давлатшоева Дж.А.	79
Г		Давыдова Г.А.	131
Габдрахманов Д.Р.	118,170,171	Данилова Е.А.	153,155
Габидуллина А.И.	201	Дементьев А.Д.	162
Габитов Ф.Р.	202	Демидов В.Н.	70,71,168
Гайнанова Г.А.	200	Джабаров Э.Э.	83
Гайтко О.М.	140	Дивицкая Д.А.	112
Галашев А.Е.	56	Дмитренко М.Е.	169
Галимзянов Б.Н.	10,18	Дмитриева О.А.	10
Галиуллина Л.Ф.	23	Догодкин С.А.	47
Галкин В.И.	61	Доманина Е.Н.	151
Галяметдинов Ю.Г.	198	Дрозд К.В.	114,147,149
Гамов Г.А.	93	Дружинина А.В.	72
Гарипов М.Р.	23	Дружинина Л.В.	173
Гасанов А.А.	161	Дунаев А.М.	33,116
Гасанова Х.Т.	161	Дуров В.А.	4,38
Гатина Э.Н.	136	Е	
Гвоздовская К.Л.	176	Евдокимов С.В.	132
Герасимова Т.В.	138,141,142	Евстифеева В.Н.	160
Герк С.А.	196	Егоркина В.С.	36
Гильмутдинов И.И.	201	Егоров В.В.	78
Гильмутдинов И.М.	201	Егорышева А.В.	140
Гиричева Н.И.	13,20,33,35,36	Елисеева А.С.	127
Глазкова М.Е.	154	Емельянова В.С.	85
Глушенкова Е.В.	49,130	Еняшин А.Н.	52
Голованова О.А.	86,196	Ерзунов К.А.	108
Головашова Е.С.	127	Ермолаев В.В.	200
Головешкина Д.Ю.	198	Ефимов П.В.	52
Головушкин Б.А.	134	Ефимов С.В.	27
Голубев В.А.	37,38	Ж	
Голубцов М.С.	57	Жакина А.Х.	171,172
Голубчиков О.А.	91,125	Жарникова Н.В.	133
Гончаренко А.А.	126,138	Жарский И.М.	88
Гордейчук А.С.	14	Жданова К.А.	156
Горнухина О.В.	125	Жижич Ю.П.	49
Горобцов Ф.Ю.	139,144	Жилин М.А.	15
Городецкий Р.С.	188	Жуматаева А.Р.	56
Горчакова Е.А.	60	Журавлев О.Е.	76
Горшкова Н.М.	124	З	
Горячева В.А.	164	Завалишин М.Н.	93
Градова М.А.	156	Зайков Ю.П.	76,77
Граждан К.В.	40,117	Зайнуллин О.Б.	31
Гребенев В.В.	31	Зайцев В.В.	24
Гречихина А.М.	31	Закирова Л.Ю.	159
Григорова О. К.	96	Закирьянов Д.О.	67
Гринвальд И.И.	24	Зарембо Д.В.	81
Гришин И.С.	15	Зарипова Ю.Ф.	133
Гришина Е.П.	50,146	Захарова Г.С.	178,188
Громов С.П.	94	Захарова Л.Я.	118,170,171, 199,200,201
Громова Г.А.	156	Згадзай Ю.О.	27
Грушевская А.И.	24	Зинченко А.В.	71
Губарева В.Е.	140	Зотова Е.М.	50
Гужова С.В.	159	Зубарева Т.М.	199
Гумеров Ф.М.	103,202		
Гурин М.В.	132		

И

Иванов С.Н.	13
Иванова В.М.	139
Иванова Н.М.	164,165
Иванова О.С.	188
Иванова Ю.Б.	48
Ивахнов А.Д.	99
Игнатова А.В.	13
Измайлов Р.Р.	98,129
Ильин А.А.	135
Ильичева А.А.	140
Ильясова А.Н.	102

К

Кабиров Д.Н.	123
Казанцева Н.С.	201
Кайгородова Е.Ю.	92
Калагаев И.Ю.	24
Каликин Н.Н.	21
Калинина Е.Г.	174
Калмыков П.А.	41
Камкина С.В.	39
Капралова И.Н.	162
Капустин Р.В.	24
Каранский В.В.	158
Каранский Вит.В.	158
Карасев Н.С.	108,109
Каргин И.Д.	18
Каримов Т.М.	201
Касач А.А.	88
Касенов Б.К.	56
Касенова Ш.Б.	56
Катнов В.Е.	189
Кашкай А.М.	84
Квятковская Л.В.	79
Келбалиев К.И.	55
Кильдюшова С.С.	14
Киппер А.И.	181
Кириллов В.С.	26,106,111
Киселёв А.Н.	96,154
Киселёва А.В.	52
Климова Е.А.	154
Клочков В.В.	23,27
Клюев М.В.	41
Кобзарь Е.О.	86
Кожевникова Н.С.	52
Козик В.В.	177
Козинец Т.А.	179
Козленко А.С.	73
Козленко В.С.	19
Козлова Н.В.	162
Койфман О.И.	104,116,154
Колесников А.Л.	21
Колобова Е.А.	182
Комиссарова О.А.	73
Коморников В.А.	31
Коновалов А.А.	140
Копейченко Е.И.	193
Корзун Е.Л.	63,68
Корнилова Ю.Д.	190
Косенко Н.Ф.	110

Котельникова Н.Е.	70,168
Котенёв А.С.	74
Кочергин Б.А.	126,150
Кочкина Н.Е.	108
Кравченко К.Н.	53,54
Краев А.С.	141,143
Краснов А.В.	33
Кривошапкин П.В.	100,105,137,142
Кривошапкина Е.Ф.	137,142
Критская А.Ю.	25
Критский И.Л.	150
Кропотов С.Ю.	138
Круглякова А.А.	87
Крутько Н.П.	179
Кручин С.О.	97
Крушева М.А.	64
Крылов Е.Н.	14,33
Ксенофонтов А.А.	90
Куанышбеков Е.Е.	56
Кувичкина Т.Н.	30
Кувшинов Г.В.	93
Кувшинова Е.М.	125
Кувшинова С.А.	124
Кудайберген Г.К.	168,171,172
Кудаярова Т.В.	155
Кудин Л.С.	116
Кудрякова Н.О.	50,146
Кузнецов Н.Т.	112,139,144,145
Кузнецова И.В.	201
Кузьменко П.М.	64
Кузьмина Е.Н.	136
Кузьмина И.А.	16,34
Кузьмина К.И.	16,34
Кузьминова А.И.	169
Кулев В.А.	127
Куликова А.А.	32
Куликова О.М.	129
Кумеев Р.С.	38,150
Кумеева Т.Ю.	108
Курамшин А.И.	61
Куранова Н.Н.	40,117
Курбанзаде Т.С.	60
Курбанова Л.Г.	84
Курбатова М.С.	35,36
Курило И.И.	88
Курицына А.А.	36
Кустов А.В.	97
Кустова Т.П.	19,87
Кутжанова А.Ж.	183
Кушназарова Р.А.	199

Л

Лабутин А.Н.	134
Лазовский Д.А.	95
Лапшин М.А.	135
Лапыкина Е.А.	13
Ларин А.Н.	104
Лач Е.А.	94
Лебедев М.Д.	138
Лебедев С.О.	41
Лебедева Т.Н.	97,100

Леонидов Н.Б.	115	Мокрушин А.С.	112,144
Лефедова О.В.	43	Мокшин А.В.	10,17,18
Липатова И.М.	166	Мокшина Н.Я.	74
Липин А.Г.	32	Молчанова Н.Г.	174
Лобанов А.А.	85	Молчанова Н.Г.	76
Лобанов А.В.	156	Морозов Р.С.	104
Лобова Н.А.	94	Морохина А.К.	104
Лосев Н.В.	166	Москвин Д.О.	38
Лукашенко С.С.	118,170,171,199	Моталов В.Б.	109,116
Лукьянов Б.С.	47,73	Мукушева Г.К.	56
Лукьянова М.Б.	47,73	Мурадлы А.А.	60
Лыга Р.И.	187	Мурашкина А. В.	96
Лысенок А.А.	44	Мусаева С.М.	158
Любимова Т.В.	48	Муханов Е.Л.	47
Лясникова М.С.	42	Мялкин И.В.	63,68
М		Н	
Магдалинова Н.А.	41	Нагорнов Р.С.	26,106,111
Мадкоур Ш.	102	Насирова Б.Д.	59
Мадуар С.Р.	6	Нигматуллина А.И.	162
Мазанов С.В.	103	Никитин Д.И.	102
Малай В.И.	47,73	Никитина Л.В.	178
Малова А.А.	146	Нуранеева Е.Н.	90
Мальцева Н.А.	187	О	
Мальцева О.В.	95	Овчинников Н.Л.	108,109
Мамардашвили Г.М.	92,95	Одажиу В.Н.	196
Мамардашвили Н.Ж.	48	Одинцова Е.Г.	16,37
Мамедов У.А.	83	Ожогин И.В.	47,73
Мамедова Г.А.	69	Окаев Е.Б.	78
Манин А.Н.	114,147,148,149	Опанасенко О.Н.	179
Маноменова В.Л.	42	Осипенко А.А.	197
Марков Е.А.	29	Осипова Г.В.	49,157
Маров А.С.	49	П	
Мартаков И.С.	100,142	Павлова А.А.	162
Марфин Ю.С.	100	Падня П.Л.	156
Масимов Э.А.	59,65,158,161	Паламарчук И.А.	99
Масленникова О.М.	29	Паленкова В.В.	149
Масленникова Т.П.	105,136	Панкова М.Г.	74
Маслова С.В.	33	Панькина Д.А.	132
Матвейко Н.П.	195	Панюшкин В.Т.	81
Матвейчук Ю.В.	78	Пахомова О.А.	74
Махов О.В.	201	Пахомова Т.Б.	71
Медведь А.О.	81	Паширова Т.Н.	201
Межевой И.Н.	39	Пенькова А.В.	169
Милюков В.А.	200	Пенькова О.И.	140
Миляева И.А.	185	Першин П.С.	76
Миненков Ю.В.	116	Петренко В.Е.	16,37
Миргородская А.Б.	199	Петров А.А.	44
Миттова В.О.	173,185,193	Петров О.А.	49
Миттова И.Я.	173,185,193	Петухов А.Н.	24
Митусова К.А.	181	Петухова Т.В.	57
Мифтахова Э.М.	198	Печникова Н.Л.	116,157
Михаилиди А.М.	70,168	Пикалова Е.Ю.	174
Михайлина Н.А.	140	Писарев О.А.	181,197
Михайлов В.И.	100,105,137,142	Плескунов П.Л.	102
Михайлов В.А.	181,199	Плотникова А.В.	61
Михаловский И.С.	195	Плотникова А.О.	48
Михальчук В.М.	187	Плужникова А.Д.	166
Михеева О.Г.	27	Погонин А.Е.	16
Мозгова В.А.	123	Подзорова Л.И.	140
Моисеева К.Е.	128	Пойманова Е.Ю.	81

Поленов Ю.В.	186	Скачков В.М.	112,190
Полякова И.В.	197	Скитневская А.Д.	66
Попов И.С.	52	Скорб Е.В.	8
Потрекеева О.С.	156	Скрипкин М.Ю.	11,110
Почивалов К.В.	97	Скрипов Н.И.	176
Прокопьева Т.М.	199	Сливка А.В.	27
Промзелева М.А.	121	Смирнова А.И.	20,29,133
Пророкова Н.П.	108	Смирнова Е.А.	126
Прошин А.Н.	119	Смирнова Н.Н.	63,68
Прудько В.В.	59,158,161	Соболева Е.А.	164,165
Прусова С.М.	135	Соболева И.А.	45
Пугачев А.Д.	73	Солдатова К.М.	20
Пушихина О.С.	11	Соловьёв С.Н.	60,64
Р		Соловьева И.Н.	87
Рагимов Р.А.	80	Соломонов А.В.	126,150
Рагузина Ю.С.	163	Соцкий В.В.	38
Радченко С.Л.	88	Сошников Д.Ю.	66
Радченко Я.А.	116	Спирин И.А.	24
Разговоров П.Б.	26,106,111	Сталюгин В.В.	137
Ракипов И.Т.	44	Стаценко Т.Г.	192
Рахимова М.М.	79	Степанова А.А.	127
Рахматуллин И.З.	23	Степачёва А.А.	198
Решетилов А.Н.	30	Степович М.А.	29
Рогаткина Е.В.	131	Стеренчук Т.П.	176
Рогачева А.О.	177	Стойков И.И.	156
Родичева Ю.А.	166	Стрельник А.Д.	23
Романова К.А.	198	Стрельникова С.С.	184
Ромахин Н.А.	189	Строганова Ю.И.	26,106,111
Руднев П.О.	140	Субботин А.А.	110
Руднева Е.Б.	42	Суздальцев А.В.	56,76,77
Румянцев Е.В.	100,126,135,138,150	Супрунович Д.А.	143
Ручьева О.А.	24	Суров А.О.	115,122,152
С		Суровая В.Э.	175,176,181
Сабирзянов А.Н.	201	Суровой Э.П.	175
Савичева А.Д.	110,151	Сухаржевский С.М.	71
Сагинтаева Ж.И.	56	Сырбу С. А.	96
Садаев А.А.	68	Т	
Садаева А.А.	54	Тагашева Р.Г.	201
Садовская И.Н.	49	Тажбаев Е.М.	168
Сайфутдинова М.В.	187	Такей Е.	180
Салимова Т.А.	84	Таусарова Б.Р.	180,186
Саломатина А.И.	191	Ташмухамедов Ф.Р.	183
Самаркина Д.А.	118	Терехова И.В.	119,150,151
Саматов О.М.	174	Тимаков И.С.	31
Сарф Е.А.	28,46	Титов В.А.	102
Саутина Н.В.	198	Титова А.В.	181
Сафонов В.М.	63,68	Тихомирова Т.В.	153
Сафронов А.П.	160	Тихонов А.И.	29
Севастьянов В.Г.	112,139,144,145	Ткачев Н.К.	67
Селезнева И.И.	131	Товстуха К.В.	168
Селютин А.А.	118	Тойкка М.А.	54,62,64
Семейкин А.С.	48,125	Тойкка Ю.Н.	118
Сергеев Д.Н.	116	Толмачев М.В.	11
Сергеева Ю.А.	29	Томашевский И.А.	86
Сибирев А.Л.	29	Торлопов М.А.	100,142
Силукоков О.И.	119	Трегубова Ю.Б.	62
Симанова А.Ю.	198	Трофимова М.А.	68
Симоненко Е.П.	112,139,144,145	Трофимчук Е.С.	131
Симоненко Н.П.	112,139,144,145	Трунова В.В.	113
Ситникова К.И.	74	Тюляева Е.Ю.	123

Тюнина В.В.	33	Шонхалз А.	102
Тюнина Е.Ю.	36,39	Штырлин Ю.Г.	23
Тюрин Д.В.	128	Шукуров А.Л.	102
У		Щеглова Н.В.	57,72
Угаров В. С.	96	Щепин Д.В.	47
Удоратин А.К.	148	Э	
Усачев К.С.	5	Эшова Г.Б.	79
Усачева Т.Р.	123	Ю	
Усманов Р.А.	103	Юдина Н.С.	75
Усольцева Н.В.	20,29,38,133	Юдичева Ю.А.	132
Ф		Юсупов М.М.	5
Фадеева И.В.	131	Я	
Фаттахова З.А.	178	Ягубов А.И.	83,84
Федоров М.С.	13	Яковец Н.В.	179
Федосеева Е.Н.	163	Яковлев Р.Ю.	115
Федосов В.А.	178	Ямановская И.А.	113,146
Федотова М.В.	10	Япрынцев А.Д.	188
Филатов А.А.	76		
Филатова Н.В.	110	Adrian Brânzanic	22
Фомин А.С.	131	Agayeva. Z.R.	58
Х		Aliev O.M.	58
Ха Тхи Хонг Иен	142	Asadov M.M.	58
Хайрутдинов В.Ф.	202	Avramenko N.V.	71
Хафизов М.И.	201	Baranauskaite V.E.	27
Хлопотова Е.А.	74	Barykina D.V.	21
Хоанг Ань	43	Bobiev G.M.	194
Ходов И.А.	22,47	Boboev M.U.	194
Хорошко Л.С.	190	Bogachev N.A.	11
Хохлова А.Ю.	93	Burkeev M.Zh.	166
Христофоров А.И.	164	Chikanova E.S.	82
Христофорова И.А.	164	Dmitrenko M.E.	169
Хусаинов И.Ш.	5	Ermakov S.S.	169
Хусаинов Р.И.	159	Gabrielyan L.S.	51
Хуснутдинов Р.М.	17	Golovanova O.A.	82
Ч		Golovchenko, K.K.	82
Чебрякова А.И.	45	Hasanova U.A.	58
Черниченко Н. М.	96	Ikanina E.V.	192
Чеснокова Н.А.	40,117	Ivanova N.I.	71
Чибиряев А.М.	5	Jabarov E.E.	58
Чибунова Е.С.	150	Korobov M.V.	71
Числов М.В.	119	Kudaibergen G.K.	166
Чичерин К.А.	40	Kudrev A.G.	27
Чуев Г.Н.	7	Kuzminova A.I.	169
Чухчин Д.Г.	99	Kuznetsov M.V.	119
Ш		Kuznetsov M.V.	120
Шабанова К.И.	174	Levina E.O.	21
Шапошников Г.П.	153	Loginova E.S.	83
Шарнин В.А.	16,34,93	Makarova A.A.	11
Шаталов К.И.	60	Mkhitaryan A.S.	51
Шахбазлы Н.И.	60	Naseri Sh.	58
Шахбазова Г.М.	65	Nikol'skiy V.M.	83
Шебьяковская Е.И.	189	Parfenova A.M.	71
Шевырев Н.А.	112,190	Penkov N.V.	21
Шемет Ю.Н.	179	Penkova A.V.	169
Шестаков Г.А.	186	Pestova O.N.	27
Шилов А.Н.	102	Radu Silaghi-Dumitrescu	22
Шипалова М.В.	100	Rahimova M.M.	194
Шипко М.Н.	29	Rebrikova A.T.	71
Ширинов Н.З.	161	Rodionova N.N.	21
Шмидт Ф.К.	176	Roizard D.	169

Senyavin V.M.	71	Tolstoy P.M.	8
Skripkin M. Yu.	11	Tovstukha K.V.	166
Suyarov K.J.	194	Ulf Ryde	22
Tarasov S.A.	21	Vener M.V.	21
Tazhbaev E.M.	166	Yagubov A.I.	58
Thomas Maeder	112		

СОДЕРЖАНИЕ

ПЛЕНАРНЫЕ ДОКЛАДЫ	4-9
СЕКЦИОННЫЕ ДОКЛАДЫ	
Секция 1. <i>Физико-химические методы исследования жидкофазных растворов</i>	10-89
Секция 2. <i>Супрамолекулярная химия и наноматериалы</i>	90-202
АЛФАВИТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ	203-209

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

(Тезисы докладов)

Подготовлено к изданию в информационно-издательском отделе ИХР РАН

ISBN 978-5-905364-08-2

Подписано в печать 05.10.2017 г. Формат 60x84 1/8.
Печать плоская. Печ. л. 26,25. Усл. печ. л. 24,41. Уч.-изд. л. 26,6.
Заказ № 13575. Тираж 70 экз.

Лицензия ЛР № 049975 от 29.06.1999.

Отпечатано в АО «Ивановский издательский дом»
153000, г. Иваново, ул. Степанова, 5
Тел.: 8(4932) 30-14-11, 30-32-37
e-mail: 30-14-11@rambler.ru

ISBN 978-5-905364-08-2



9 785905 364082

