Міністерство освіти і науки України

Харківський національний університет
імені В. Н. Каразіна

VIII Всеукраїнська наукова конференція студентів та аспірантів "Хімічні Каразінські читання - 2016" (ХКЧ'16)

Тези доповідей

18–20 квітня 2016 року

Харків
2016

VIII Всеукраїнська наукова конференція студентів та аспірантів "Хімічні Каразінські читання – 2016" (ХКЧ'16), 18–20 квітня 2016 року: тези доповідей.– Х.: ХНУ імені В. Н. Каразіна, 2016.–212 с.

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

Тези доповідей подаються в авторській редакції.

НАУКОВИЙ КОМІТЕТ КОНФЕРЕНЦІЇ

Калугін О. М.	Голова комітету, декан хімічного факультету, к.х.н., професор
Дорошенко А. О.	заступник декана з наукової роботи, завідувач каф. органічної хімії, д.х.н., професор
Мчедлов-Петросян М. О.	зав. каф. фізичної хімії, д.х.н., професор
В'юник І. М.	зав. каф. неорганічної хімії, д.х.н., професор
Юрченко О. І.	зав. каф. хімічної метрології, д.х.н., професор
Холін Ю. В.	зав. каф. хімічного матеріалознавства, д.х.н., професор
Чебанов В. А.	зав. каф. прикладної хімії, д.х.н., професор

ОРГАНІЗАЦІЙНИЙ КОМІТЕТ КОНФЕРЕНЦІЇ

Калугін О. М.	Голова комітету, декан хімічного факультету, к.х.н., професор
Дорошенко А. О.	заступник декана з наукової роботи, д.х.н., професор
Леонова Н. О.	старший викладач кафедри хімічної метрології, к.х.н.
Ніколаєвський Д. В.	голова НТ факультету, студент 4 курсу
Степанюк Д. С.	голова НТ кафедри неорганічної хімії, студентка 4 курсу

ПРОГРАМА КОНФЕРЕНЦІЇ

18 квітня

Реєстрація та поселення учасників: .... 8^{00}–18^{00}
Екскурсія до Музею історії
Екскурсія до Ботанічного саду

19 квітня

Реєстрація та поселення учасників: .... 8^{00}–13^{00}
Екскурсія до Музею історії Харківського національного університету імені В. Н. Каразіна
Екскурсія до Музею археології Харківського національного університету імені В. Н. Каразіна
Урочисте відкриття конференції: .... 13^{30}–14^{00}
Робота в секціях: .... 14^{00}–19^{30}

Неорганічна хімія

Аналітична хімія

Органічна хімія

Фізична хімія

20 квітня

Піша екскурсія по місту
Робота в секціях .... 13^{30}–18^{00}
Урочисте закриття конференції .... 19^{30}–20^{00}

Неорганічна хімія

Аналітична хімія

Органічна хімія

Фізична хімія

НЕОРГАНІЧНА ХІМІЯ

THE EFFECT OF Zn And Mg PHTHALOCYANINES ON INSULIN AMYLOID AGGREGATION

Chernii S.[1,2], Kovalska V.[1,2], Losytskyy M.[1,2],
Ostapko J.[3], Gorski A.[3], Chernii V.[2], Yarmoluk S.[1]

[1] Institute of Molecular Biology and Genetics NASU, Kyiv, Ukraine
[2] V.I. Vernadskii Institute of General and Inorganic Chemistry NASU, Kyiv, Ukraine
[3] Institute of Physical Chemistry of the PAS, Warsaw, Poland

chernii.sv@gmail.com

Neurodegenerative diseases and amyloidoses are characterized by the accumulation of insoluble protein aggregates called amyloid fibrils in different tissues. Among the approaches suggested for the therapy of amyloid-related diseases, the supression of the amyloid fibrils formation or an increasing of the native state stability of the amyloidogenic proteins have been used. The planar cyclic tetrahedropyroles phalocyanines and porphyrines were described as the efficient inhibitors of fibril formation reaction [1]. Previously we discovered the high anti-fibrillogenic activity for the phthalocyanines bearing out of plane ligand - macrocyclic complexes of spatial structure [2].

Here we study the anti-fibrilogenic properties of the phthalocyanine complexes in dependence on the nature of the central metal ion. Zn and Mg phthalocyanines (Pc) were selected. The insulin have been used in this study as a model amyloidogenic protein. The aggregation of insulin was performed in the presence and absence of the phthalocyanine.

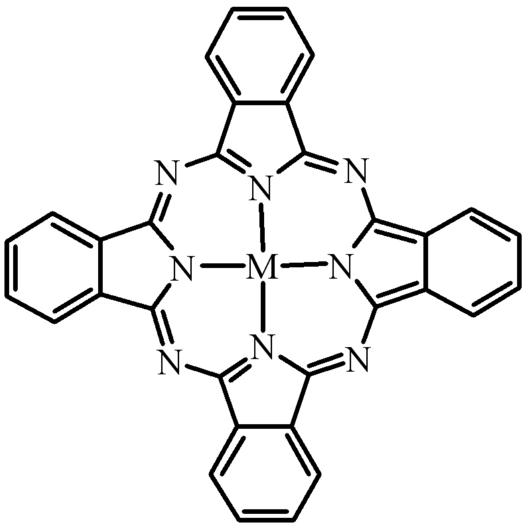


Fig.1 The structure of (Zn or Mg) phthalocyanine.

A fluorescent dye-based assay is used to study the kinetics of the aggregation reaction. The presence of PcMg in the reaction mixture results in the decreasing of the emission intensity of an amyloid-sensitive cyanine dye 7519 comparing to the free insulin sample (fig. 2). The result indicates a suppression of the insulin amyloid fibrils formation by PcMg. In contrast the PcZn has only slight effect on the kinetics of the reaction. At low concentrations (0.5-40 μM) PcZn even promotes insulin fibrils formation.

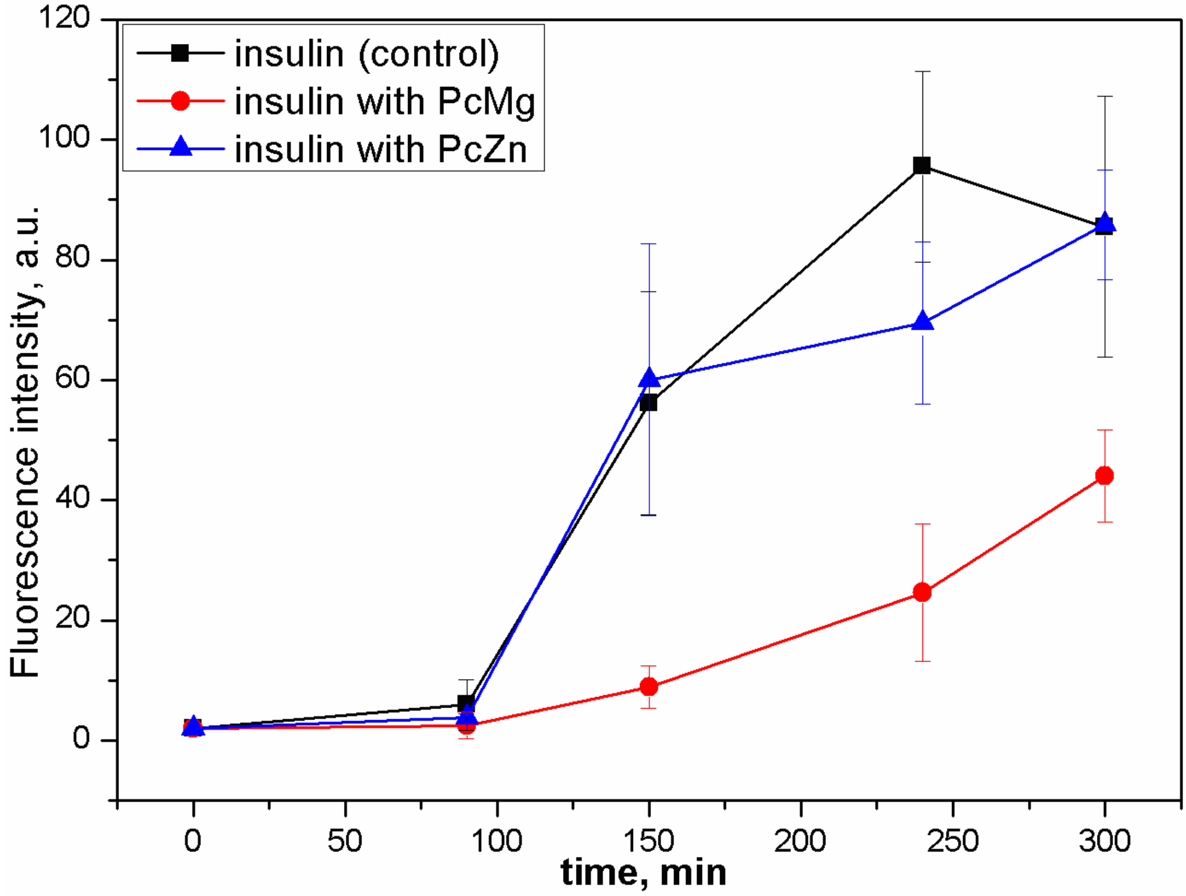


Fig. 2 Kinetic of insulin amyloid formation in the absence or in the presence of Zn and Mg phthalocyanines (concentration of native insulin was 340 μM, concentration of inhibitor was 100 μM).

Thus, we observe the significant difference in the influence of phthalocyanines complexes with the same structure but different central ions on the insulin aggregation. The result points that not only aromatic macrocyclic core, but also central metal atom could determine the binding of the metal complex to protein.

Here we suggest that different effect on the amyloid aggregation is explained by ability of Zn atom of phthalocyanine to coordinate to the His residues of protein, when in the case of Mg the hydratation prevents such coordination. This way Mg and Zn phthalocyanines could have different preferable sites for the binding to the insulin molecule and differently “hinder” to the protein self-assembling process.

This work was supported by the European Framework Programme for Research and Innovation Horizon 2020, Grant Agreement No: 645628 — METCOPH — H2020-MSCA-RISE-2014

[1] Porat Ya., Abramowitz A., Gazit Eh. *Chem Biol Drug Des*. **2006**, *67*, 27-37.
[2] Kovalska, V.B., Losytskyy, M.Y., Chernii, S.V., Chernii, V.Y., Tretyakova, I.M., Yarmoluk, S.M., Volkov, S.V. *Biopolymers and Cell.* **2013**, *29 (6),* 473-479.

ELECTROCHEMICAL INSERTION OF LITHIUM INTO Ti_3Sn

Kordan V. M.[1], Prokoplyuk O. I.[1], Pavlyuk V. V.[1], Zelinska O. Ya.[1], Serkiz R. Ya[2].

[1] Department of Inorganic Chemistry, Ivan Franko National University of Lviv
[2] Scientific-Technical and Educational Centre of Low Temperature Studies, Ivan Franko National University of Lviv

kordan50@gmail.com

Investigation and development of the electrode materials for lithium-ion batteries is a hot topic of modern science and technology. For potential application the electrode material must show a number of properties which depend on the nature and structure of components, and their behaviour in the environment of electrolyte at electric current.

During the systematic study of the ternary system Li–Ti–Sn [1] it was found that the binary compound Ti_3Sn forms a solid solution of substitution with the homogeneity rage of about 5 at. %. In the structure of the Ti_3Sn the atoms of Ti are partially substituted by Li. However, the structure contains the number of voids (Wyckoff position 6*g*) sufficient for lithium intercalation. Coordination polyhedron for Li atoms is then a trigonal antiprism $[LiTi_4Sn_2]$ (fig. 1).

The synthesis of the alloy $Ti_{75}Sn_{25}$ was carried out by arc melting of the pure components. After that the sample was sealed in silica ampoule, annealed at 400 °C for 2 month and finally quenched in cold water. The investigation of the alloy before and after electrochemical processes was carried out by X-ray powder diffraction and EDX. The analysis of the powder pattern (see Table) revealed that Ti_3Sn forms a solid solution of inclusion with lithium (lattice parameters increase). The studied sample contained two phases: Ti_3Sn (structure type Mg_3Cd, space group $P6_3/mmc$) as a main phase and trace amounts of α-Ti (structure type Mg, space group $P6_3/mmc$).

Table. Change of the lattice parameters of the anode material on the basis of Ti_3Sn

Lattice parameters of the anode material			
Before intercalation of Li		After intercalation of Li	
Ti_3Sn a = 5.9001(1) Å, c = 4.745(1) Å, V = 143.09(7) Å^3	α-Ti a = 2.949(1) Å, c = 4.709(2) Å, V = 35.49(2) Å^3	Li_xTi_3Sn a = 5.922(2) Å, c = 4.749(1) Å, V = 144.28(8) Å^3	α-Ti a = 2.947(1) Å, c = 4.723(2) Å, V = 35.52(2) Å^3

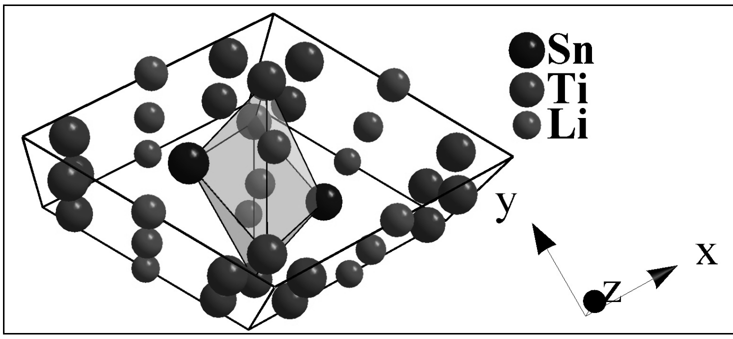


Fig. 1. The projection of the unit cell of Li_xTi_3Sn

Electrochemical investigation was carried out in a Swagelok-type cell using the powder of the studied alloy as a negative electrode and a powder of LiCoO2 as a positive electrode. A separator soaked in electrolyte (1M Li[PF6] in ethylenecarbonate/dimethylcarbonate) was placed between the electrodes. Testing of the batteries was carried out in galvanostatic regime (0.2-0.5 mA) over 30 cycles. The electrochemical reactions at the electrodes were:

$$Ti_3Sn + xLi^+ + x\bar{e} \xleftrightarrow{\text{charge / discharge}} Li_xTi_3Sn$$

$$LiCoO_2 - x\bar{e} \xleftrightarrow{\text{charge / discharge}} Li_{1-x}CoO_2 + xLi^+$$

Charge-discharge curves for the battery $LiCoO_2$ / Ti_3Sn are presented at fig. 2. During the 1-st cycle the activation of the surface and the volume of grains took place. The maximum discharge capacity was observed at 11-th cycle. After the 30-th cycle of charge/discharge the morphology of the electrode materials has changed. The size of the grains has been significantly reduced though the surface area became larger (fig. 3). The surface of the anode was covered by lithium. The results of the EDX analysis has showed the composition of the phase $Ti_{69.32}Sn_{22.33}Li_{8.35}$ (see light phase fig. 3*b*). The decomposition of the electrolyte and the formation of the interface $Ti_{11.05}Sn_{3.96}P_{3.99}F_{40.96}O_{40.04}$ (see dark phase fig. 3*b*) is assumed at the potential of 5 V. Nominal discharge voltage of the system $LiCoO_2$ / Ti_3Sn is 1.35 V.

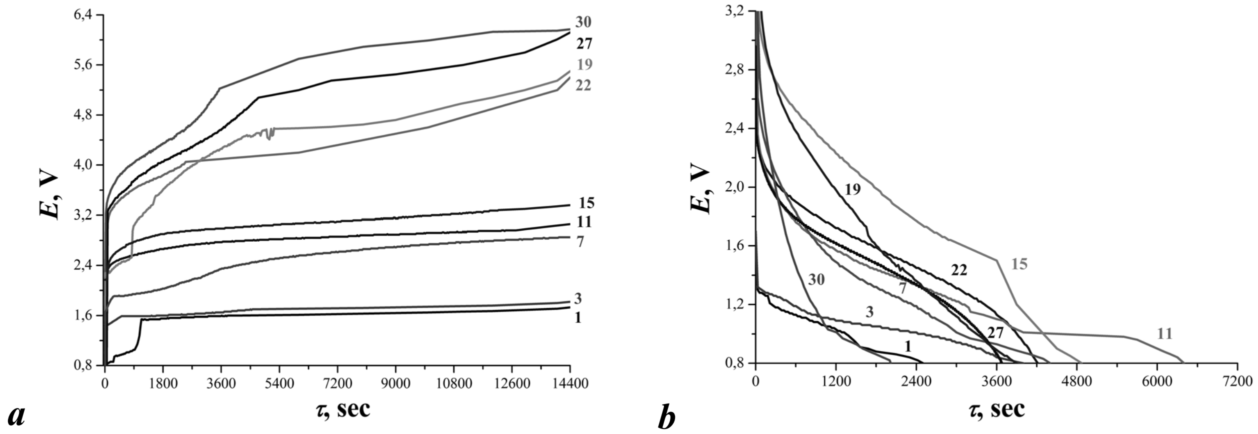


Fig. 2. Charge (a) and discharge (b) curves for the system $LiCoO_2$ / Ti_3Sn at 0.5 and 0.2 mA, correspondingly

Fig. 3. SEM images of the anode material before (*a*) and after electrochemical intercalation of Li (*b*)

[1] Azarska O., Pavlyuk V. Proc. X Int. Conf. Cryst. Chem. Intermet. Compds. – Lviv, 2007. – P. 42.

ОСОБЕННОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ ПЛЕНОК ZnSe ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМ МЕТОДОМ В ЩЕЛОЧНЫХ РАСТВОРАХ

Вакслер Е. А.[1], *Софронов Д. С.*[2]

[1] Харьковский национальный университет им. В.Н. Каразина
[2] ГНУ НТК «Институт монокристаллов» НАН Украины, г. Харьков

vakslerea@mail.ru

Полупроводниковые пленки на основе селенида цинка используют в оптических устройствах для пропускания и фильтрации излучения в инфракрасной области спектра.

Данная работа посвящена изучению влияния условий (плотности тока, времени, концентраций щелочи и селена) на фазовый состав, морфологические и функциональные характеристики пленок ZnSe. Селенирование проводилось на катоде в щелочном электролите (1 - 5 моль/л NaOH). Содержание селена в электролите 0,1 - 0,5 моль/л, температура 90 - 95°С, время селенирования от 0,5 до 60 мин. Катод – оцинкованная сталь, анод – нержавеющая сталь.

В щелочном растворе при нагревании селен диспропорционирует с образованием селенид- и селенит-ионов по реакции:

$$3Se + 6OH^- \leftrightarrow 2Se^{2-} + SeO_3^{2-} + 3H_2O \quad (1)$$

На катоде SeO_3^{2-} ионы в щелочной среде восстанавливаются при -1,05В, что отражается соответствующим пиком на вольтамперограмме (рис. 1):

$$SeO_3^{2-} + 6e^- + 3H_2O \rightarrow Se^{2-} + 6OH^- \quad (2)$$

С другой стороны цинк химически активен в щелочной среде и способен растворяться по реакции:

$$Zn + 2OH^- + 2H_2O \rightarrow [Zn(OH)_4]^{2-} + H_2\uparrow \quad (3)$$

Таким образом, в прикатодном слое образующиеся Se^{2-} и $[Zn(OH)_4]^{2-}$ будут взаимодействовать с образованием частиц селенида цинка, сорбирующегося на поверхности электрода с образованием пленки:

$$[Zn(OH)_4]^{2-} + Se^{2-} \rightarrow ZnSe\downarrow + 4OH^- \quad (4)$$

Установлено, что пленки формируются при катодной плотности тока $J_к$ 10 - 200 мА/см^2, с ростом $J_к$ свыше 200 мА/см^2 происходит интенсивное выделение водорода, препятствующее образованию пленок. По данным РФА пленки селенида цинка кристаллизуются со структурой сфалерита. Полученные пленки характеризуются значением ширины запрещенной зоны 2,6 - 2,7 эВ.

Пленки сформированы преимущественно сферическими частицами, размер которых зависит от условий получения и варьируется в пределах от 0,1 до нескольких микрон. С ростом концентрации щелочи и селена в электролите размер частиц возрастает. На рис. 2 представлена зависимость толщины пленок от условий получения. Максимальная толщина получаемых пленок ZnSe при плотности тока 50 мА/см^2 – 5 мкм, при 150 мА/см^2 – 10,5 мкм.

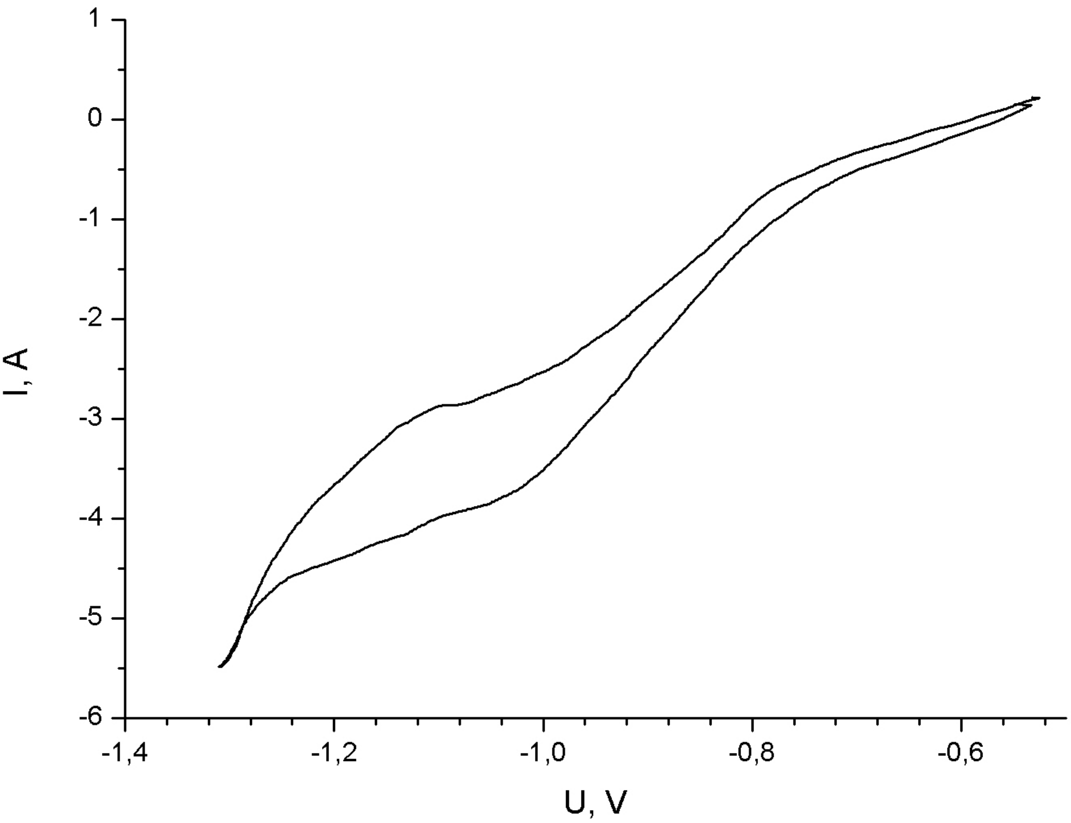


Рис. 1. Вольтамперограмма, полученная на железном электроде из 3 моль/л раствора NaOH с концентрацией селена 0,5 моль/л при температуре 90°С.

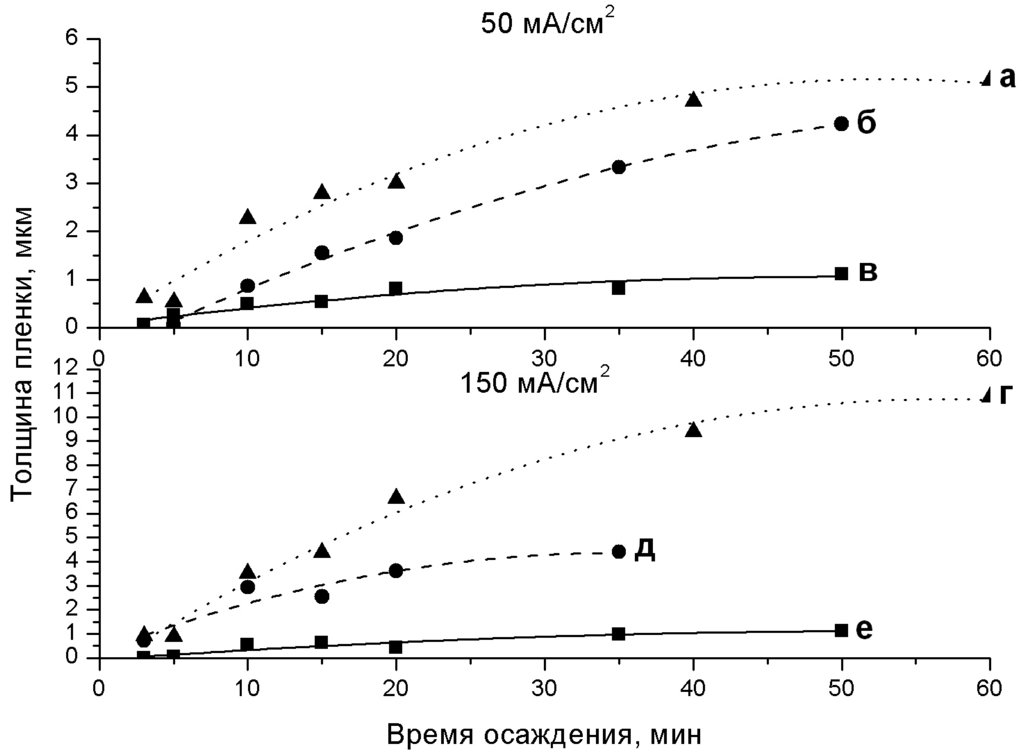


Рис. 2. Зависимость толщин пленок от времени осаждения при плотностях тока 50 и 150 мА/см^2 и концентрациях NaOH 3 моль/л (а, г), 2 моль/л (б, д) и 1 моль/л (в, е).

КОНСТРУЮВАННЯ ГЕТЕРОМЕТАЛЬНИХ ПОХІДНИХ КУПРУМ(I) ХЛОРИДНИХ π-КОМПЛЕКСІВ З ДИАЛІЛЬНИМ 1,2,4-ТРИАЗОЛЬНИМ ЛІГАНДОМ

Гордійчук О. Р., Сливка Ю. І., Миськів М. Г.

Львівський національний університет імені Івана Франка

o.hordiychuk@gmail.com

Специфічна роль напрямленої взаємодії Cu(I)□(C═C) у присутності σ-донорних атомів гетероциклічних лігандів і неорганічних аніонів приводить до формування унікальних структурних фрагментів у π-комплексах Cu(I) [1], які проявляють ряд корисних властивостей [2]. Особлива увага приділяється дослідженням каталітичної активності таких комплексів, зокрема у поєднанні зі сполуками інших металів [3]. Незважаючи на це, гетерометальні комплекси, в яких Cu(I) є η^2-координованим до кратного карбон-карбон зв'язку, є малодосліджені, що обумовлено складністю отримання таких сполук. З метою вивчення структурної хімії гетерометальних Cu(I) π-комплексів і, зокрема, впливу координаційного оточення Cu(I) на ефективність взаємодії Cu(I)□(C═C) отримано ряд хлоридних комплексів із 3-алілсульфаніл-4-аліл-5-феніл-4*H*-1,2,4-триазолом (**L**) методом змінно-струмного електрохімічного синтезу [4] із певними модифікаціями.

Табл. Вибрані кристалографічні дані для сполук **1** – **6**.

№	*Склад комплексу*	*Пр. гр.*	*Cu*(I)–(*C*═*C*), Å	*Cu*□*Cl*$_{ap}$, Å
1	$[Cu_2(\mathbf{L})_2Cl_2]$	$P2_1/n$	1.9729(6)	2.3294(7)
2	$[Cu_2(\mathbf{L})_2(CuCl_2)_2]$	$P2_1/c$	1,9447(3)	2.6304(7)
3	$[Cu^{I}_2(\mathbf{L})_2Cu^{II}Cl_4]$	$P2_1/c$	1.9349(4)	2.8191(7)
4	$[Cu_2(\mathbf{L})_2Ag_2Cl_4]$	P□1	1.992(1)	2.501(2)
5	$[Cu_2(\mathbf{L})_2ZnCl_4]\cdot 0.5H_2O$ [1]	$P2_1/n$	1.922(2)	2.616(3)
			1.923(9)$^{\text{Part A}}$	3.160(9)$^{\text{Part A}}$
			1.954(9)$^{\text{Part B}}$	3.452(9)$^{\text{Part B}}$
6	$[Cu_2(\mathbf{L})_2FeCl_4]\cdot 1.75MeCN$ [2]	$P2_1/n$	1.950(1)$^{\text{Part A}}$	2.683(3)
			1.983(1)$^{\text{Part B}}$	
			1.960(1)	2.484(3)

[1] Два незалежні координаційні поліедри Cu(I), в одному з яких є розвпорядкування центрального атома (S.O.F.: Part A □ 0.64(6); Part B □ 0.36(6)).

[2] У структурі є два незалежні π-координовані атоми Cu(I). Одна з координованих алільних груп зазнає розвпорядкування (S.O.F.: Part A □ 0.55(2); Part B □ 0.45(2)).

За даними рентгеноструктурного аналізу встановлено, що в усіх комплексах ліганд L відіграє містково-хелатну роль, спричиняючи утворення центросиметричних димерних $[Cu_2(L)_2]^{2+}$ одиниць із гексагонами $\{Cu_2N_4\}$, які побудовані із двох [□N□N□] триазольних фрагментів і двох атомів купруму. При цьому атом купруму(I) набуває тригонально-пірамідального N_2(C═C) + Cl координаційного оточення. У структурі 1 є один незалежний атом Cl, який займає аксіальне координаційне положення. Комплекс 1 можна розглядати як структурно вихідний для побудови наступних. У сполуці 2, апікальну позицію посідає містковий атом μ_2-Cl, який є частиною практично лінійного (175.65(3)°) неорганічного фрагменту $\{CuCl_2\}$. Комплекс 3 є змішано-валентним CuICuII, у якому атом CuI формує органометалічне ядро, а купрум(II)-хлоридна частина $Cu_2(\mu_2\text{-}Cl)_2Cl_4$ відіграє роль лінкера між фрагментами $[Cu_2(L)_2]^{2+}$, що веде до утворення 1D драбини. Аналогічна ситуація і у випадку структури 4 – Ag(I) представлений лише у вигляді галогенідного μ_2-фрагменту $Ag_2(\mu_2\text{-}Cl)_2Cl_2$ (рис. 1).

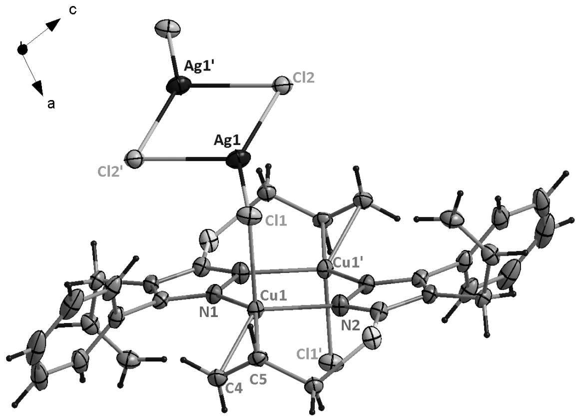


Рис. 1. Будова фрагменту полімерної структури **4**.

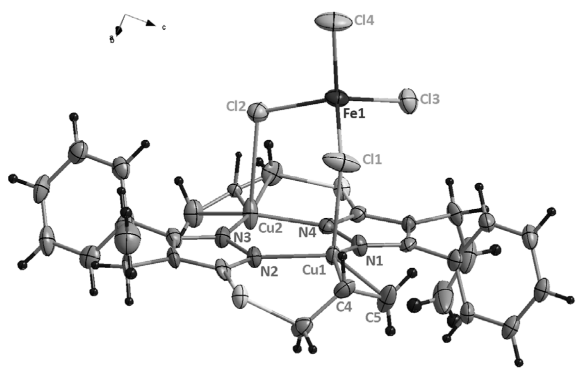


Рис. 2. Структура комплексу **6** (розвпорядкування опущені).

У структурах 5 і 6 реалізується відмінний принцип побудови – неорганічна частина представлена у вигляді аніонів $ZnCl_4^{2□}$ і $FeCl_4^{2□}$, які містково зв’язують два атоми Cu димеру $[Cu_2(L)_2]^{2+}$ (рис. 2). Тому молекулярні одиниці комплексу є ізольованими і взаємозв’язаними лише слабкими водневими контактами C□H···Cl. У комплексі 5, Cu(I) перебуває у псевдо-тригонально-біпірамідальному координаційному оточенні [N_2(C═C) + Cl + O], при цьому внаслідок конкуренції між двома варіантами побудови координаційного поліедра Cu(I) виникає розвпорядкування у структурі.

За результатом структурного аналізу видно, що аксіальний ліганд істотно впливає на зв’язування $\pi \rightarrow s$ і менш помітно на зворотне зв’язування $d \rightarrow \pi^*$ відповідно до моделі Дьюара–Чатта–Данкансона. За умови однакової екваторіальної координації, більш ефективною взаємодія Cu(I)□(C═C) є при слабшому аксіальному зв’язуванні. Таким чином, неорганічна галогенідна частина визначає принцип побудови кристалічної структури – ізольований димер чи 1D координаційний полімер – і впливає на силу π-координації Cu(I).

[1] Y. Slyvka, E. Goreshnik, O. Pavlyuk, M. Mys’kiv. Cent. Eur. J. Chem. 2013, 11 (12), 1875-1901.
[2] Q. Ye, X.-S. Wang, H. Zhao, R.-G. Xiong. Chem. Soc. Rev. 2005, 34, 208-225
[3] N. Yoshikai, E. Nakamura. Chemical Reviews 2012, 112 (4), 2339-2372
[4] Б.М. Михалічко, М.Г. Миськів. Патент України UA 25450A, Бюл. № 6, 1998

АДСОРБЦІЯ ІОНІВ Mn^{2+} З ВОДНИХ РОЗЧИНІВ НАНОРОЗМІРНИМ МАГНЕТИТОМ З МОДИФІКОВАНОЮ γ-АПТЕС ТА ГІДРОКСОАПАТИТОМ ПОВЕРХНЕЮ

Камінський О. М.[1], *Подзюбанчук І. О.*[1], *Кусяк Н. В.*[1], *Горбик П. П.*[2]

[1] Житомирський державний університет ім. Івана Франка
[2] Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка Національної академії наук України

alexkamin@ukr.net

Останнім часом все більшої популярності набувають матеріали з поліфункціональними можливостями, серед яких і композити на основі магнетиту. Останні дослідження свідчать про перспективність застосування таких композитів в якості магніточутливих адсорбентів органічних та мінеральних речовин, зокрема катіонів важких металів. У зв'язку з цим, дослідження адсорбційних характеристик таких композитів, оптимізація процесів хімічного конструювання селективних поверхонь становлять значний науковий та практичний інтерес [1,2].

Метою роботи стало вивчення вилучення катіонів Mn^{2+} з водних розчинів нанокомпозитами на основі магнетиту. Для модифікування наночастинок останнього використовували покриття, які відомі своєю біосумісністю із середовищем живого організму, зокрема, гідроксоапатит (ГА) та γ – амінопропілтриетоксисилан (γ-АПТЕС). Високодисперсний магнетит одержували за реакцією Елмора. Для дослідів використовували фракцію частинок магнетиту розміром 10–30 нм, яка відповідає однодоменному стану з питомою поверхнею $S = 90\text{-}180$ м^2/г (визначено за тепловою десорбцією аргону). Методами рентгеноструктурного аналізу ідентифіковано фазу Fe_3O_4. Методами растрової електронної мікроскопії (РЕМ) високої роздільній здатності встановлено, що частинки магнетиту характеризувались розмірами 3 – 24 нм та еліпсоїдною формою. Середній розмір частинок залежав від умов синтезу, інтервалом розподілу за розмірами можна було керувати технологічно.

Модифікування поверхні частинок магнетиту γ – АПТЕС здійснено рідинофазним методом у толуолі за методикою [3]. В результаті модифікування поверхня магнетиту набуває основних властивостей за рахунок щеплення γ-амінопропільних груп, на поверхні формується полімерне покриття Si-O-Si з високим ступенем полімеризації, яке, у свою чергу, може надалі бути використане для надання магнітним носіям певних хімічних або біохімічних властивостей, а також виготовлення магнітокерованих адсорбентів. Покриття гідроксоапатиту на поверхні високодисперсного магнетиту одержували золь-гель методом. Для одержання нанодисперсного матеріалу продукт реакції обробляли ультразвуком двічі, з перервою 5 – 10 хв., протягом 5 хв. Для синтезу $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ необхідну кількість компонентів розраховували таким чином, щоб молярне співвідношення Ca:P було в межах 1,67:1,75 при надлишку аміаку (pH=11). Для підтвердження утворення на поверхні відповідних зв'язків синтезовані нами композити Fe_3O_4/АПС та Fe_3O_4/ГА були дослідженні методами ІЧ - Фур'є спектроскопії та рентгенівської фотоелектронної спектроскопії.

Адсорбційну ємність (*A*) та ступінь вилучення (*R*) на поверхні композитів визначали вимірюванням концентрації іонів Mn^{2+} в розчинах до і після адсорбції із застосуванням атомно-абсорбційного методу за допомогою спектрофотометра С - 115 М у полум'яній суміші ацетилен-повітря. Вимірювання проводили при довжині хвилі 279,5 нм. Для досліджень використали водні розчини Mn^{2+} з діапазоном концентрацій 10 – 200 мг/л.

Одержані результати свідчили про значну адсорбційну активність поверхні синтезованих зразків щодо іонів Mn^{2+}. Основна частина іонів адсорбується за перші 60 – 90 хв, що добре узгоджується із кінетичними даними (рис.1). Ступінь вилучення Mn^{2+} поверхнею композитів знаходиться в межах 60-80%, а величина *A* для Fe_3O_4/ГА та Fe_3O_4/АПС при pH = 6,7 становить 25,1 та 28,8 мг/г відповідно (рис.2). Також встановлено, що найкраще вилучення катіонів Mn^{2+} із розчинів відбувається при pH 6,7 – 8,9.

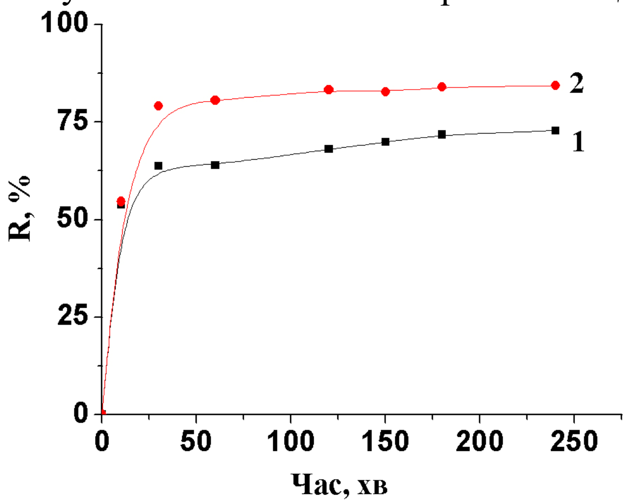


Рис. 1 Кінетика вилучення Mn^{2+} з водних розчинів нанокомпозитами Fe_3O_4/ГА (*1*) та Fe_3O_4/АПС (*2*)

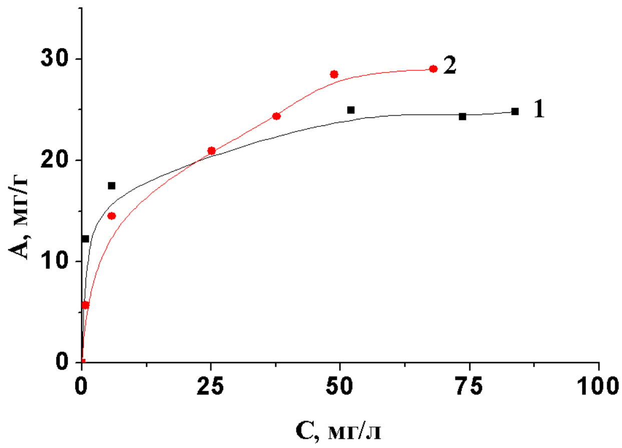


Рис. 2. Ізотерми адсорбції Mn^{2+} з водних розчинів нанокомпозитами Fe_3O_4/ГА (*1*) та Fe_3O_4/АПС (*2*)

Наведені результати свідчать про перспективність використання композитів на основі магнетиту для створення магніточутливих адсорбентів катіонів Mn^{2+} з водних розчинів.

[1] Shpak A. P., Gorbyk P. P. Nanomaterials and Supramolecular Structures. Physics, Chemistry, and Applications. – Springer, 2009. – 425 p.

[2] Биофункционализация наноматериалов и нанокомпозитов / Горбик П.П., Горобец С.В., Турелик М.П., Чехун В.Ф., Шпак А.П. – К.: Наукова думка, 2011. –283 с.

[3] Петрановська А.Л., Федоренко О.М., Сторожук Л.П., Горбик П.П., Чуйко О.О., Дзюбенко Л.С, Оранська О.І. Модифікування наночастинок магнетиту γ-амінопропілтриетоксисиланом рідинно-фазовим методом // Доповіді НАН України. – 2006. - №1. – С. 157-162.

АДСОРБЦІЙНА АКТИВНІСТЬ НАНОКОМПОЗИТІВ Fe_3O_4/SiO_2 (TiO_2, Al_2O_3) ЩОДО ІОНІВ Ag^+ ТА Cu^{2+}

<u>Кусяк А.П.</u>[1], *Киричук М.Ю.*[1], *Петрановська А.Л.*[2], *Пилипчук Є.В.*[2], *Горбик П.П.*[2]

[1] Житомирський державний університет ім. Івана Франка
[2] Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка Національної академії наук України

a_kusyak@ukr.net

На сучасному етапі розвитку науки та техніки проблеми вилучення, концентрування та селективності вилучення іонів кольорових металів залишаються актуальними. Використання магнітокерованих сорбентів з функціалізованою поверхнею дозволяє ефективно розв’язати дану проблему.

Метою роботи став синтез та вивчення адсорбційних властивостей магніточутливих нанокомпозитів Fe_3O_4/SiO_2, Fe_3O_4/TiO_2, Fe_3O_4/Al_2O_3 щодо іонів Cu^{2+} та Ag^+. Магнетит синтезовано за реакцією Елмора. Для модифікування наночастинок використовували тетраетоксисилан (ТЕОС), *н*-бутилортотитанат та ізопропілат алюмінію. Модифікування поверхні наночастинок магнетиту з утворенням силоксанового покриття Si-O-Si та полімерної сітки Ti-O-Ti з високим ступенем полімеризації проводили за методикою адсорбційного модифікування (АМ), з утворенням на поверхні -Al-(OH)-груп шляхом хімічного модифікування.

Для дослідження залежності адсорбційної активності композитів від pH розчину використовували ацетатно-аміачний буфер (І-160М) (рис.1,2). Кінетичні дослідження та побудова ізотерм проводились для Ag^+ при pH = 5,6, для Cu^{2+} при pH = 7,6 (g = 0,03г, V = 5 мл, T = 298К). Ємність сорбенту A *(мг/г)* розраховували за формулою: $A = (C_0\text{-}C_p)\cdot V/m$, ступінь вилучення R *(%)*: $R = (C_0\text{-}C_p)\cdot 100/C_0$, коефіцієнт перерозподілу E *(мл/г)*: $E = A/C_p\cdot 1000$. Кількість адсорбованої речовини визначали вимірюванням концентрації іонів контактних розчинів до і після адсорбції, застосовуючи атомно-абсорбційний метод у полум`яній суміші ацетилен-повітря.

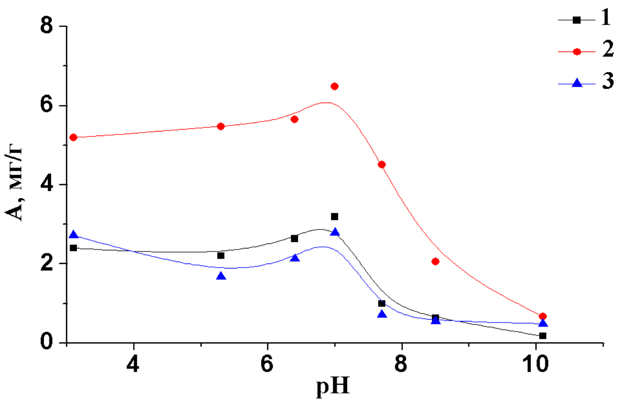


Рис. 1. Залежність адсорбції іонів Ag^+ на Fe_3O_4/SiO_2 (АМ) (1); Fe_3O_4/TiO_2 (АМ) (2) та Fe_3O_4/Al_2O_3 (3) від pH розчину.

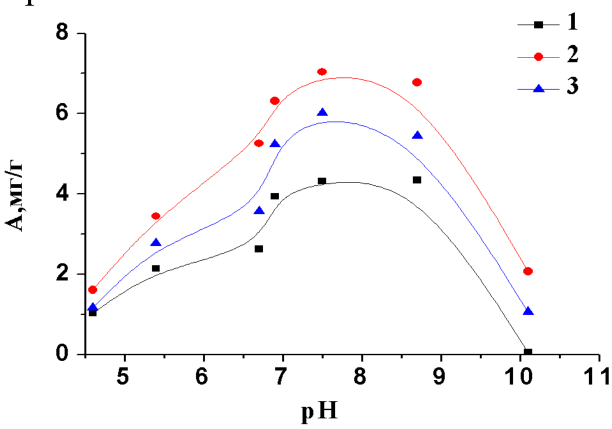


Рис. 2. Залежність адсорбції іонів Cu^{2+} на Fe_3O_4/SiO_2 (АМ) (1); Fe_3O_4/TiO_2 (АМ) (2) та Fe_3O_4/Al_2O_3 (3) від pH розчину.

Досліджено особливості адсорбції іонів Cu^{2+} та Ag^{+} в присутності конкуруючих іонів на прикладі двокомпонентних розчинів вказаними нанокомпозитами. Вихідні концентрації та значення pH відповідають оптимальним умовам адсорбції. Експериментально встановлена залежність адсорбційної активності нанокомпозитів від концентрації конкуруючих іонів. Найменший вплив іонів Cu^{2+} на адсорбцію іонів Ag^{+} спостерігається для поверхні Fe_3O_4/TiO_2, тоді як у випадку інших композитів присутність Cu^{2+} впливає на адсорбцію Ag^{+} (табл.1).

Таблиця 1. Адсорбційні показники нанокомпозитів Fe_3O_4/SiO_2 (АМ), Fe_3O_4/TiO_2 (АМ) та Fe_3O_4/Al_2O_3 щодо іонів Ag^{+} в присутності іонів Cu^{2+}

C_{Ag^+} мг/л	**C_{Ag^+} : $C_{Cu^{2+}}$**	**Fe_3O_4/SiO_2 (АМ)**			**Fe_3O_4/TiO_2 (АМ)**			**Fe_3O_4/Al_2O_3**		
		А мг/г	**Е мл/г**	**R%**	**А мг/г**	**Е мл/г**	**R%**	**А мг/г**	**Е мл/г**	**R%**
1,55	1:0	0,21	892	84,2	0,24	3077	94,8	0,19	478	74,1
1,67	1:0,05	0,23	835	83,3	0,24	6456	97,5	0,2	417	71,5
1,73	1:0,3	0,26	1505	90	0,28	6890	97,4	0,22	554	76,8
1,57	1:1	0,22	1135	87,2	0,25	7762	97,9	0,17	347	67,5
1,91	1:2,5	0,26	858	83,7	0,31	8223	98	0,19	273	62,1
1,84	1:5	0,24	590	77,9	0,3	7938	97,4	0,16	180	52
1,91	1:25	0,25	652	79,4	0,3	3295	95,1	0,14	133	44,4

Що стосується впливу іонів Ag^{+} на адсорбцію Cu^{2+}, то варто відмітити лише нанокомпозит Fe_3O_4/TiO_2 (АМ), для якого спостерігається відносна сталість високих показників адсорбції іонів Cu^{2+} (табл.2).

Таблиця 2. Адсорбційні показники нанокомпозитів Fe_3O_4/SiO_2 (АМ), Fe_3O_4/TiO_2 (АМ) та Fe_3O_4/Al_2O_3 щодо іонів Cu^{2+} в присутності іонів Ag^{+}

$C_{Cu^{2+}}$ мг/л	**$C_{Cu^{2+}}$: C_{Ag^+}**	**Fe_3O_4/SiO_2 (АМ)**			**Fe_3O_4/TiO_2 (АМ)**			**Fe_3O_4/Al_2O_3**		
		А мг/г	**Е мл/г**	**R%**	**А мг/г**	**Е мл/г**	**R%**	**А мг/г**	**Е мл/г**	**R%**
5,48	1:0	0,46	181	52	0,88	8841	98	0,55	263	61,2
5,45	1:0,02	0,38	142	46	0,78	2227	93	0,48	227	57,6
5,27	1:0,1	0,39	135	44,7	0,8	1805	91,5	0,49	210	55,7
5,39	1:0,2	0,33	108	39,3	0,78	1915	91,9	0,49	220	56,9
5,81	1:1	0,37	105	38,7	0,79	1484	89,9	0,45	173	51,4
5,67	1:4	0,29	88,5	34,6	0,77	1547	90,2	0,46	191	53,5
5,23	1:10	0,29	85,7	33,9	0,79	1736	91,2	0,5	222	57,2
5,63	1:20	0,31	83,5	33,3	0,85	1577	90,4	0,51	201	54,7

Результати свідчать про перспективність застосування синтезованих нанокомпозитів в якості адсорбційних матеріалів щодо вказаних катіонів.

ФОРМИРОВАНИЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ СТРУКТУР НА ПОВЕРХНОСТИ СТАЛИ, КОНТАКТИРУЮЩЕЙ С ВОДНЫМИ РАСТВОРАМИ СОЛЕЙ ЦЕЗИЯ (I), СТРОНЦИЯ (II) И ТОРИЯ (IV)

Лавриненко Е. Н.[1], *Шабалин Б. Г*[2]*.*, *Щукин Ю. С.*[1]*.*, *Павленко О. Ю.*[1]

[1] Институт биоколлоидной химии им. Ф.Д. Овчаренко НАН Украины
[2] Государственное предприятие «Институт геохимии окружающей среды НАН Украины»

alena-lavry@yandex.ru

В настоящее время системы на основе железа и сталей широко используются для связывания и перевода в менее активные формы мобильных и высокотоксичных загрязнителей окружающей среды, к числу которых относятся тяжелые металлы и радионуклиды [1]. Кроме того, изучение системы *материал контейнера (сталь) – водные растворы, содержащие радионуклиды* или, на начальном этапе изучения, их *имитаторы*, является важным для оценки долгосрочной безопасности хранилищ радиоактивных отходов [2].

Механизмы взаимодействия обусловлены образованием на поверхности стали сильного природного восстановителя – *Green Rust*, который способен частично или полностью восстанавливать компоненты, находящиеся в высших степенях валентности, и окисляться до оксигидроксидов или оксидов железа (III). При этом восстановленные компоненты не всегда образуют отдельные структуры и могут сорбироваться на поверхности оксидов железа.

Цель работы – исследование состава минеральных фаз, сформировавшихся в окислительных условиях на поверхности стали, при ее контакте с водными растворами неорганических солей цезия (I), стронция (II) и тория (IV).

Объекты и методы исследования. Формирование минеральных фаз проводили на поверхности вращающего дискового электрода, изготовленного из стали 3. Очищенный и активированный электрод приводили в контакт с дистиллированной водой для получения зародышевой фазы *Green Rust*, после чего воду заменяли раствором соли. Дисперсионной средой служили водные растворы $CsCl$, $Sr(NO_3)_2$ и $Th(NO_3)_4$ с концентрацией катионов 100 мг/дм^3 при значении рН = 6,5. Продолжительность процесса – 24 ч при Т=20 °С. Основной метод исследования – рентгенофазовый анализ (РФА).

Результаты и обсуждение. На рисунке представлены рентгенограммы минеральных фаз, полученных на поверхности стали при ее контакте с водными растворами неорганических солей. Согласно экспериментальным данным, для всех систем основной минеральной фазой является магнетит, интенсивность рефлексов которого уменьшается в ряду Cs > Sr > Th. Другие структуры, обнаруженные методом РФА – оксигидроксиды железа: гетит и лепидокрокит. В то время как в системе цезия проявился единственный пик гетита, в системах стронция и тория присутствуют обе фазы, однако их относительные количества невелики. В системах цезия и тория на малых углах обнаруживаются фоновые рефлексы Green Rust. В таблице приведены параметры кристаллических решеток минеральных фаз и размеры их первичных частиц (кристаллитов). Расчет проводили по данным РФА, используя уравнение Дебая-Шеррера. Сравнение эффективных ионных радиусов показало, что в исследуемых системах образуется ряд: Cs^+ (0,167702 нм) > Th^{2+} (0,116592 нм) > Sr^{2+} (0,115779 нм) > Th^{4+} (0,103411 нм) [3]. Для всех систем параметр решетки магнетита практически идентичен, что может косвенно указывать на отсутствие вхождения катионов раствора в его структуру. Увеличение параметров решетки гетита наблюдается в системе хлорида цезия. Размер частиц магнетита варьирует в узких пределах, а для гетита, в ряду Cs > Sr > Th, прослеживается тенденция к уменьшению размера частиц. Исходя из полученных результатов, можно предположить, что катионы цезия ассоциируются с фазой гетита, а наличие в составе поверхностных структур сильного восстановителя Green Rust и соизмеримость параметров решеток с эффективными ионными радиусами Th^{2+} и Sr^{2+} не исключает восстановление катионов Th(IV) до Th(II) без образования минеральной фазы.

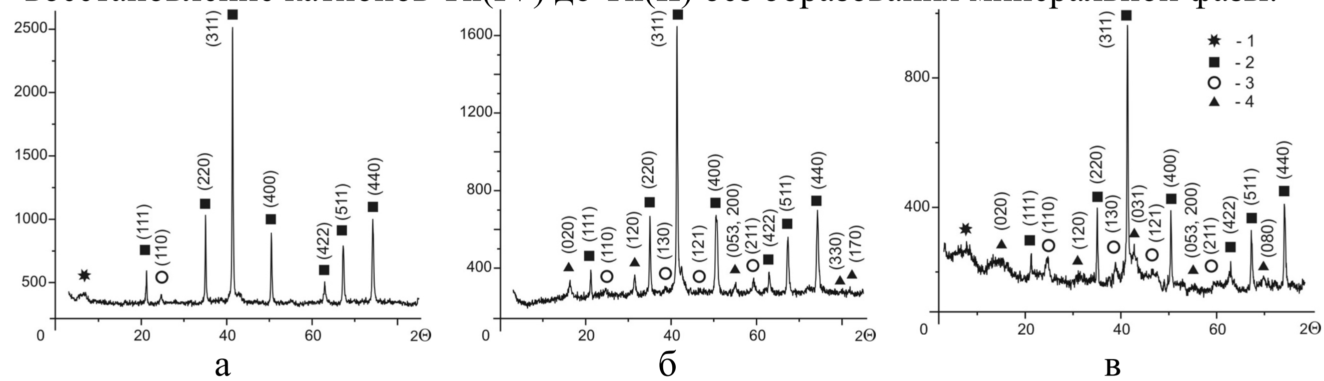


Рис. Рентгенограммы минеральных фаз, полученных на поверхности стали при ее контакте с водными растворами: а – CsCl; б – $Sr(NO_3)_2$; в – $Th(NO_3)_4$. Цифрами обозначены: 1 – Green Rust, 2 – магнетит, 3 – гетит, 4 – лепидокрокит.

Таблица. Параметры кристаллических решеток(*a*, *b*, *c*), размер кристаллитов (*d*)

Состав раствора	Минеральная фаза		
	Магнетит	Гетит	Лепидокрокит
CsCl	***a***=0,8397 нм; ***d***=28,2 нм	***a***=0,4601 нм; ***b***=1,0164 нм; ***c***=0,3049 нм; ***d***=18,9 нм	–
$Sr(NO_3)_2$	***a***=0,8398 нм ***d***=24,7 нм	***a***=0,4600 нм; ***b***=1,0067нм; ***c***=0,3021 нм; ***d***=14,5 нм	***a***=0,3872 нм; ***b***=1,26 нм; ***c***=0,3042 нм; ***d***=12,8 нм
$Th(NO_3)_4$	***a***=0,8395 нм ***d***=28,2 нм	***a***=0,4595нм; ***b***=1,0099 нм; ***c***=0,3011 нм; ***d***=7,6 нм	–

[1] Лавриненко Е.Н. Fe(II)-Fe(III) слоистые двойные гидроксиды (Green Rust) Часть 2. // Наноструктурное материаловедение – 2009. – № 4. – С. 16-53.

[2] НП 306.4.133-2007 Общие положения обеспечения безопасности захоронения радиоактивных отходов в геологических хранилищах, утверждено приказом Держатомрегулювання от 29.05.2007 № 81

[3] Ребухин А.Г. Система эффективных радиусов // Известия Челябинского научного центра. – 2000. – Вып.4. – 3 с.

ФУНКЦІОНАЛЬНІ ЕЛЕКТРОЛІТИЧНІ ПОКРИВИ СПЛАВАМИ КОБАЛЬТУ З ТУГОПЛАВКИМИ МЕТАЛАМИ

Сачанова Ю. І., Лагдан І. В., Козяр М. В., Сахненко М. Д., Ведь М. В.

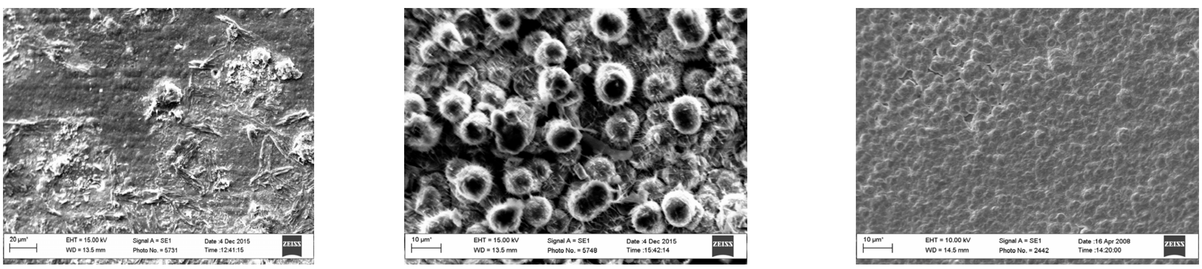
[1] Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»

inna.lagdan@mail.ru

Електролітичні покриви набули широкого застосування у промисловості для підвищення опору корозії та механічному зношуванню, поверхневої твердості, а використання комплексних електролітів дозволяє наблизити електродні потенціали металів і отримувати якісні функціональні покриття згідно технічних вимог, що висуваються до покривів. З цією метою досліджували процеси отримання електролітичних покриттів кобальту з тугоплавкими металами. В ролі лігандів було обрано цитрат- та дифосфат-іони, до переваг яких можна віднести: екологічну безпечність, індиферентність до електрохімічних реакцій окиснення і відновлення, високу швидкість осадження сплавів та стабільність роботи.

Досліджували цитратні електроліти на основі заліза (III) для формування сплавів Fe-Co-Mo, Fe-Co та Co-M-Zr. Осадження проводили на підкладки з міді та сталі 08кп. Товщину отриманих покриттів та ефективність процесу електроосадження, а саме вихід за струмом, визначали гравіметричним методом з урахуванням електрохімічного еквіваленту сплаву [1]. За допомогою рентгено-флуоресцентного методу було встановлено склад отриманих покривів, а саме: з цитратних електролітів були отримані низькопоруваті суцільні покриття з вмістом Fe 35–48 мас.%, Mo 20,2–29,5 мас.% і Co 28,0–33,6 мас%, а цитратно-дифосфатні [2] розчини гарантують отримання покривів із наступним вмістом компонентів: Co – 55-65мас %, Mo – 20-23 мас% і Zr – 2-4 мас %.

Дослідження морфології поверхні дозволило оцінити розмір зерен та ступінь розвитку поверхні (рівномірність структури) отриманих плівок (рис.1).



а *б* *в*

Рисунок 1. Мікрофотографії покриттів Fe-Co (а), Fe-Co-Mo (б), Co-Mo-Zr (в).

Отримані покриви рівномірні, суцільні, блискучі та низькопоруваті, що свідчить про доцільність та перспективність створення багатокомпонентних сплавів на основі кобальту різноманітного технічного призначення.

[1] M. Glushkova, T. Bairachna, M. Ved, M. Sakhnenko, MRS Proceedings, 2013. doi:10.1557/opl.2012.1672.
[2] Gomez E., Pellicer E., Valles E. // J. Electroanalyt. Chem. – 2004. -568. -P. 29-36. 2. Кузнецов В.В., Бондаренко З.В., Пшеничкина Т.В. и др. // Электрохимия. -2007. -43, № 3. -С. 367-372. 3. Патент 84104 Україна, МПК C25D 3/56. Заявник і патентовласник НТУ «ХПІ». – № u201304503; заяв. 10.04.2013; опубл. 10.10.2013, Бюл. № 19.

ДИФФУЗИЯ ОДНОЗАРЯДНЫХ ИОНОВ И ИХ МИКРОСКОПИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ДЛИНЫ ПЕРЕНОСА В НИЗШИХ Н-СПИРТАХ

Лазарева Я. И.[1], *Вьюнник И. Н.*[1], *Булавин В. И.*[2]

[1] Харьковский национальный университет имени В. Н. Каразина
[2] Национальный технический университет
«Харьковский политехнический институт»

Lazareva_yaroslava@mail.ru

Ранее [1] нами по данным о коэффициентах диффузии однозарядных ионов Li^+, Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+, Cl^-, Br^-, I^-, SCN^-, NO_3^-, ClO_4^-, Me_4N^+, Et_4N^+, Pr_4N^+, Bu_4N^+ в воде был рассчитан при 298,15 – 423,15К по уравнению Стокса-Эйнштейна «стоксовский» радиус ($\bar{d}$) и установлена его корреляция с сольватируемостью ионов по Самойлову [2].

Из анализа результатов расчета установлено, что $\bar{d}$ зависит от температуры, от структурного радиуса иона (r_i), от механизма сольватации.

С целью выяснения влияния растворителя была рассчитана величина $\bar{d}$ для тех же ионов в низших н-спиртах (метанол, этанол, н-пропанол) при 298,15К.

В качестве количественной характеристики ближней сольватации ионов использовали разность ($\bar{d}$-r_i) или отношение $\bar{d}/r_i$. По сольватируемости рассматриваемые ионы в воде можно разделить на две группы: 1)ионы с положительной сольватацией (Li^+, Na^+, Et_4N^+, Pr_4N^+, Bu_4N^+); 2) ионы с отрицательной сольватацией (K^+, Rb^+, Cs^+, Cl^-, Br^-, I^-, SCN^-, NO_3^-, ClO_4^-, Me_4N^+). При выполнении неравенств $(\bar{d}-r_i)>0$, $(\bar{d}/r_i)>1$ – ионы сольватированые положительно, а в случае $(\bar{d}-r_i)<0$, $(\bar{d}/r_i)<1$ – они сольватированы отрицательно.

По полученным данным были построены изотермы в координатах ($\bar{d}$-r_i) – 1/r, ($\bar{d}/r_i$) – 1/r в воде, метаноле, этаноле и н-пропаноле. Интересным является тот факт, что изотермы в координатах ($\bar{d}$-r_i) – 1/r (полученная нами) и взята из [3] в координатах ΔE_i – 1/r по расположению ионов качественно совпадают.

Несколько неожиданными по характеру оказались изотермы($\bar{d}$-r_i) – 1/r и ($\bar{d}/r_i$) – 1/r в н-спиртах. Они как и в случае воды описываются кривой с минимумом, в котором располагается ион Et_4N^+.

Характер полученных зависимостей можно объяснить в рамках теории кинетической сольватации Самойлова [2]. Согласно [2] ближняя сольватация в бесконечно разбавленных растворах электролитов обусловлена короткодействующими И-М и М-М взаимодействиями.

При этом в случае отрицательной сольватации связи И-М слабее, чем связи М-М [2, 4, 5], а в случае положительной наоборот.

Рассмотрен вопрос о «стоксовских» радиусах. Учитывая связь между параметром $\bar{d}$ и структурным радиусом иона, его изменение под влиянием температуры и растворителя, а также прыжковый (дрейфовый) механизм диффузии нами сделано предположение о том, что $\bar{d}$ не следует рассматривать в качестве радиуса иона в растворе. Величина $\bar{d}$ соответствует микродинамической длине некоторого дискретного прыжка (дрейфового смещения) иона между двумя равновесными положениями. Наше предположение подтвердило мнение Гаммета [6], согласно которому «стоксовские» радиусы не следует рассматривать как действительные радиусы ионов в растворе, но их относительные величины передают реальное поведение.

[1] Лазарева Я. И., Вьюнник И. Н., Панченко В. Г. Диффузия однозарядных ионов и микроскопические характеристики длины, времени и скорости их переноса в водных растворах, Тези доповідей VII Всеукраїнської наукової конференції студентів та аспірантів «Хімічні Каразінські читання – 2015», Харків, 2015. – С. 35 – 36.
[2] Самойлов О. Я. Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов. – М.: Изд. А.Н. СССР. – 1957. – 179 с.
[3] Родникова М. Н. Особенности растворителей с пространственной сеткой водородных связей. Автореф. дис. доктора хим. наук. – Москва 1998. – 45 с.
[4] Эрдеи – Груз Т. Явления переноса в водных растворах. – М.: Мир. – 1976. – 596 с.
[5] Синюков В.В. Структура одноатомных жидкостей, воды и водных растворов электролитов. Историко- химический анализ. М.: Наука, 1976 – с. 220.
[6] Гаммет Л. П. Основы физической органической химии. М.: Мир. – 1972. – с. 300.

ДОСЛІДЖЕННЯ БУДОВИ І ТЕРМІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ КООРДИНАЦІЙНИХ СПОЛУК ВАЛЕРАТІВ ТА БЕНЗОАТІВ 3d-МЕТАЛІВ З БЕНЗГІДРАЗИДОМ

Мандзій Т. В.

Одеський національний університет імені І. І. Мечникова

tarasmandzij@yandex.ru

Вивчення продуктів комплексоутворення бензгідразиду (L) з солями 3d-металів представляє як теоретичний, так само і практичний інтерес. Залежно від умов синтезу бензгідразид може виступати як нейтральний ліганд у катіонних комплексах або депротонований в лужному середовищі і бути ацидолігандом [1]. Автори [2] синтезували комплексні сполуки галогенідів 3d-металів з бензгідразидом, що містять кристалізаційну воду, і встановили бідентатний характер координації ліганду через кисень і гідразіновий азот. Практичний інтерес до комплексних сполук з бензгідразидом пов'язаний з тим, що вони можуть проявляти біологічну активність, зокрема, виступаючи в ролі антидепресантів [3].

У цій роботі було добуто 7 координаційних сполук валератів і бензоатів кобальту(II), нікелю(II) та цинку(II) з бензгідразидом. Комплекси добували при додаванні у водний розчин бензгідразиду твердого валерату або бензоату відповідного 3d-металу при співвідношеннях метал: ліганд = 1: 2 і 1: 3. Вихідні валерати і бензоати синтезували, додаючи хлорид 3d-металу до попередньо отриманого валерату або бензоату натрію.

З даних елементного аналізу (табл. 1) випливає, що комплекси зі співідношенням метал-ліганд 1: 3 виділяються для бензоатів всіх трьох досліджених металів, при цьому для бензоату нікелю(II) при співвідношенні реагентів 1: 2 вдається отримати і комплекс складу 1: 2. Для валерату нікелю(II) та цинку співвідношення метал-ліганд становить 1: 2, а для валерату кобальту(II) - 1: 3.

Табл. 1.Дані елементного аналізу для комплексів 3d-металів з бензгідразидом

№	Колір	Знайдено, %		Формула	Обчислено, %	
		M	N		M	N
1	Рожевий	8.8	12.2	$[CoL_3](Val)_2$	8.8	12.6
2	Бузковий	11.0	10.3	$[NiL_2](Val)_2$	11.1	10.5
3	Білий	12.0	10.8	$[ZnL_2](Val)_2$	12.1	10.4
4	Рожевий	8.0	11.5	$[CoL_3](Benz)_2$	8.3	11.8
5	Бузковий	10.1	10.2	$[NiL_2](Benz)_2$	10.3	9.8
6	Фіолетовий	8.0	11.4	$[NiL_3](Benz)_2$	8.3	11.8
7	Білий	9.1	11.4	$[ZnL_3](Benz)_2$	9.1	11.7

Смуги поглинання, що спостерігаються в спектрі бензгідразиду в області 3300-2875 см-1, слід віднести до валентних коливань груп NH і NH_2. У спектрах всіх комплексів порівняно зі спектром вільного ліганду відбувається зміна числа смуг поглинання в цій області як з пониженням, так і з підвищенням частоти. Можливо, це є наслідком прояву різноманітних водневих зв'язків як для некоординованого бензгідразіду, так само і для його комплексів. Смуги деформаційних коливань $\delta(NH_2)$ при комплексоутворюванні знижуються, лише для комплексу валерату цинку ця смуга незмінна. Смуга при 1662 $см^{-1}$ в спектрі бензгідразіду відповідає валентним коливанням групи C=O (амід I). У спектрах бензоатних комплексів її частота знижується, а в спектрах валератних - підвищується. Смуги близько 1570 $см^{-1}$ відповідають валентним коливанням зв'язків C-C ароматичного кільця бензгідразіду. В результаті комплексоутворення вони майже не змінюються, за винятком комплексів бензоату нікелю складу 1:2, і складу 1:3. Описаний характер зсуву смуг поглинання бензгідразіду, очевидно, відповідає його бідентатній координації за участі кисню і гідразинового азоту з утворенням п'ятичленного хелатного кільця.

Дані спектроскопії дифузного відображення дозволяють припустити тетраедричну будову комплексів нікелю(II) складу 1:2 и октаедричну будову інших комплексів.

З даних термогравіметрії випливає, що лише для одного з отриманих сполук є ендоеффект без втрати маси, що, мабуть, може відповідати плавленню. Всі інші отримані комплекси розкладаються без плавлення. У всіх випадках першим ефектом є ендотермічний. Для валератних комплексів термічна стійкість змінюється в ряді:

$$Ni^{2+} > Co^{2+} > Zn^{2+},$$

для бензоатних сполук і температури початку розкладання, і температури всіх ефектів досить близькі незалежно від металу-комплексоутворювача, причому температури розкладання для бензоатних комплексів у всіх випадках нижчі, ніж для валератних комплексів тих же металів.

[1] Гогоришвили П.В. Комплексные соединения металлов с бензоилгидразином / П.В. Гогоришвили, Ю.Я. Харитонов, М.В. Каркарашвили, Р.И. Мачхошвили // Журн. неорган. химии. - 1969. - Т., - С.2891-293.
[2] Гогоришвили П.В. Бензоилгидразиновые комплексные соединения галогенидов переходных метал лов / П.В. Гогоришвили, М.В. Каркарашвили, Д.З. Каландаришвили // Журн. неорган. химии. - 1969. - Т.14, №6. - С.1516-1521.
[3] Миминошвили Е.Б. Гидразидные комплексы металлов. Ж. структ. Химии. - 2009. - Т. 50, № 1. - С. 174-181.

ОСАЖДЕНИЕ CdSe ИЗ ЩЕЛОЧНЫХ РАСТВОРОВ

Мормило П. В.[1], *Софронов Д. С.*[2]

[1] Харьковский национальный университет им. В.Н. Каразина
[2] ГНУ НТК «Институт монокристаллов» НАН Украины

pavel.mormilo@mail.ru

Материалы на основе селенида кадмия находят применение: в качестве оптического окна или базового слоя в солнечных батареях, фото- и газовых детекторах, светодиодов зеленого излучения, пленочных транзисторов и др. Основным методом получения селенида кадмия – твердофазное взаимодействие кадмия с селеном при высоких температурах, требующего специального оборудования [1]. Поэтому, разработка простого и эффективного способа получения селенида кадмия является актуальной задачей. Одним из альтернативных путей получения селенидов металлов предложено осаждение из щелочных растворов [2].

В работе приводятся результаты исследования получения частиц CdSe в 1-5M растворах KOH. Частицы получали при взаимодействии нитрата кадмия с селеном в присутствии гидразина при температуре кипения раствора. Время синтеза варьировали от 2 до 8 часов.

Установлено, что не зависимо от условий осаждения образуется селенид кадмия со структурой вюрцита, сформированный сферическими частицами с размером менее 100 нм (рис.1). Выход CdSe повышается с увеличением концентрации щелочи в растворе и продолжительности синтеза и достигает 95-97% при концентрации щелочи в растворе более 3M и времени осаждения 4 часа.

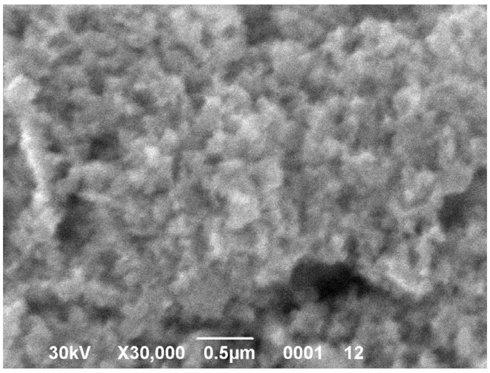


Рис. 1. Микрофотография частиц CdSe, полученных из 3M раствора KOH в течение 4 часов.

[1] Оболончик В.А. Селениды. М.: Металлургия, 1972, 296 с.
[2] D.S. Sofronov, E.M. Sofronova, N.O. Kovalenko, V.V. Starikov, A.S. Gerasimenko, V.N. Baumer, A.M. Lebedinsky, P.V. Matejchenko, E.V. Grishina, S.N. Lavrynenko and A.G. Mamalis. Obtaining a ZnSe furnace charge from aqueous solution // *Nanotechnology Perceptions* 10 (2014) 154–163.

СИНТЕЗ ОСОБО ЧИСТОГО ИОДИДА СТРОНЦИЯ И ИОДИДА ЕВРОПИЯ ДЛЯ ВЫРАЩИВАНИЯ СЦИНТИЛЛЯЦИОННЫХ МОНОКРИСТАЛЛОВ $SrI_2(EuI_2)$

Назаренко Н. В., *Таранюк В. И.*

Институт сцинтилляционных материалов НАНУ

nestagnir@yandex.ua

Щелочногалоидные монокристаллы (монокристаллы, содержащие в качестве основного компонента галогениды щелочных или щелочноземельных металлов) широко применяются для производства сцинтилляционных детекторов разнообразного назначения. Помимо широко используемых и хорошо изученных монокристаллов иодида натрия, допированного иодидом таллия, в последние годы возрос интерес к альтернативным материалам на основе щелочногалоидных монокристаллов, в числе которых оказался и иодид стронция, допированный иодидом европия (II). Возросшая потребность в данном сцинтилляционном материале поставила перед нами задачу разработки методики получения исходного сырья для выращивания монокристаллов $SrI_2(EuI_2)$.

В качестве исходного сырья для синтеза иодида стронция нами использовался продажный карбонат стронция квалификации «хч» (99,0% $SrCO_3$). Разработанная нами методика заключается в следующем: карбонат стронция в алундовых тиглях прокаливается 48 часов в муфельной печи. Полученный оксид стронция (полнота разложения исходного карбоната контролируется гравиметрически) «гасится» водой. Образовавшийся октагидрат гидроксида стронция $Sr(OH)_2*8H_2O$ далее подвергается четырехкратной перекристаллизации из бидистиллированной воды с фильтрованием горячего раствора через фильтры из беззольной фильтровальной бумаги и отбрасыванием маточных растворов на каждой стадии. Вторая и третья перекристаллизация объединяется с очисткой сырья от Ca и Ba, которая осуществляется добавлением рассчитанных количеств фторида аммония и сульфата аммония с целью осаждения сопутствующих стронцию кальция и бария в виде CaF_2 и $BaSO_4$ соответственно. После четвертой перекристаллизации гидрат гидроксида стронция отфильтровывается и сушится в сушильном шкафу. Затем к его взвеси в воде с добавлением рассчитанного количества гидразингидрата небольшими порциями добавляется иод наивысшей чистоты (99,8% min), при этом происходит выделение азота и образуется иодид стронция. Полученный раствор иодида стронция подвергается последовательной очистке активированными углями марки БАУ, катионитами и анионитами, после чего упаривается при атмосферном давлении до достижения температуры кипения раствора 128-132^{0}C. При медленном остывании из раствора выделяются шестиугольные пластинки октагидрата иодида стронция SrI_2*8H_2O. Отфильтрованные кристаллы сушатся в сушильном шкафу до воздушно-сухого состояния, растираются в фарфоровых ступках и сушатся до полного обезвоживания в титановых, кварцевых или пирексовых ампулах при нагревании под вакуумом. Полученное сырье пригодно для выращивания монокристаллов $SrI_2(EuI_2)$ из расплавов по методу Чохральского или Стокбаргера – Бриджмена.

Разработанная ранее методика синтеза безводного иодида европия (II) заключалась в синтезе гексагидрата иодида европия (III) выпариванием досуха раствора оксида европия (III) в иодоводородной кислоте с последующим нагреванием его в смеси с избытком иодида аммония под вакуумом. Нами предложена упрощенная методика, заключающаяся в твердофазном синтезе иодида европия (II) взаимодействием оксида европия (III) с двукратным против стехиометрии количеством иодида аммония при нагревании в вакууме. Полученный нами продукт в дальнейшем будет использован для выращивания монокристаллов $SrI_2(EuI_2)$.

ВЛИЯНИЕ МАРГАНЦА НА СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ЧАСТИЦ СУЛЬФИДА ЦИНКА

Орешина А. О.[1], *Софронов Д. С.*[2]

[1] Харьковский национальный университет им. В.Н. Каразина
[2] ГНУ НТК «Институт монокристаллов» НАН Украины, г. Харьков

orexbuk@mail.ru

Сульфиды металлов рассматриваются как перспективные материалы для извлечения тяжелых металлов из водных объектов. Установлено, что частицы ZnS способны извлекать кобальт из водных растворов (сорбционная емкость составляет 5.6 мг/г для частиц с удельной поверхностью порядка 2 м^2/г при pH 5.5) [1]. Одним из путей повышения сорбционных свойств является введение компонентов, способных увеличить сорбционную емкость. В качестве такой добавки рассматриваются оксиды марганца, обладающие по литературным данным высокими сорбционными свойствами [2].

В работе приводятся результаты исследования получения совместных частиц сульфида цинка с оксидами марганца и определения сорбционной емкости по отношению к кобальту. Осаждение проводили из тиомочевинных растворов при температуре 90°C и pH 12 в течение 2 часов, или сульфидом натрия при комнатной температуре. Сорбцию кобальта проводили в модельном растворе с содержанием кобальта 5-150 мг/л при комнатной температуре pH 5.5 в течение 40 минут.

В результате получены частицы сульфида цинка, содержащие 1 мас.% марганца (в пересчете на диоксид). Частицы, полученные из тиомочевинного раствора, сформированы сферическими частицами с размером 0,4-0,7 мкм (рис. 1), а при осаждении сульфидом натрия образуются агломерированный осадок, состоящий из субмикронных частиц (менее 100 нм).

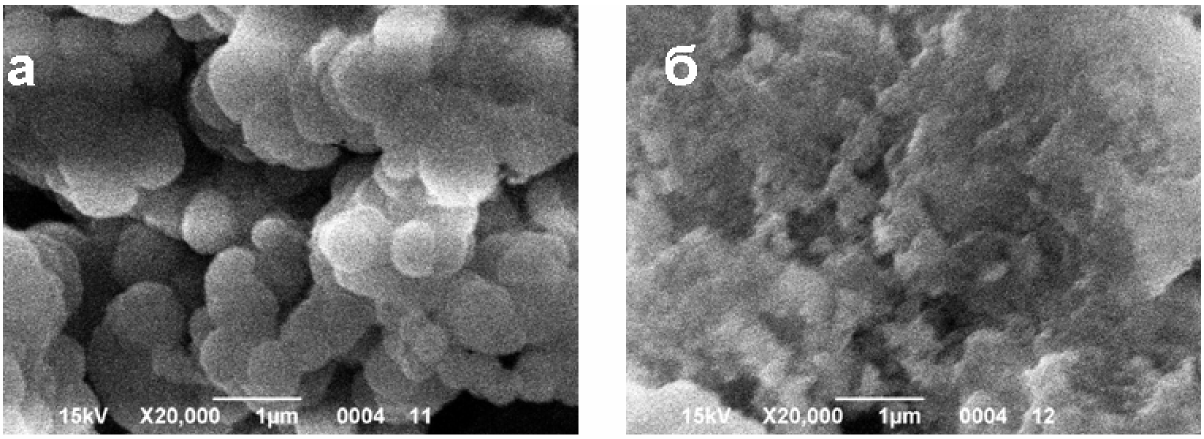


Рис. 1. Микрофотографии частиц, полученных при осаждении тиомочевиной (а) и сульфидом натрия (б).

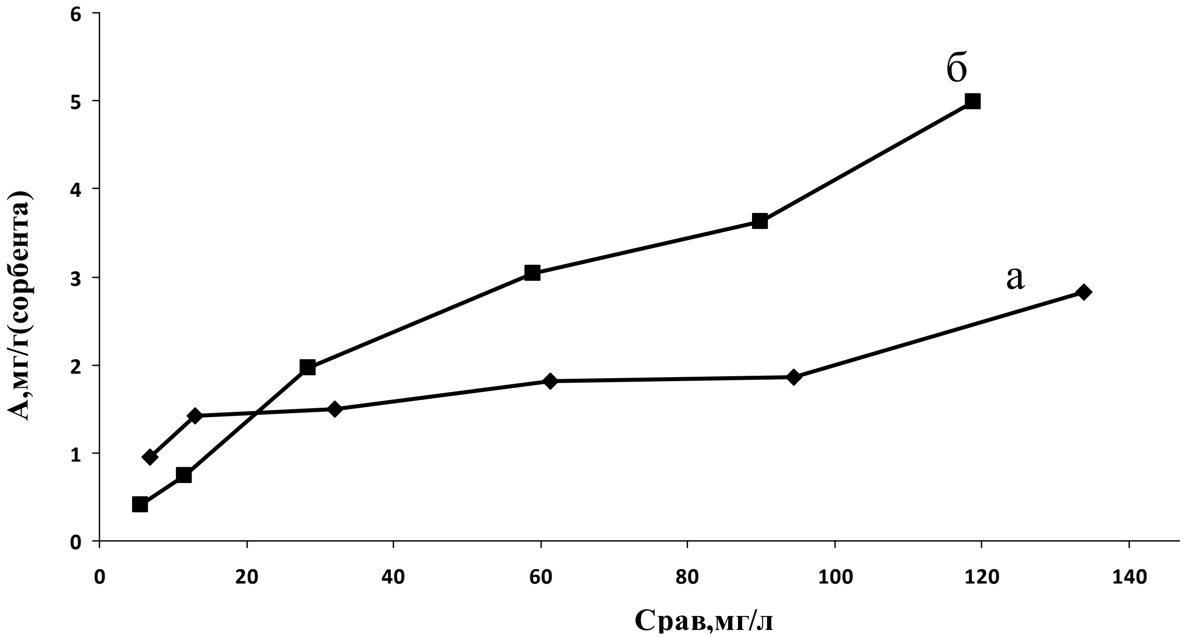


Рис. 2. Изотерма сорбции кобальта на сульфиде цинка с марганцем, полученного при осаждении тиомочевиной (а) и сульфидом натрия (б).

Изотермы сорбции представлены на рис. 2. Определено, что сорбционная емкость по отношению к кобальту для частиц, полученных из тиомочевинного раствора, составляет около 2 мг/г, а для частиц, полученных при осаждении сульфидом натрия – 11,2 мг/г.

Таким образом, введение марганца в сульфид цинка не оказывает существенного влияния на сорбционную емкость частиц по отношению к кобальту. Более существенное влияние на величину сорбционной емкости оказывает величина удельной поверхности частиц.

[1] Софронов Д.С., Беликов К.Н., Камнева Н.Н., Брылева Е.Ю., Булгакова А.В. Получение субмикронных частиц ZnS и их сорбционные свойства // Сорбционные и хроматографические процессы - 2014. – Т.14, №1. – С. 159-165.
[2] Runping Han, Weihua Zou, Yi Wang, Lu Zhu. Removal of uranium(VI) from aqueous solutions by manganese oxide coated zeolite: discussion of adsorption isotherms and pH effect // Journal of Environmental Radioactivity 93 (2007) 127-143.

СИНТЕЗ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ НАДПРОВІДНОЇ ФАЗИ $Y_2Ba_5Cu_7O_{15+x}$

Пилипенко А. О., Неділько С. А., Дзязько О. Г., Неділько С. А.

Київський національний університет імені Тараса Шевченка

pilipenko.anastasiya@yandex.ua

Останнім часом, високотемпературні надпровідники системи YBCO користуються великою популярністю, це пояснюється синтезом нової надпровідної фази $Y_3Ba_5Cu_{18}$ (Y358), що має критичну температуру вище 100K [1]. У 2010 році повідомили про синтез нових надпровідників на основі ітрію. Припускають, що кількість площин CuO_2 і кількість ланцюжків CuO пов'язані з числом атомів Ba, і атомів Y. У надпровідній фазі Y123, є один Y-атом і два Ba-атоми, то Cu має бути три атома. У сполуки Y358, є три Y-атоми і п’ять Ba-атомів, тому Cu має бути вісім атомів. За таким принципом, у даній роботі представляється синтез нової $Y_2Ba_5Cu_7O_{15+x}$ (Y257) фази [2].

Мета даної роботи полягала у синтезі та дослідженні властивостей $Y_2Ba_5Cu_7O_{15+x}$. Вихідні реагенти аналізувалися на вміст металів трилонометричним титруванням. Синтез проведено твердофазним методом, використовуючи, у якості вихідних речовин відповідні оксиди та/або карбонати у певному стехіометричному співвідношенні. Технологія даного методу полягала у ретельному механічному перемішуванні вихідних речовин і прожарюванні з багаторазовим проміжним перетиранням та пресуванням.

З метою контролювання перебігу твердофазної реакції зразки було досліджено методом ІЧ-спектроскопії на спектрометрі Spectrum BX FT-IR (Perkin Elmer) в таблетках з KBr.

Фазовий склад та параметри кристалічної гратки одержаної сполуки проаналізовано методами рентгенівської порошкової дифракції на дифрактометрах ДРОН-3 та Shimadzu LabX XRD-6000. Результати дослідження показали, що сполука має орторомбічну сингонію та Pmmm просторову групу симетрії. Кристалографічні параметри надпровідної фази дорівнюють: a=3,81(6)Å, b=3,86(3) Å, c=26,48(3) Å.

Морфологія та розміри частинок порошку досліджувались методами скануючої електронної мікроскопії. Результати мікроскопічного аналізу показали, що зразок складаються з мікрочастинок з розмірами в інтервалі 10-50 μм. Середній розмір частинок близько 15 μм. Статистичний аналіз отриманих даних показав, що спостерігається досить вузький розподіл мікрочастинок за розмірами, але присутність відносно великих мікрочастинок пояснюється здатністю до агрегації.

[1] A.Alibadi, Y.A.Farschi, M.Akhavan, A new Y-based HTSC with Tc Above 100 K. Physica C. 469 (2009) 2012-2014.

[2] P.Udomsamuthirun, T.Kruaehong, T.Nilkamjon, S.Ratreng, The New Superconductors of YBaCuO Materials. Journal of Superconductivity and Novel Magnetism.23 (2010) 1377-1380.

ІНФРАЧЕРВОНА СПЕКТРОСКОПІЯ В ДОСЛІДЖЕННІ ЗРАЗКІВ ТИПУ $Ca_{1-2x}R_{2x}Mo_{1-x}Ge_xO_4$, ДЕ R = Eu, Er, Ce ($0 \le x \le 0{,}2$)

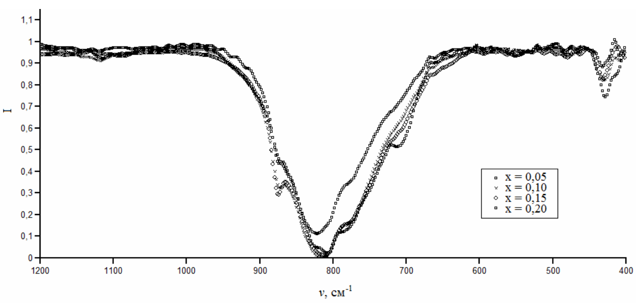
Сліпець А. А., Войтенко Т. А., Неділько С. А

Київський національний університет імені Тараса Шевченка

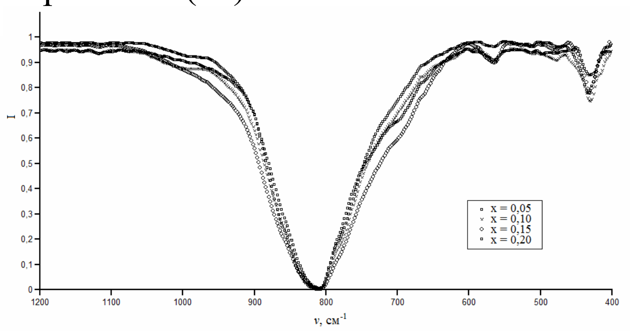
giva@online.ua

Металеві молібдати мають великий потенціал застосування в різних областях: як люмінофори, оптичні волокна, сцинтилятори та інші. Тому матеріали на їхній основі продовжують викликати інтерес в науковому оточенні. Кристал кальцій молібдату ($CaMoO_4$) має структуру повеліту (тетрагональний, просторова група I41/a), і привертає до себе велику увагу за рахунок можливості застосування в ролі фотолюмінесцентного випромінювача [1]. Кальцій молібдат можна використовувати як перспективну вихідну матрицю для легування рідкісноземельними елементами та отримання люмінофорів.

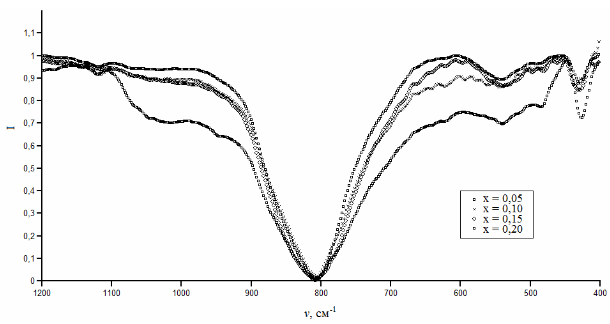
Під час проведення дослідження, беззаперечно є важливим підбір раціонального методу синтезу, але не можна нехтувати методами якісного контролю проходження синтезу. Серед широкого різноманіття, добре себе зарекомендував метод інфрачервоної спектроскопії (ІЧ).



а



б



в

Рис. 1. ІЧ-спектри для серії зразків типу $Ca_{1-2x}R_{2x}Mo_{1-x}Ge_xO_4$, де $0 \le x \le 0{,}2$:
а) R = Eu; б) R = Er; в) R = Ce.

Всі зразки систем виготовляли методом твердофазного синтезу. Вихідні речовини були промислового виробництва і кваліфікації не нижче "х.ч.". Для синтезу зразків використовувалися молібдатна кислота, європій (III) та германій (IV) оксиди, ербій (III) та церій (III) нітрати, кальцій карбонат.

Всі реактиви, що використовувались для синтезу матеріалів були проаналізовані на вміст катіону відповідного металу. Вміст іонів рідкісноземельних елементів визначався прямим трилонометричним титруванням з індикатором ксиленоловим оранжевим.

Для синтезу зразків $Ca_{1-2x}R_{2x}Mo_{1-x}Ge_xO_4$, де R – Eu, Ce, Er твердофазним методом порошки Eu_2O_3 – $Ce(NO_3)_3$ – $Er(NO_3)_3$, GeO_2, H_2MoO_4 та $CaCO_3$ ретельно гомогенізували та прожарювали, використовуючи ступінчастий нагрів з проміжними перетираннями протягом 30 год. Початкова температура нагріву складала 400^0C з кроком нагріву 200^0C до кінцевої температури 1000^0C.

Формування молібдат-аніону контролювали за допомогою ІЧ-спектроскопії. ІЧ-спектри записували на спектрофотометрі PerkinElmer у проміжку 1400-400 $см^{-1}$, використовуючи пресування таблеток з KBr.

На рис. 1 зображено ІЧ-спектри для серії зразків типу $Ca_{1-2x}R_{2x}Mo_{1-x}Ge_xO_4$. Згідно літературних даних [2], коливання в області 900 $см^{-1}$ відносяться до симетричних коливань груп O-Mo-O; в області 840-750 $см^{-1}$ – асиметричних коливань груп Mo-O-Mo; в області 400-600 $см^{-1}$ – симетричних коливань груп Mo-O-Mo. Симетричні місткові коливання групи Ge-O-Ge спостерігається в області 548-567 $см^{-1}$, а інтенсивні смуги в області 690-800 $см^{-1}$ можна інтерпретувати як валентні коливання групи O-Ge-O [3]. Аналіз спектрів досліджуваних зразків показав незначний зсув смуги поглинання молібдату в короткохвильову область. Це можна пояснити накладанням смуг коливання двох видів іонів MoO_4^{2-} та GeO_4^{2-}, що формуються під час синтезу.

[1] Braziulis G. Sol-gel derived europium doped $CaMoO_4$: Eu with complex microstructural and optical properties / G. Braziulis, R. Stankeviciute, A. Zalga // materials science. – 2014. – V. 20, №1. – P. 90-96.
[2] Сазонова О.І. Деякі уточнення стану аніонів молібдену(vi) у підкислених водних розчинах / О.І. Сазонова, К.Є. Білоусова, Г.М. Розанцев, Н.Д. Щепіна // Наукові праці ДонНТУ. Серія: Хімія і хімічна технологія – 2012. – Т. 19(199). – С. 48-55.
[3] Илюхин В. Соединения редкоземельных элементов / Москва: Наука. – 1983. – 284 с.

КОНТРОЛЬ ПРОЦЕСУ ОСАДЖЕННЯ ПЛІВОК ZnSe З ВОДНОГО РОЗЧИНУ НАТРІЙ ГІДРОКСИДУ МЕТОДОМ ІНВЕРСІЙНОЇ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРІЇ

Созанський М. А.[1], *Чайківська Р. Т.*[2], *Стаднік В. Є.*[1], *Шаповал П. Й.*[1], *Ятчишин Й. Й.*[1]

[1] Кафедра аналітичної хімії, Національний університет «Львівська політехніка»
[2] Кафедра технології органічних продуктів, Національний університет «Львівська політехніка»

sozanskyi.m@gmail.com

Для синтезу плівок цинк селеніду методом хімічного осадження використовували свіжоприготовані розчини цинк хлориду ($ZnCl_2$), натрій гідроксиду (NaOH), як комплексуючого реагента, гідразин гідрату ($N_2H_4 \cdot H_2O$) і елементарного селену (Se). Молярна концентрація цинк-вмісної солі у робочому розчині змінювалася в межах від 0,02 М до 0,10 М, натрій гідроксиду від 2,0 М до 7,0 М, гідразин гідрату від 0,05 М до 0,20 М, селену від 0,02 М до 0,12 М, час осадження – від 10 до 60 хв, температура – від 50 до 90 °С. Осадження проводили на попередньо підготовані скляні підкладки площею 3,24 см^2.

Проведений рентгенофазовий аналіз зразка плівки (ДРОН-3.0, Cu-Kα-випромінювання) підтвердив наявність фази сполуки ZnSe в плівці зі структурою сфалериту (рис. 1).

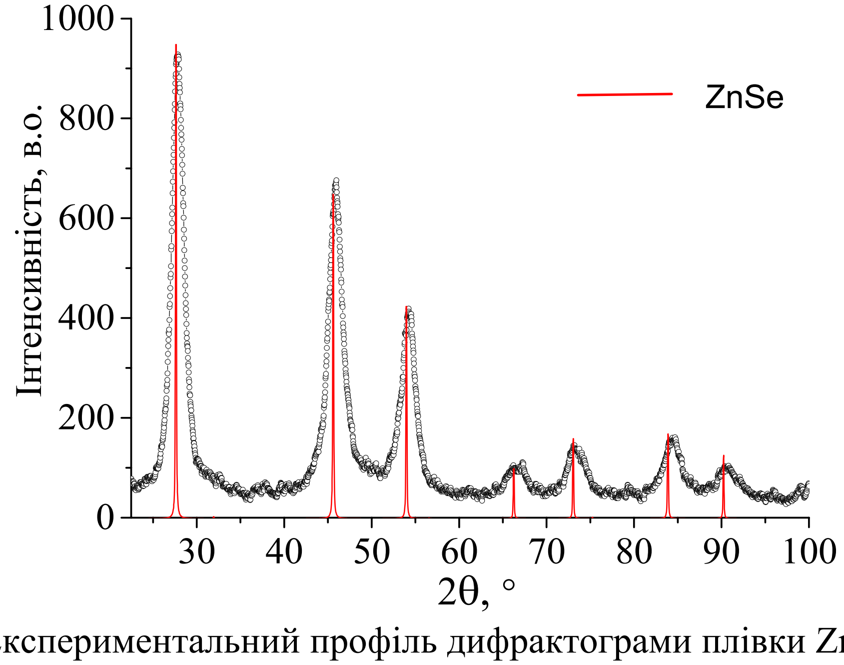


Рис. 1. Експериментальний профіль дифрактограми плівки ZnSe, та її порівняння з лініями теоретичної дифрактограми ZnSe.

Результати досліджень морфології поверхонь плівок ZnSe на растровому електронному мікроскопі (РЕМ-106И, «Селмі») показують, що вони є суцільними, повністю покривають поверхню підкладки і містять велику кількість зерен сферичної форми. Результати мікроаналізу отриманих покриттів, показують практично стехіометричне співвідношення Zn/Se. За допомогою атомно-силової скануючої зондової мікроскопії (Solver P47 PRO, Росія) отримано тривимірні зображення і розраховано параметри морфології поверхонь плівок ZnSe. Аналіз гістограм висот кристалічних зерен над загальною поверхнею плівок показує, вони є упаковані зернами різних розмірів.

Для контролю процесу осадження досліджували вміст цинку в плівках ZnSe методом інверсійної вольтамперометрії (аналізатор «АКВ-07 МК», Росія). Для цього плівки ZnSe розчиняли в точному об'ємі 0,2 М розчину хлоридної кислоти і методом добавок визначали концентрацію йонів Zn^{2+}. На основі отриманих даних розраховано масу цинку в плівках на 1 $см^2$ в залежності від концентрації у робочому розчині цинк хлориду, натрій гідрокиду, гідразин гідрату, селену, часу і температури осадження (табл. 1).

З даних табл. 1, видно, що із збільшенням концентрації солі цинку, натрій гідроксиду, гідразин гідрату, селену в робочому розчині, маса цинку у плівках зростає до деяких значень, після яких не відбуваються значні зміни вмісту цинку в плівках. Збільшення температури і тривалості осадження приводить спочатку до зростання маси цинку, потім до помітного її зменшення, що можна пояснити швидшим виснаженням робочого розчину, та значним утворенням у вигляді осаду сполуки ZnSe.

Табл. 1. Значення маси цинку на 1 $см^2$ у плівках ZnSe від різних умов осадження.

	$C(ZnCl_2)$, М				
	0,02	0,04	0,06	0,08	0,10
m (Zn), мкг	2,77	20,85	27,32	29,95	29,56

	C(NaOH), М					
	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0	7,0
m (Zn), мкг	16,18	22,61	26,65	29,72	28,87	26,98

	$C(N_2H_4 \cdot H_2O)$, М						
	0,05	0,075	0,10	0,125	0,15	0,175	0,20
m (Zn), мкг	15,56	23,01	26,07	28,61	29,80	29,54	29,67

	C(Se), М					
	0,02	0,04	0,06	0,08	0,10	0,12
m (Zn), мкг	3,47	7,87	14,29	23,52	29,78	29,57

	τ, хв					
	10	20	30	40	50	60
m (Zn), мкг	6,62	14,40	23,22	29,84	27,08	21,51

	t, °C				
	50	60	70	80	90
m (Zn), мкг	5,14	9,05	15,10	29,86	22,77

Товщину плівок ZnSe визначали профілометрично (DEKTAK IIA "SLOAN"). В залежності від умов осадження вона становить в межах від 80 до 450 нм. Проведені дослідження дають можливість оптимізувати параметри осадження тонких суцільних плівок ZnSe методом хімічного осадження.

О РЕЗУЛЬТАТАХ АНАЛИЗА СВОЙСТВ ГЛИНИСТЫХ СЫРЬЕВЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ БЕЗОБЖИГОВЫХ МУЛЛИТОКОРУНДОВЫХ ОГНЕУПОРОВ

Харыбина Ю. В.

Национальный технический университет
«Харьковский политехнический институт»

hyvbyv86@mail.ru

В связи с возросшей необходимостью замещения дорогостоящих импортных сырьевых материалов и готовых огнеупорных изделий на внутреннем рынке Украины актуальной технологической задачей становится создание и расширение базы сырьевых материалов для экономически эффективного производства современных огнеупорных изделий, прежде всего безобжиговых. Для успешного решения этой задачи необходимо проводить детальное изучение фазового состава основных доступных составляющих, используемых в качестве сырья при производстве безобжиговых высокоглиноземистых огнеупоров, а именно - лома муллитокорундовых изделий, спеченного корунда, а так же отечественных глинистых компонентов, выполняющих функции связующего вещества на стадии формования и кристаллообразующего компонента на стадии термообработки указанных изделий.

В качестве объектов исследования в работе были выбраны следующие потенциально пригодные для формирования основы безобжиговых огнеупоров компоненты, доступные на внутреннем рынке Украины: глина огнеупорная Новорайского месторождения марки ДН–2, каолин Обозновского месторождения марки КО–1, спеченный корунд (СК), лом муллитокорундовых изделий типа МКВ–72.

С использованием рентгенофазового метода анализа было проведено изучение минералогического состава всех входящих в указанный комплекс материалов образцов сырья и лома бывших в употреблении огнеупорных изделий, выполненное на рентгеновском дифрактометре типа ДРОН – 3М ($Cu_{K\alpha}$-излучение, N_i-фильтр). Кроме того, для глины и каолина был проведен дифференциально-термический анализ с применением дериватографа системы F. Paulik – J. Paulik – L. Erdey (Венгрия) в интервале температур 20 – 1000°С со средней скоростью нагрева около 10°С/мин.

Результаты проведенного рентгенофазового анализа показали, что на рентгенограммах каолина и огнеупорной глины обнаруживаются дифракционные максимумы, относящиеся к минералу каолинит, как основной кристаллической фазе глинистых компонентов. Кроме указанного минерала в огнеупорной глине также присутствуют дифракционные линии кварца и слюды. Рентгенограммы лома огнеупорных изделий типа МКВ–72 и спеченного корунда, в свою очередь показали, что основными фазами в них являются корунд с муллитом и корунд со следами муллита, соответственно.

Результаты дифференциально-термического анализа (ДТА) каолина показали, что на ДТА-кривой наблюдается два эндотермических эффекта (–) 100°C и (–) 590°C. Первый эффект связан с удалением адсорбционной воды, второй – с удалением конституционной воды. Из-за эндотермической дегидратации происходит образование разупорядоченной (рентгеноаморфной) фазы метакаолина (дисиликата алюминия). Структура метакаолина представляет собой смесь рентгеноаморфных оксидов кремния и алюминия. Метакаолин термически стабилен до 925°C. При более высокой температуре он из рентгеноаморфного переходит в кристаллическое состояние – дефектную алюмокремниевую шпинель. Дальнейшее увеличение температуры прокаливания до (+) 1050°C приводит к превращению шпинели в муллит и кристобаллит.

На ДТА-кривой глины Новорайского месторождения наблюдаются два эндотермических эффекта (–) 140°C и (–) 590°C. Первый эффект, по аналогии с каолином, связан с удалением адсорбционной воды, второй – с удалением конституционной воды. Первый экзотермический эффект при температуре свыше (+) 980°C для глины обусловлен кристаллизацией нового вещества – муллита и γ-глинозема. Наличие второго эндотермического эффекта позволяет предположить, что основным минералом исследуемой глины является каолинит – $Al_4[Si_4O_{10}](OH)_8$.

Таким образом, с использованием методов рентгенофазового и дифференциально-термического анализа комплексно был изучен фазовый состав используемых сырьевых материалов, что является необходимым условием для успешного моделирования и описания закономерностей процессов, протекающих в глинистых компонентах безобжиговых огнеупоров. Использование приведенных выше результатов потенциально позволит априорно определять свойства результирующих изделий, а также проводить сравнительный анализ полученных при производстве соответствующих огнеупоров практических результатов с теоретически предсказанными для них характеристиками. Это, в свою очередь должно обеспечить возможность установления зависимостей свойств безобжиговых огнеупорных изделий от их сырьевого состава.

АНАЛІТИЧНА ХІМІЯ

ВАЛИДАЦИЯ МЕТОДИКИ КОЛИЧЕСТВЕННОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ КВЕРЦЕТИНА В ПРЕПАРАТЕ «ЛИПОФЛАВОН, ЛИОФИЛИЗАТ ДЛЯ ПРИГОТОВЛЕНИЯ ГЛАЗНЫХ КАПЕЛЬ»

Бида Д. С., Юрченко О. И.

Харьковский национальный университет имени В. Н. Каразина

darya.bida@yandex.ru

Для того чтобы аналитическая методика заняла достойное место в системе обеспечения качества, соответствовала своему назначению, то есть гарантировала достоверные и точные результаты анализа, предусмотрена процедура валидации аналитических методик.

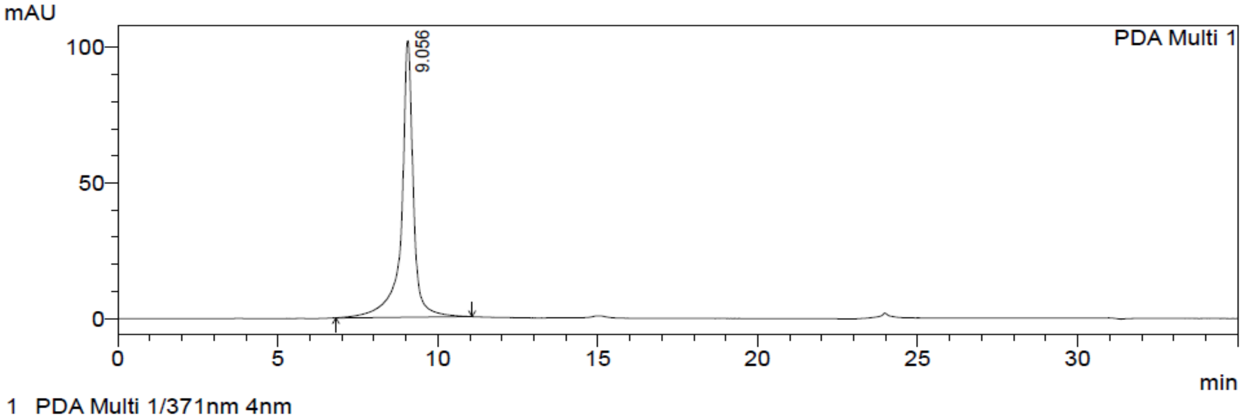
Валидация аналитической методики – это установленный процесс проверки характеристик аналитического метода на соответствие своего предназначения, проводимый в лабораторных условиях или, экспериментальное доказательство того, что методика пригодна для решения поставленных задач. В соответствии с требованиями ДФУ 2.0 (Державна фармакопея України) для валидации методики количественного определения аналитов в лекарственных формах следует оценить следующие характеристики: правильность, точность, которая включает в себя сходимость и внутрилабораторную точность, селективность (специфичность), линейность, диапазон применения, робастность (устойчивость методики к изменениям).

Методика количественного определения кверцетина представляет собой процесс высокоэффективной жидкостной хроматографии в градиентном потоке. Хроматографирование проводилось с использованием диодно-матричного детектора, длина волны детектирования составляла 371 нм; скорость потока 1 мл/мин; объем вводимой пробы 10 мкл.

На первом этапе работы была доказана пригодность хроматографической системы: относительные стандартные отклонения площадей пиков стандартного и испытуемого растворов не превышают 1,5%, коэффициент асимметрии, рассчитанный по пику кверцетина из хроматограмм растворов сравнения, не более 1,2, число теоретических тарелок – свыше 4000 (Рис.1).

Оценка селективности методики заключалась в следующем: в условиях методики основной пик кверцетина отделяется от компонентов матрицы (фосфатидилхолин и лактоза), была проверена спектральная чистота пика кверцетина и сравнение спектра пика кверцетина для испытуемого раствора и раствора стандартного образца кверцетина. Чистота пика кверцетина в стандартном образце наблюдается при длине волны 370,59 нм, а для кверцетина в препарате – при 370,47 нм.

Правильность методики была проверена путем соответствия между известным истинным значением (внешний международный стандарт) и найденным значением (среднее значение), полученным с использованием данной методики в нескольких параллельных измерениях. Полученный результат (98,2±0,1)% не превышает погрешность методики, которая определена в аналитической документации в диапазоне применения на препарат «Липофлавон» как (100±10)% (от 0,67 до 0,83 мг во флаконе).



PeakTable

PDA Ch1 371nm 4nm

Peak#	Ret. Time	Area	Height	Area %	Tailing Factor (10%)	Theoretical Plate#
1	9.056	2677276	101939	100.000	0.878	4452.881
Total		2677276	101939	100.000		

Рис. 1. Отчет по хроматографии испытуемого раствора.

Для доказательства линейной зависимости площади пика от концентрации кверцетина в растворе готовили 5 растворов с концентрациями 0,6 мг/мл, 0,7 мг/мл, 0,8 мг/мл, 0,9мг/мл, 1 мг/мл. Каждый раствор анализировали трижды и определяли коэффициенты линейной регрессии. Коэффициент корреляции составил 1,00. Средние показатели площадей изменяются прямо пропорционально изменениям концентрации кверцетина в растворе.

Диапазон применения методики количественного определения в лекарственных препаратах может составлять от 80 до 120% от номинального содержания действующего вещества. В нормативной документации препарата (МКЯ) содержание кверцетина находится в пределах от 0,67 до 0,83 мг во флаконе, т.е. 0,75 мг ±10% (100%±10%), что в пределах требований к диапазону применения для лекарственных средств.

Для определения точности метода количественного определения 5 раз хроматографировали испытуемый раствор по данной методике в течение одного дня. Критерий данного показателя – относительное стандартное отклонение. Относительное стандартное отклонение Sr = 0,92%, что для варьирования показателя концентрации кверцетина, полученного по предложенной методике, соответствует разбегу не более ±0,01 мг.

Для определения сходимости результатов анализа (как показатель стабильности применяемого метода ВЭЖХ) хроматографировали 3 раствора по 2 параллели препарата с концентрациями кверцетина в диапазоне от 80 до 120%. Среднее относительное стандартное отклонение площадей пиков составило 1,24%, что соответствует погрешности ±0,023 мг.

Для проверки робастности хроматографической методики определяли стабильность растворов во времени, влияние субъективного фактора (разные аналитики). Влияние субъективного фактора не подтверждается результатами исследования в ходе определения внутрилабораторной точности.

Таким образом, валидированная методика количественного определения кверцетина в препарате «Липофлавон, лиофилизат для приготовления глазных капель» пригодна для дальнейшего применения.

КОЛЬОРОМЕТРИЧНІ СКАНЕР-ТЕХНОЛОГІЇ ДЛЯ ВИЗНАЧЕННЯ АКТИВНОГО ХЛОРУ У ВОДОПРОВІДНІЙ ВОДІ

Бохан Ю. В., Квас В. М.

Кіровоградський державний педагогічний університет
імені Володимира Винниченка

yuliya.bohan@mail.ru

Водопровідна вода обробляється хлором для знезараження, так як активний хлор здатний пригнічувати ферментні системи мікробів - збудників хвороб. Для хлорування води на водопровідних очисних станціях використовують рідкий хлор і хлорне вапно (для станцій малої продуктивності). При введенні хлору в воду утворюються гіпохлоритна і хлоридна кислоти. Йони, що утворюються в результаті дисоціації гіпохлоритної кислоти володіють поряд з недисоційованими молекулами гіпохлоритної кислоти бактерицидними властивостями. Суміш (Cl_2 + HOCl + $OC1^-$) називають активним хлором. Правильне дозування хлору виключно важливо. Недостатнє дозування хлору може призвести до того, що він не буде спричинювати необхідної бактерицидного дії, а зайва кількість погіршує якість води, тому вкрай необхідно контролювати вміст хлору в воді [1].

Ефективність аналітичного контролю залежить від системи його організації, забезпечення якості результатів хімічного аналізу за рахунок обладнання, реактивного забезпечення тощо. На сьогодні актуальною проблемою залишається розробка методів, які б являли собою спрощені прийоми і пристосування для швидкого виявлення, і оцінки вмісту тих чи інших компонентів у різних об’єктах, найчастіше у позалабораторних умовах [2].

Відомо, що достатньо добре зарекомендували себе тестові засоби хімічного аналізу, у яких при визначенні концентрації компонент, що контролюють або продукти його реакції концентрують у тест-матриці. Найбільш доступна матриця для тест-систем – целюлозний папір. Доведено, що недоліком використання тест-систем на основі целюлозного паперу є можливість механічного руйнування матриці та недостатня відтворюваність результатів визначень, що пов’язано зі природою матриці. Актуальним залишається пошук нових матриць що використовуються у тестових методиках, або модифікація вже існуючих, та розробка на їх основі експресних тест–систем з покращеними метрологічними характеристиками, та більш досконалими способами реєстрації аналітичного сигналу і напівкількісного визначення аналізуємих речовин [2].

Існуючі методи визначення активного хлору, або трудомісткі (титриметрія), або є недостатньо точними (потенціометрія, візуальна колориметрія). Для експрес–визначення хлору у водопровідній воді зручно користуватися йодокрохмальним індикаторним папером, однак чутливість цього методу недостатня, щоб визначати хлор на рівні ГДК. В роботі запропоновано покращити метрологічні характеристики визначення хлору у водопровідній воді використанням кольорометричних сканер–технологій [3,4]. При підготовці тестового носія використано спеціальний режим експонування індикаторного паперу, що дозволяє сфокусувати забарвлені продукти аналітичної реакції в окремій зоні носія за рахунок ефекту фільтрації. Спостерігали нерівномірне розподілення зони забарвлення, що практично унеможливило використання візуальних кольорометричних шкал. Саме тому для обчислення кольорометричних характеристик тестових матриць запропановано використати спеціальні комп'ютерні програми для обробки зображень, що дозволяють по значенням інтенсивності забарвлення окремих пікселей, що складають зображення кольорової зони розраховувати сумарну функцію дифузного відбиття з врахуванням фонового забарвлення тестового носія. Градуйовані залежності в координатах яскравість одного із вибраних каналів (R, G, B) – концентрація досліджуваного аналіту описуються спадаючою експонентою 1–го порядку. Градуйована залежність при визначенні хлору побудована для найменш яскравого кольорового каналу G, оскільки саме на цьому каналі спостерігається зміна концентрації хлору, що призводить до більш помітної зміни аналітичного сигналу.

В якості методу незалежного контролю тест–методу у роботі використано титриметричний метод, що засновано на окисленні йодиду активним хлором до йоду, який відтитровують тіосульфатом натрію (табл.1).

Результати визначення активного хлору у водопровідній воді
м. Кіровограду (n=5; P=0,95)

Об'єкт аналізу	Знайдено тест–методом, мг/л	Знайдено титриметричним методом, мг/л	Норми вмісту активного хлору, мг/л
Водопровідна вода	0,7±0,3	0,78±0,12	min 0,3–0,5 max 1,0–1,2

Порівняльний аналіз результатів хімічного аналізу, проведений різними методами доводить, що перевищення вмісту активного хлору не зафіксовано.

Запропонована в роботі методика, дозволяє покращити метрологічні характеристики стандартної візуально–колориметричної тестової методики та спрощує процес обробки одержаного аналітичного сигналу й сприяє підвищенню оперативності контролю якості води. Мінімальна концентрація хлору, що визначається за запропонованою методикою складає 0,07 мг/л; похибка вимірювання концентрації активного хлору при вмісті 1 мг/л складає 10%, що допустимо для тест–методів хімічного аналізу.

[1] Панталер Р. П., Егорова Л. А., Авраменко Л. И., Бланк А. Б. Экспрессное полуколичественное определение остаточного активного хлора в питьевой воде с помощью индикаторной бумаги // Журн. аналит. химии. - 1996. - Т. 51, №5.-С. 521-524.
[2] Амелин В.Г. Тест-метод определения суммарных показателей качества вод с использование индикаторных бумаг .// Журн. аналит. химии. -2004.- Т. 55, № 5. -С. 532-538.
[3] Вершинин В. И., Соколова О. В. Визуальный эффект качественной реакции как аналитический признак для компьютерной идентификации ионов // Вестн. Омск. гос. ун-та. -1999. - Вып. 3.- С. 61-63.
[4] Применение сканера и компьютерных программ цифровой обработки для количественного определения сорбированных веществ/ Шишкин Л.Ю., Дмитриенко С.Г., Медведева О.М., Бадакова С.А., Пяткова Л.Н.// Журн. аналит. химии. - 2004. - Т.59. - № 2. - С.119-124.

ИНДИКАТОРНЫЕ ПЛЕНКИ, СОДЕРЖАЩИЕ ВАНИЛИН, ДЛЯ ОБНАРУЖЕНИЯ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ КАТЕХИНОВ

Верютина Д. М., Коновалова О. Ю., Пантелеймонов А. В.

Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина

dashaverutina@gmail.com

Одним из современных направлений развития аналитической химии являются тестовые методы анализа, позволяющие быстро оценить наличие и полуколичественно определить содержание компонента, провести предварительный скрининг проб. Большинство работ в этой области посвящено анализу неорганических веществ, исследований с биологически активными веществами значительно меньше. В связи с этим разработка методики экспрессного и дешевого контроля содержания катехинов, биофлаваноидов, обладающих Р-витаминным действием, в пищевых продуктах и лекарственных препаратах представляется актуальной задачей.

Предлагаемая тест-методика обнаружения катехинов основана на реакции их взаимодействия с ванилином в кислой среде. В качестве тест средств использовали пленки отвержденного желатинового геля, содержащие ванилин и додецилсульфат натрия (ванилин-пленки) [1]. При контакте с раствором катехинов в кислой среде бесцветная ванилин-пленка приобретала розовый цвет. Максимум светопоглощения индикаторных пленок после тест-реакции фиксировали при 510 нм.

Ранее нами было установлено, что для создания кислой среды подходят хлороводородная и хлорная кислоты. Для нахождения оптимальных условий обнаружения катехинов с ванилин-пленками как влияющие факторы исследовались: реагент для создания кислой среды и его концентрация в растворе, влияние добавок додецилсульфата натрия в растворы аналита, время контакта индикаторных пленок с анализируемым раствором, время наблюдения аналитического эффекта. Добавки додецилсульфата натрия в диапазоне от 0 до $1 \cdot 10^{-1}$ моль/л в растворы аналита не влияли на результат испытания. Для получения максимального и стабильного аналитического эффекта достаточно выдерживать ванилин-пленки в растворе катехинов, содержащих 2 моль/л хлорной кислоты, 2 мин и наблюдать изменение окраски пленок через 60 мин после контакта с раствором аналита.

Оценены метрологические характеристики предложенной тест-методики: предел определения (c_{lim}) составил $2.4 \cdot 10^{-5}$ моль/л, интервал ненадежности, в котором вероятность обнаружения аналита изменяется от 0 до 1, составил ($0.7 \cdot 10^{-5}$ - $2.4 \cdot 10^{-5}$) моль/л.

[1] L.P. Loginova, O.Yu. Konovalova, Talanta, 77, №2 (2008) 915-923.

КОНТРОЛЬ ВМІСТУ НІКОТИНУ В СИГАРЕТАХ ТА ТЮТЮНОВОМУ ДИМІ МЕТОДОМ ГАЗОВОЇ ХРОМАТОГРАФІЇ З ПОПЕРЕДНІМ КОНЦЕНТРУВАННЯМ НА ПОЛІМЕРНИХ ФІЛЬТРАХ

Губецька Т. С., *Кобилінська Н. Г.*

Київський національний університет імені Тараса Шевченка

Gubetskat@ukr.net

Незважаючи на масштабні рекламні заходи щодо шкоди куріння для здоровя людини, у світі все більше ускладнюється ситуація пов’язана зі збільшенням курців, нарощуванням виробництва сигарет та поява нових їх різновидів, наприклад, нікотинвмісних та безнікотинових електронних сигарет. На сьогоднішній день, регулювання і контроль заправок до електронних сигарет не є стандартизованим і не забезпечує контроль якості продукції для споживача. У ряді досліджень показано, що зазначений виробниками склад речовин заправки відрізняється від дійсного. Тому необхідна оцінка потенційних ризиків від паління електронних сигарет по відношенню до активних і пасивних курців.

У роботі запропоновано різні режими твердофазного концентрування з наступним газохроматографічним визначенням основного алкалоїду тютюну – нікотину, а також інших супровідних компонентів, що знаходяться в тютюні та потрапляють до організму людини під час паління сигарети з основним та побічним димом. У дослідженнях використано ряд найпопулярніших в Україні марок тютюнових сигарет та заправки до електронних сигарет.

Твердофазне концентрування досліджуваних речовин із сигаретного диму проводили в статичному та динамічному режимі, використовуючи серію мембранних волоконних фільтрів на основі полівінілхлориду: АФА-ВП, «Петрянова». Вміст нікотину контролювали методом газової хроматографії із полуменево-іонізаційним детектуванням. За оптимальних умов хроматографування час виходу нікотину становить 9.3 хв. Газ-носій He (2,0 мл/хв), температура печі 50 °С, швидкість нагріву - 10°С/хв, Т=200 °С. інжектор: 270 °С, детектор: 350 °С. Показано, що максимальна сорбційна ємність за нікотином на фільтрах досягається протягом 20 хв при викурюванні чотирьох сигарет. Десорбцію проводили шляхом елюювання метанолом та ізопропанолом протягом 1, 5, 24, 48, 72 та 120 годин. Встановлено, що повнота вилучення нікотину із фільтрів складає 48 годин. $СОЄ_{нікотин}$ для фільтра «Петрянова» становить 0,09 мг/г, а для АФА-ВП -2,2 мг/г.

Розроблено та апробовано технологію контролю вмісту нікотину та інших компонентів тютюнового диму з динамічним твердофазним концентруванням на фільтрах при тривалому палінні звичайних та електронних сигарет. Показано, що в приміщенні площею близько 130 $м^2$, в якому впродовж 1 години курцями було викурено 20 сигарет в навколишнє середовище надходить: від тютюнової сигарети в середньому 0,01±0,008 мг нікотину, тоді як у випадку електронних – на рівні 0,002 мг.

В той самий час було оцінено здатність до поглинання тютюнового диму предметами та матеріалами, які знаходились в приміщенні для куріння сигарет. Дослідженння проведено на зразках дерева, паперу, пластику та тканини. Показано, що за час викурювання однієї тютюнової сигарети нікотин найкраще поглинає тканина.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ЛИКВИДАЦИИ ФЕНОЛОВ ИЗ НАКОПИТЕЛЕЙ КОКСОХИМИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА

Дан Е. Л., Бутенко Э. О., Капустин А. Е.

ГВУЗ "Приазовский государственный технический университет"

danelen@list.ru

В настоящее время на коксохимических предприятиях существуют четыре раздельные системы канализации - феноловая, фекальная, шламовая и ливневая [1].

Сброс фенольных вод в водоемы и водотоки резко ухудшает их общее санитарное состояние, оказывая влияние на живые организмы не только своей токсичностью, но и значительным изменением режима биогенных элементов и растворенных газов (кислорода, углекислого газа). В случае воздействия на организм человека наблюдаются нарушение функций нервной системы,

раздражение слизистых оболочек глаз и дыхательных путей,

негативные реакции кожи. Особую опасность фенола обуславливает его хорошая растворимость в воде.

В связи с этим, проблема очистки сточных вод, в том числе коксохимического производства, является ключевой на пути сокращения вредного воздействия коксохимических предприятий на окружающую среду. В табл. 1 приведен химический состав отдельных компонентов сточных вод предприятий данного типа Украины и стран СНГ.

Табл. 1 Химический состав отдельных компонентов сточных вод коксохимических предприятий Украины и стран СНГ

Компонент	Фенолы летучие	Фенолы многоатомные	Аммиак летучий	Аммиак общий	Роданиды	Цианиды	Сульфиды	Хлориды	Сульфаты	Смолы и масла
Количество, мг/л	250-350	100-140	150-210	800-1400	350-450	20-30	10-40	1500-2000	1300-1600	100-200

В частности, суммарный объем фенольных сточных вод на коксохимических предприятиях в настоящее время превышает 35 млн. м^3 в год (0,4-0,5 м^3 на 1 т кокса).

Анализ литературных источников показал, что выбор методов ликвидации фенолов из накопителей зависит от химического состава загрязнений и требований, предъявляемых к состоянию воды. В зависимости от этого выбирают наиболее эффективный и экономически целесообразный метод.

Широкое распространение получил метод биохимической очистки сточных вод с использованием микроорганизмов (активный ил и культуры специальных бактерий), который позволяет сократить содержание фенолов в сточных водах в 2-6 раз, в зависимости от расхода воды на очистку.

Перспективность развития биохимического метода очистки сточных вод обуславливается возможностью дальнейшего совершенствования биологических установок, улучшения подготовки сточных вод, использования технологического кислорода для интенсификации биологических процессов и т. д. Также данный метод позволяет производить очистку сточных вод от фенолов до уровня ПДК и ниже.

[1] Левин Г. М. Защита водоемов от загрязнений сточными водами предприятий черной металлургии / Г. М. Левин и др. - М. : Металлургия, 1978. - 2016с.

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ ТІОЦІАНАТІВ З ВИКОРИСТАННЯМ РІДИННО-РІДИННОЇ ВОРТЕКС МІКРОЕКСТРАКЦІЇ

Заруба С. В.[1], *Andruch V.*[2], *Вишнікін А. Б.*[1]

[1] Дніпропетровський національний університет ім. Олеся Гончара
[2] P.J. Šafárik University, Moyzesova 11, 04001 Košice, Slovak Republic

zaruba.sv@gmail.com

До найважливіших напрямків розвитку сучасної аналітичної хімії відноситься розробка швидких, простих, недорогих і більш екологічно безпечних методик аналізу. Екстракція – відомий, широко вживаний простий прийом відділення та концентрування речовин, який часто використовується в хімічному аналізі для поліпшення хіміко-аналітичних характеристик, зокрема, чутливості та селективності. На жаль, даний метод має ряд недоліків, основний з яких – використання великої кількості, зазвичай, небезпечних органічних розчинників.

З урахуванням світової тенденції до спрощення і мініатюризації аналізу в останні два десятиріччя були запропоновані ряд мікроекстракційних методів, які зберегли основні переваги класичних екстракційних методів аналізу та водночас внесли значні вдосконалення. В цих методах вдається зменшити об'єм органічних розчинників (до 1-10 мкл) та аналізованих зразків, досягти високих значень коефіцієнтів концентрування (до 10^3 і більше). Такі методики є більш експресними та простими, можуть бути автоматизовані.

Запропоновано нову чутливу методику мікроекстракційного визначення слідових кількостей SCN^-. Використано метод так званої рідинно-рідинної вортекс мікроекстракції (РРВМЕ), в якому для збільшення швидкості міжфазного обміну використовується вортекс – компактний персональний міксер. В ньому можна ефективно перемішувати водну і органічну фазу шляхом струшування і кругових рухів.

Визначення тіоціанатів базується на окисненні SCN^- за допомогою калій йодату в середовищі хлоридної кислоти та утворення комплексного аніона ICl_2^- який екстрагується методом РРВМЕ в присутності астрафлоксину ($АФ^+$) у вигляді іонного асоціатуICl_2–АФ сумішшю амілацетату та тетрахлорметану (1:1, о/о).

Аналіз проводять за наступною методикою: у скляні центрифужні пробірки вносять 1–5 мл аналізованого зразка, який містить від 1,2 до 12 нмоль SCN^-. Потім приливають 1 мл 2 М хлоридної кислоти, 300 мкл 1 ммоль/л калій йодату, доводять об'єм бідистильованою водою до 6,8 мл, ретельно перемішують і витримують протягом 10 хвилин для повного окислення аналіту. Після протікання реакції у пробірку вносять 250 мкл екстракційної суміші органічних розчинників (амілацетат – екстрагент, тетрахлорметан – допоміжний розчинник), 700 мкл 1 ммоль/л астрафлоксину та через 10 с струшують суміш протягом 20 с. По закінченню екстракції, суміш центрифугують 2 хвилини зі швидкістю обертання ротора 3000 об/хв. Після розділення водної та органічної фаз, частину екстракту переносять до скляної кювети з товщиною поглинаючого шару 2 мм і фотометрують при значенні довжини хвилі 555 нм.

В оптимальних умовах проведення аналізу градуювальний графік був лінійний в межах концентрацій SCN^- 0,16 – 1,6 мкмоль/л з коефіцієнтом кореляції $R^2 = 0.9991$. Межі виявлення та кількісного визначення розраховувалися за 3 та 10 σ-критеріями і становили 0,75 та 2,5 мкг/л, відповідно. Розроблена методика може бути застосована для визначення SCN^- у біологічних рідинах людини, наприклад, слині.

СОРБЦИИОННЫЕ СВОЙСТВА НАНОЧАСТИЦ MnO(OH) В ОТНОШЕНИИ РАДИОНУКЛИДОВ ^{90}Sr и ^{137}Cs

Коголь О. С.[1], *Єфімова Н. В.*[1], *Краснопьорова А. П.*[1], *Юхно Г. Д.*[1], *Софронов Д. С.*[2], *Одноволова А. М.*[2]

[1] Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина
[2] ГНУ НТК «Інститут монокристаллов» НАН Украины

alla.p.krasnopyorova@univer.kharkov.ua

Проблема очистки природных и технических вод от радионуклидов имеет важное значение для улучшения экологической обстановки в районах повышенной техногенной деятельности человека.

Особо токсичними являются долгоживущие радионуклиды стронция - 90 и цезия - 137, образуюшиеся в результате испытаний ядерного оружия, работы предприятий ядерного топливного цикла и техногенных катастроф.

Для извлечения радионуклидов из водних растворов широко применяются различные сорбционные материалы: природне и синтетические ионообменники, комплексообразующие, модифицированные, композиционные и другие сорбенты. [1-2]

В последнее время для очистки различных типов загрязненных вод все большее применение находят неорганические сорбенты, имеющие определенные преимущества перед синтетическими органическими ионообменниками. Неорганические сорбционные материалы обладают высокой химической и радиационной устойчивостью и проявляют селективность к некоторым радионуклидам при их сорбции из водних сред. [1-2]

При разработке сорбционных материалов большое внимание уделяется получению частиц с высокой величиной удельной поверхности, что позволяет повысить сорбционную емкость материалов.

Одним из перспективних сорбционных материалов является оксигидрооксид маргаца MnO(OH). К его преимуществам относится простота получения и невысокая стоимость. Однако его сорбционные свойства в отношении радионуклидов изучены недостаточно.

В настоящей работе синтезированы наноразмерные частицы MnO(OH) и изучены его сорбционные свойства в отношении радионуклидов стронция-90 и цезия-137 в зависимости от pH раствора.

Оксигидроксид марганца получали по методике описанной в работе [3].

Сорбционная способность MnO(OH) к радионуклидам ^{90}Sr и ^{137}Cs изучалась методом ограниченного объема (статической сорбции) в интервале значений pH от 2 до 9 при температуре 293,15 К.

Термодинамическое равновесие в системах устанавливалось на основании изучения кинетики сорбции на исследованном сорбенте. Кинетические кривые были получены методом последовательного отбора проб в интервале времени от 0 до τ_∞, где - τ_∞ время установления равновесия между раствором и сорбентом и, измерения радиоактивности сухого остатка аликвоты раствора. Постоянство радиоактивности двух последовательно отобранных проб свидетельствовало об установлении термодинамического сорбционного равновесия в системе.

Радиометрические измерения сухого остатка пробы проводили на установке $\alpha-\beta-$автомат NRR-610 “ Tesla”.

Статистическая ошибка измерений не превышала 5-10%.

Анализ полученных кинетических кривых сорбции радионуклидов на MnO(OH) при разных значениях pH показал, что сорбционное равновесие в системах радионуклид-сорбент для ^{90}Sr и ^{137}Cs наступает через разные промежутки времени. Равновесие между сорбентом ^{137}Cs наступает через 20-30 минут, ^{90}Sr – через 2-4 часа в зависимости от pH среды. Так как энергия гидратации Cs^{+} гораздо ниже энергии гидратации Sr^{2+}, а ионный радиус Cs^{+} больше ионного радиуса Sr^{2+} , то и скорость обмена на сорбенте его гораздо выше, чем скорость обмена стронция. Сорбционные свойства сорбентов зависят от целого ряда факторов, таких как структура сорбента, природа и физико-химические свойства сорбируемых ионов (энергия гидратации, заряд, радиус иона) концентрация ионов в растворе, pH раствора.

Обнаружено, что сорбция двухвалентного и сильногидратированного стронция ($-\Delta H^{o}_{гидр.}$=1412,46 кДж/моль) значительно выше, чем сорбция одновалентного слабогидратированного цезия ($-\Delta H^{o}_{гидр.}$=251,93 кДж/моль).

На сорбционную способность изученного сорбента существенное влияние оказывает pH раствора. Сорбция радионуклидов минимальна при pH=2 и возрастает с ростом pH.

[1] Мясоедова Г.В., Никашина В.А. // Рос. хим. журн. 2006. Т. 1. № 5. С. 55–63.
[2] Мясоедов Б.Ф. // Рос. хим. журн. −2005. −Т. 49, № 2. −С. 64–67.
[3] Одноволова А.М., Софронов Д.С., Брылева Е.Ю., Пузан А.Н., Матейченко П.В., Гудзенко Л.В., Десенко С.М., Беда А.А. //Журн. прикл. хим. − 2015. −Т. 88, вып. 9. − С 1294-1299.

КОНТРОЛЬ ЯКІСНОГО СКЛАДУ ЛІКАРСЬКОГО ЗАСОБУ «КОРГЛІКОН» ТА ЙОГО ІН'ЄКЦІЙНИХ ФОРМ МЕТОДОМ ВЕТШХ

Колісник О. В.[1, 2], *Броніна О. А.*[2], *Георгієвський В. П.*[1]

[1] Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»
[2] ТОВ «Фармацевтична компанія «Здоров'я»

chemiker2010@yandex.ua

Серцеві глікозиди (СГ) – широка група біологічно активних речовин, що чинять вибіркову кардіотонічну дію на серцевий м'яз. Історія застосування СГ в медичній практиці налічує більше двох сторічь. Однак і сьогодні, не дивлячись на те, що медицина збагатилась багатьма кардіотонічними засобами неглікозидної природи, СГ в ряді випадків виявляються незамінними. Одним з найчастіше застосовуваних лікарських засобів (ЛЗ) даної групи є «Корглікон» – фітопрепарат з листя конвалії, що застосовується у вигляді ін'єкційних лікарських форм. Оскільки «Корглікон» є сумарним препаратом, тобто являє суму кардіотонічних глікозидів, важливого значення набуває контроль якісного складу препарату на всіх етапах виробництва.

Нами запропоновано оптимальну хроматографічну систему для розділення 5 основних (конвалятоксину, дезглюкохейротоксину, конвалозиду, конвалятоксолу, локунд'єзиду) та 5 неідентифікованих серцевих глікозидів субстанції «Корглікон», згідно рекомендацій [1]. Розділення проводили в насиченій N-камері, в якості сорбенту було використано пластинку HPTLC Silica gel 60 фірми Merck 10x10 см. Рухома фаза – ацетон–вода (16 : 1), довжина пробігу рухомої фази – 8 см. Проби наносили об'ємом по 20 мкл у вигляді смуг розміром 10x1 мм, концентрації випробуваного розчину «Корглікону» та розчину порівняння конвалятоксину становили 4.0 мг/мл та 0.25 мг/мл.

Для дериватизації хроматограми було використано реагенти, що взаємодіють з СГ за реакціями Раймонда (Цимермана) (*м*-ДНБ, луг) та Бальєта (пікринова кислота, луг). Дані реагенти є чутливими та достатньо селективними до карденолідів, так як утворюють комплекси Мейзенгеймера з рухливим атомом бутенолідного кільця карденолідів. В першому випадку комплекси мають синє (в деяких випадках фіолетове) забарвлення, а в реакції з пікриновою кислотою в лужному середовищі – помаранчеве. Так, наведені в літературі [2–5] різноманітні варіанти реактиву Раймонда (Цимермана) є чутливими (0.5 мкг/зона для ковалятоксину), але дають з СГ «Корглікону» нестійке синє забарвлення, що зникає протягом 0.5–2 хв. в залежності від кількості глікозиду в даній хроматографічній зоні. Ця властивість даного реактиву унеможливлює його використання для адекватного документування отриманих результатів.

Нестабільність забарвленого продукту взаємодії кардіостероїду, як з *м*-ДНБ, так і з пікриновою кислотою, в лужному середовищі ми усунули, замінюючи натрію (калію) гідроксид тетрабутиламонію гідроксидом (забарвлення чітко видно навіть після 3 тижнів зберігання пластинок).

Дана модифікація дозволила збільшити чутливість до 0.1 мкг/зона (для конвалятоксину) в обох випадках. Впливу ацетону, що залишається в сорбенті з рухомої фази і реагує аналогічним чином, як і СГ, вдалося позбутися нагріванням пластинки при 105ºC протягом 10 хв. та подальшою її обробкою одним з двох реагентів після охолодження. Хроматографічна поведінка (R_s відносно конвалятоксину та R_f) СГ «Корглікону» в описаній системі представлена в табл. 1. З таблиці видно, що в ін'єкційних формах з'являються три додаткові хроматографічні зони. Ці зони є агліконами СГ «Корглікону», що виникають після стерилізації препарату в ампулах. Порядок хроматографування та частина R_s відносно конвалятоксину співпали з описаним в літературі [5], де в якості рухомої фази використовували суміш розчинників бутанол–бензол (1 : 1), а в якості нерухомої – силікагель КСК, імпрегнований водою. Ідентифікацію СГ проводили за реакцією з фосфорною та сульфатною кислотою в тонкому шарі сорбенту, як описано в [4], де в залежності від положення гідроксильних груп стероїдної частини молекули карденоліду, а також їх кількості, СГ приймають різноманітне забарвлення.

Розроблену методику апробовано у відділі контролю якості ТОВ «Фармацевтична компанія «Здоров'я».

Таблиця 1. Хроматографічне розділення СГ препарату «Корглікон»

№ смуги	Серцевий глікозид	R_f^1	R_s^1	R_s^1 [5]	R_f^2	R_s^2
1	строфантидин	–	–	–	0.77	1.42
2	строфантидол	–	–	–	0.72	1.33
3	біпіндогенін	–	–	–	0.65	1.21
4	дезглюкохейротоксин	0.59	1.11	1.1 – 1.2	0.59	1.11
5	конвалятоксин	0.54	1	1.0	0.54	1
6	локунд'єзид	0.48	0.9	0.8 – 0.9	0.48	0.9
7	конвалятоксол	0.43	0.81	0.5 – 0.7	0.43	0.81
8	неідент.	0.37	0.7	–	0.37	0.7
9	неідент.	0.32	0.6	–	0.32	0.6
10	неідент.	0.28	0.52	–	0.28	0.52
11	конвалозид	0.24	0.45	0.15 – 0.27	0.24	0.45
12	неідент.	0.19	0.36	–	0.19	0.36
13	неідент.	0.14	0.27	–	0.14	0.27

^{1} – «Корглікон»;

^{2} – ін'єкційні форми ЛЗ «Корглікон»

[1] Аналитическая химия в создании, стандартизации и контроле качества лекарственных средств: в 3-х т. / под ред. член-кор. НАН Украины В.П. Георгиевского. – Х. : «НТМТ», 2011. – Т. 2. – 474 с.
[2] Хайс И., Мацек К. Хроматография на бумаге. – М. : Изд-во ин. лит., 1962. – 851 с.
[3] Шаршунова М., Шварц В., Михалец Ч. Тонкослойная хроматография в фармации и клинической биохимии. – М. : Мир, 1980. – 621 с.
[4] Шталь Э. Хроматография в тонких слоях. – М. : Мир, 1965. – 508 с.
[5] Георгиевский В.П., Комиссаренко Н.Ф., Дмитрук С.Е. Биологически активные вещества лекарственных растений. – Новосибирск : Наука, Сиб. отд., 1990. – 211 с.

СОВРЕМЕННЫЕ МЕТОДЫ КОМПЛЕКСНОГО КОНТРОЛЯ ОСТАТКОВ ПЕСТИЦИДОВ, ПАУ, ПХБ В ОБЪЕКТАХ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ И ПРОДУКЦИИ АПК

Кучма П. А., Баранов Ю. С., Земцова О. В., Кудрявцева А. Г.

Украинская лаборатория качества и безопасности продукции АПК, г. Киев

uspo2033@gmail.com

Применение ГЖХ/МС и ВЭЖХ/МС/МС в анализе микроколичеств ксенобиотиков не только открывает новые перспективы направления, но и в соответствии с Директивой SANCO 12571/2013 является необходимым условием как средство повышения надежности идентификации целевых компонентов. Основными тенденциями последних лет в аналитической химии микроколичеств пестицидов, ПАУ, ПХБ, микотоксинов, диоксинов и других показателей безопасности являются: использование ультра-малых проб; применение быстрых и эффективных способов экстракции и очистки экстрактов; исключение процедур фильтрования, сушки экстрактов и концентрирования; выбор селективных и чувствительных методов измерения, позволяющих анализировать так называемые «грязные» пробы и тем самым значительно повысить эффективность использования дорогого измерительного оборудования.

В последние годы в большинстве развитых стран для комплексного анализа остатков ксенобиотиков в объектах окружающей среды используется метод пробоподготовки QuEChERS в сочетании с ГЖХ/МС и ВЭЖХ/МС/МС. Преимущества метода: мультикомпонентность, экономия реактивов, энергоресурсов, огромная экономия времени, отсутствие фильтрования и сушки экстрактов, мягкое концентрирование конечных аналитов, повышение производительности измерительного оборудования. Нами были разработаны на базе метода EN 15662 методики определения остатков пестицидов в почве, зерновой продукции, масличном сырье и растительном масле. Для измерения массовой доли пестицидов, ПАУ и ПХБ использовалась комбинация методов: ГЖХ/МС и ВЭЖХ/УФ/МС/МС, что позволило достаточно надежно идентифицировать все компоненты матрицы и измерить их количество. Использовались следующие СИТ: 1) ГЖХ/МС ─ анализатор пестицидов хроматомасс-спектрометр Agilent Technologies 7890 ─ MSD 5975C, который, на наш взгляд, идеально решает задачи с помощью метода EN 15662; газовый хроматограф с одноквадрупольным детектором с обратной продувкой, быстро удаляющей нежелательные компоненты пробы, короткой капиллярной колонкой (15м, полный цикл хроматографирования 21 мин), автоматической системой деконволюции, позволяющей получить расшифрованный масс-спектр за 70 сек; библиотекой NIST-08 более чем на 300000 соединений, возможностью установки любых селективных детекторов и систем ввода больших проб, типа PTV; 2) ВЭЖХ/МС/МС – DIONEX Summit Qtrap 3200.

Кроме того, комбинация методов ВЭЖХ/МС/МС и ГЖХ/МС позволяет идентифицировать компоненты проб с неизвестной историей обработки путем сопоставления фрагментов, идентифицированных с помощью библиотеки масс-спектров.

Применение модифицированных нами методик QuEChERS (почва, растения, зерновые и масличные матрицы) в сочетании с комбинированными СИТ ─ ГЖХ/МС/ТИД/ДЭЗ и ВЭЖХ/МС/МС/ФДМ позволили проводить быстрое определение микроколичеств пестицидов (30─40 мин против 12─18 часов) в вышеупомянутых матрицах. Кроме того, возможности библиотеки хроматомасс-спектрометра Agilent Technologies 7890-MSD 5975C и Thermo Finnigan Trace Ultra позволяют анализировать 12 ПАУ и 22 ПХБ на уровне концентраций 0,01 ppm. Лучшим доказательством высоких характеристик вышеупомянутых методик явилось их успешное использование в рутинных анализах (мониторинг продукции АПК, объектов окружающей среды, зон экологических катастроф) и при выполнении раундов международных проф-тестов.

ВЛИЯНИЕ ЦЕТИЛПИРИДИНИЙ ХЛОРИДА НА РЕАКЦИЮ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ Co(II), Cu(II), Ni(II), Fe(III) С НИТРОЗО-R-СОЛЬЮ, ИММОБИЛИЗОВАННОЙ В ЖЕЛАТИНОВОЙ ПЛЁНКЕ

Лысак Н. М., Решетняк Е. А.

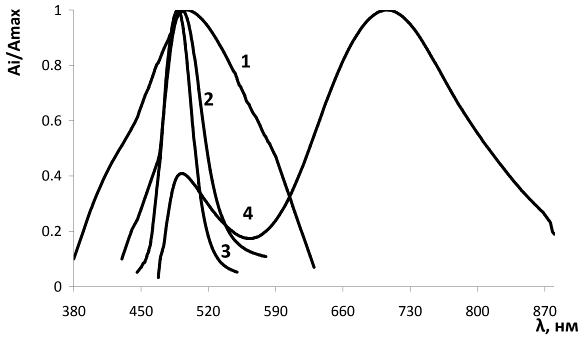
Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина

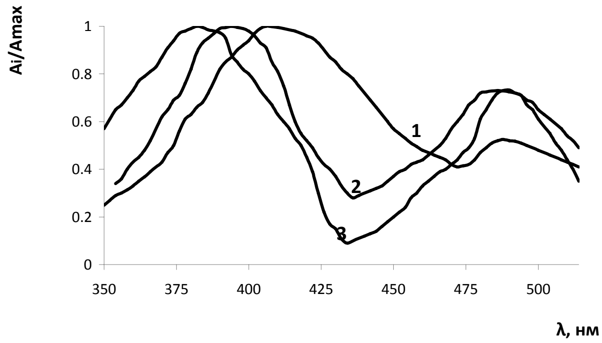
n_lysak@inbox.ru

Отвержденный желатиновый гель, оптически прозрачный полимерный материал, представляет интерес как сорбент для концентрирования и последующего определения аналитов непосредственно в твердой фазе, измеряя светопоглощение сорбатов на обычном фотометрическом оборудовании. При выборе оптимальных условий иммобилизации реагентов в желатиновой матрице учитывают электростатическое взаимодействие заряженных форм реагентов с полимером и значение pH в изоэлектрической точке отвержденного желатина (pI), равное 4.5. Ранее были получены [1] индикаторные пленки путем иммобилизации комплексообразующего реагента нитрозо-R-соли (динатриевой соли 1-нитрозо-2-нафтол-3,6-дисульфокислоты, НРС) при pH 2 (HCl) в прозрачную среду отвержденного желатинового геля фотографической пленки для офсетной печати фирмы AGFA. Пленки были использованы для фотометрического определения Co(II), Cu(II), Ni(II) и Fe(III) в водных средах.

При оптимальных условиях взаимодействия Co(II), Cu(II), Ni(II) и Fe(III) с НРС в растворе (pH 6-8 [2]) анионные формы красителя и металлокомплексов вымывались из желатиновой плёнки. В данной работе в растворы реагента и солей металлов при pH 6 (ацетатный буфер) ввели кПАВ цетилпиридиний хлорид (0.01 моль/л). Это привело к стабилизации реагента и его комплексов с Co(II), Cu(II) и Ni(II) в желатиновой матрице (катионы $ЦП^+$ экранировали отрицательно заряженные функциональные группы желатина и нейтрализовали заряд сорбатов). Бесцветные пленки погружали в раствор НРС на 30 мин и сушили на воздухе. Равномерно окрашенные в желтый цвет образцы (λ_{max}(НРС)=450 нм) хранили при комнатной температуре в темном закрытом месте. Для извлечения ионов металлов пленки с реагентом выдерживали в растворах соответствующих солей металлов 10 мин.

Введение ПАВ изменило оптические свойства реагента и металлокомплексов Co(II), Cu(II), Ni(II) как в растворе, так и в желатиновой плёнке. Спектры поглощения металлокомплексов в желатиновой матрице (рис. 1) имеют два максимума – 380-410 нм и 490 нм (это может быть использовано для суммарного определения металлов). В результате образования ассоциатов [2] максимумы полос поглощения сдвинулись в длинноволновую область на 20 нм для Ni(II) и на 60 нм для Co(II) (ассоциат Fe(III) не удалось стабилизировать в пленке). Контрастность гетерофазных индикаторных реакций при pH 6 снизилась по сравнению с pH 2.





а б

Рис. 1. Нормированные спектры поглощения комплексов ионов металлов с НРС в присутствии ЦПХ в растворе (а) и в желатиновой пленке (б): 1 – Co^{2+}, 2 – Cu^{2+} , 3 – Ni^{2+} , 4 – Fe^{3+}. В растворах (а): $c(Co^{2+}) = c(Cu^{2+}) = c(Ni^{2+}) = c(Fe^{3+}) = 1{,}0 \cdot 10^{-4}$ моль/л; в растворах при извлечении ионов металлов (б): $c(Co^{2+}) = c(Cu^{2+}) = c(Ni^{2+}) = 1{,}0 \cdot 10^{-4}$ моль/л;

Метрологические характеристики фотометрического определения ионов металлов с использованием индикаторных пленок при pH 6 также ухудшились, по сравнению с pH 2 (табл.): снизились значения коэффициентов чувствительности, сузились и сместились в сторону более высоких концентраций диапазоны линейности градуировочных зависимостей.

Таблица. Метрологические характеристики фотометрического определения Co(II), Ni(II), Cu(II), Fe(III) с использованием индикаторных пленок

Аналит	М-НРС-пленка (pH=2) [1]			М-НРС-ЦПХ-пленка (pH=6)		
	λ, нм	Уравнение градуировочной зависимости	Диапазон линейности, мкмоль/л	λ, нм	Уравнение градуировочной зависимости	Диапазон линейности, мкмоль/л
Co(II)	430	$\Delta A = 4{,}4 \cdot 10^3$ c	5-100	410	$\Delta A = 1{,}2 \cdot 10^3$ c	70-100
				490	$\Delta A = 730$ c	70-100
Ni(II)	470	$\Delta A = 1{,}3 \cdot 10^3$ c	8-250	380	$\Delta A = 74$ c	80-800
				490	$\Delta A = 53$ c	80-800
Cu(II)	495	$\Delta A = 4{,}4 \cdot 10^3$ c	8-150	390	$\Delta A = 1{,}4 \cdot 10^3$c	70-100
				490	$\Delta A = 709$ c	70-100
Fe(III)	720	$\Delta A = 2{,}2 \cdot 10$ c	6-100		-	-

Таким образом, присутствие ЦПХ позволило ввести при pH 6 НРС и металлокомплексы Co(II), Cu(II) и Ni(II) в желатиновую матрицу, но использовать полученные индикаторные пленки для аналитических целей не удалось.

[1] Решетняк Е.А., Ивченко Н.В., Никитина Н.А., Починок Т.Б. // Методы и объекты химического анализа. – 2012. – Т.7, №4. – С. 192-201.
[2] Самарина Т.О., Иванов В.М., Фигуровская В.Н. // Журнал аналит. химии. - 2012. - Т.67, №4. - С.364 - 372.

МИЦЕЛЛЯРНО-ЭКСТРАКЦИОННОЕ КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ ДИСУЛЬФИРАМА ДЛЯ ВЭЖХ ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Грогуль А. Б., Макуха О. Г., Дорощук В. А.

Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко

Makukha_O@ukr.net

Мицеллярная экстракция фазами неионных поверхностно-активных веществ (НПАВ) представляет собой эффективный метод предварительного концентрирования и разделения микрокомпонентов. Анализ публикаций указывает на широкое применение данного метода для определения ионов металлов, органических токсикантов, биологически-активных веществ. Мицеллярно-экстракционное концентрирование обеспечивает достижение высоких коэффициентов абсолютного концентрирования при использовании небольших объемов проб для анализа, легко сочетается с основными физико-химическими методами анализа, что в полной мере удовлетворяет условия для разработки гибридных аналитических методик.

Дисульфирам является эффективным препаратом для лечения хронического алкоголизма. Медицинское применение дисульфирама обусловлено его способностью блокировать метаболизм алкоголя на промежуточной стадии. Летальная доза без содержания алкоголя в крови составляет 30г, а при концентрации алкоголя в крови свыше 1% – 1г. Необходимость определения дисульфирама обуславливается широким применением в медицинской практике, а также высокой токсичностью препарата с возможностью летального исхода.

Концентрации дисульфирама в биологических объектах недостаточны для прямого определения хроматографическими методами. Поэтому, целью работы было исследование основных закономерностей мицеллярной экстракции дисульфирама, а также разработка методики для определения данного препарата методом жидкостной хроматографии с предварительным мицеллярно-экстракционным концентрированием.

Нами было исследовано влияние основных экспериментальных факторов: pH, концентрации НПАВ, температуры и времени выдерживания на водяной бане, времени центрифугирования на степень извлечения препарата. Основываясь на полученных результатах, нами были предложены оптимальные условия для мицеллярно-экстракционного концентрирования дисульфирама. В работе также оптимизированы условия ВЭЖХ определения дисульфирама с тандемным масс-селективным детектированием. На основе полученных данных была разработана методика ВЭЖХ-МС/МС определения дисульфирама, после его мицеллярно-экстракционного концентрирования. Предел обнаружения дисульфирама составляет 0,008 нг/мл, предел количественного определения – 0,025 нг/мл, что позволяет использовать предложенную методику для мониторинга содержания дисульфирама в биологических жидкостях.

УЗГОДЖЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ АТОМНО-АБСОРБЦІЙНОГО ТА АТОМНО-ЕМІСІЙНОГО З ІНДУКТИВНО-ЗВ'ЯЗАНОЮ ПЛАЗМОЮ ВИЗНАЧЕННЯ КАДМІЮ ТА СВИНЦЮ У СОЛЕВИХ РОДОВИЩАХ м. БАХМУТ

Маляренко М. В., Юрченко О. І.,Тітова Н. П.

Харківський національний університет імені В.Н.Каразіна

nikita.maliarenko1868@gmail.com

Безпека харчових продуктів визнана найважливішим завданням для світової спільноти,від рішення якого залежить здоров'є та розвиток суспільства. Особлива увага приділяється наявності важких металів у продуктах масового вживання. Сильне забруднення металами їжі є значною проблемою для здоров'я людини через їх токсичність, навіть при відносно низькій концентрації метала може викликати гостре отруєння або хронічні захворювання. Щоб обмежити можливість харчового отруєння мікроелементами, допустимі концентрації металів визначаються та регулюються.

Харчова сіль є широко розповсюдженою харчовою добавкою. Вона біологічно необхідна, тому що забезпечує людський організм двома важливими макроелементами. В Україні видобувається найбільша кількість харчової солі в Європі. За хімічною чистотою її можна вважати найкращою у світі.

Але при цьому сіль може містити різні хімічні речовини, кількість і форми яких можуть завдати шкоди здоров'ю споживачів. Дослідження показують присутність мікроелементів у харчовій солі. Такі мікроелементи як Свинець та Кадмій є найбільш токсичними металами, накопичування яких в організмі призводить до важких наслідків.

Рядом лабораторних методів визначають концентрації Кадмію та Свинцю у харчовій солі. Одним із найважливіших факторів,які впливають на вибір аналітичного методу є межа виявлення. Для мікроелементів використовують аналітичні методи з високою точністю результатів при низькій межі виявлення. До таких методів відносяться атомно-абсорбційна спектрометрія(ААС) та атомно-емісійна спектрометрія з індуктивно-зв'язаною плазмою(ICP-OES).

Підготовка багатоелементного зразку для аналізу,яка практикується у сучасних аналітичних лабораторіях,є складним поєднанням класичних та сучасних методів. Підготовка зразку застосовується для покращення результатів аналізу. Тверді зразки при атомних методах аналізу аналізуються у рідкий формі. Для переводу речовини із твердої фази у рідку застосовують розчинення та екстракцію. Також ефективним методом у процесі розчинення є обробка аналізованого розчину ультразвуком – створюється інтенсивне перемішування на поверхні тонко подрібненого зразку.

Для збільшення чуттєвості та аналітичного сигналу при атомно-абсорбційному аналізі харчової солі при визначенні Свинцю та Кадмію застосовуються поверхнево-активні речовини(ПАР).

Робота розділена на дві частини: у першій частині проводиться аналіз харчової солі методом атомно-абсорбційної спектрометрії з відповідною пробопідготовкою аналізованої речовини та приготуванням градуювальних розчинів; у другій частині аналіз відбувається методом атомно-емісійної спектрометрії з індуктивно-зв’язаною плазмою.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ АНАЛИТОВ В ОБРАЗЦЕ ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЙ АТОМНО-АБСОРБЦИОННЫМ И АТОМНО-ЭМИССИННЫМ МЕТОДАМИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПОВЕРХНОСТО-АКТИВНОГО ВЕЩЕСТВА

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

Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина

Manzolevskyi@gmail.com

На сегодняшний день экологические проблемы окружающей среды выносятся научным сообществом на первый план. Аналитическая химия помогает отслеживать и устанавливать содержание тяжелых металлов в воде, почве, продуктов питания и т.п. Донные отложения являются важным объектом исследования, так как человечество активно использует реки в качестве источника водоснабжения населения. Использование воды водоема, в донных отложениях которого может находиться высокая концентрация тяжелых металлов, может привести к негативным последствиям на организм человека.

Среди вредных тяжелых металлов можно выделить кадмий, цинк, свинец и медь. Кадмий и его соединения являются высокотоксичными и могут накапливаться в организме; отравление соединениями цинка приводит к малокровию и задержки роста. Свинец может накапливаться в костях, вызывая их постепенное разрушение, концентрируется в печени и почках. Соединения меди могут быть токсичны для фауны водоема. Все это делает определение этих тяжелых металлов важным для исследования.

Целью данной работы являлось определение концентрации аналитов в образце донных отложений реки Tigrs (Ирак) с помощью атомно-абсорбционного и атомно-эмиссионного анализа. В эксперименте использовали ПАВ — Тритон-Х100 (4%). Градуировочные растворы кадмия, цинка, свинца и меди ($1;3;5;7;10 \cdot 10^{-4}$ г/л) были приготовлены путем разбавления исходного раствора соответствующего металла концентрацией 0,1 г/л. Проведено предварительное определение ртути в образце ила с использованием димедоната ртути (I).

В ходе эксперимента установлены следующие концентрации металлов в образце ила: Кадмий — 2,5 мг/кг; Цинк — 8,4 мг/кг; Медь — 18,3 мг/кг; Свинец — 25,7 мг/кг. Параллельно был проведен эксперимент без ПАВ. Результаты эксперимента показали, что использование ПАВ повышает чувствительность прибора для: Кадмия — в 1,2 раза; Цинка — а в 1,45 раз; Меди — в 1,2 раза; Свинца — в 1,4 раза.

Оценен предел обнаружения металлов (C_{min}): Zn — 0,027 мг/мл; Cu — 0,018 мг/мл; Pb — 0,17 мг/мл; Cd — 0,003 мг/мл. Согласно данным из литературного источника [1] C_{min} для металлов равно: Zn — 0,004 мг/мл; Cu — 0,004 мг/мл; Pb — 0,05 мг/мл; Cd — 0,007 мг/мл. Из данных следует, что C_{min}

некоторых элементов выше, чем концентрация из литературного источника, однако концентрация кадмия оказалась ниже почти в два раза.

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

[1] Алемасова А.С. Аналітична атомно-абсорбційна спектроскопія: навч. посіб. / А.С. Алемасова, А.М. Рокун, І.О. Шевчук. – Севастополь: Вебер, 2003. – 308с.

ЭЛЕКТРОФОРЕТИЧЕСКОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ РЯДА СИНТЕТИЧЕСКИХ ПИЩЕВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ В АГАРОВОМ ГЕЛЕ

Радомская А. П., *Коновалова О. Ю.*

Харьковский национальный университет имени В. Н. Каразина

anna_radomskaya@mail.ru

Гель-электрофорез — один из важнейших современных методов разделения и анализа в химии, биохимии, молекулярной биологии. В сравнении с другими видами электрофореза гель-электрофорез отличается простотой и дешевизной, что обуславливает возможность его использования для целей массового анализа, в том числе пищевых продуктов.

В качестве носителя в работе использовали агаровый гель, приготовленный из 1 %-ного раствора агар-агара по методике, разработанной нами ранее [1]. В работе установлена возможность разделения пищевых красителей Е102, Е110, Е122, Е124, Е129, Е132 и Е133. Выбор такого ряда объектов анализа обусловлен наиболее частым использованием этих красителей для корректировки цвета в продуктах питания и лекарственных препаратах.

Для нахождения оптимальных условий электрофоретического разделения красителей в агаровом геле как влияющие факторы исследовались: напряжение и сила тока, влияние кислотности среды на разделение красителей, время электрофореза, время наблюдения аналитического эффекта. При анализе оценивали расстояние, пройденное красителем при электрофорезе, и диаметр пятна.

Проведенные исследования показали, что разделение необходимо проводить при силе тока 400 мА и напряжении 200 В. При меньших значениях параметров удовлетворительное разделение пятен красителей не достигалось, а при больших значениях происходили быстрое высыхание и деструкция геля. Оптимальное время гель-электрофореза составило 2 часа, дальнейшее увеличение времени анализа не приводило к улучшению разделения. Наблюдать аналитический эффект необходимо в течение 30 мин после электрофореза, поскольку в дальнейшем наблюдалось сильное размывание пятен красителей.

[1] Коновалова О. Ю. Разделение и определение пищевых красителей Е110 и Е122 методом гель-электрофореза / О. Ю. Коновалова, В. В. Тимченко, Н. А. Никитина // Вестник Харьков. нац. ун-та. — 2014. — № 1123, вып. 23(46). — С. 61 – 72.

ВЛИЯНИЕ ТЕТРАБУТИЛАММОНИЙ БРОМИДА НА КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА ТИМОЛОВОГО СИНЕГО В ВОДНО-ЭТАНОЛЬНОЙ СРЕДЕ

Рисухина А. И., Камнева Н. Н., Решетняк Е. А.

Харьковский национальный университет им. В.Н. Каразина

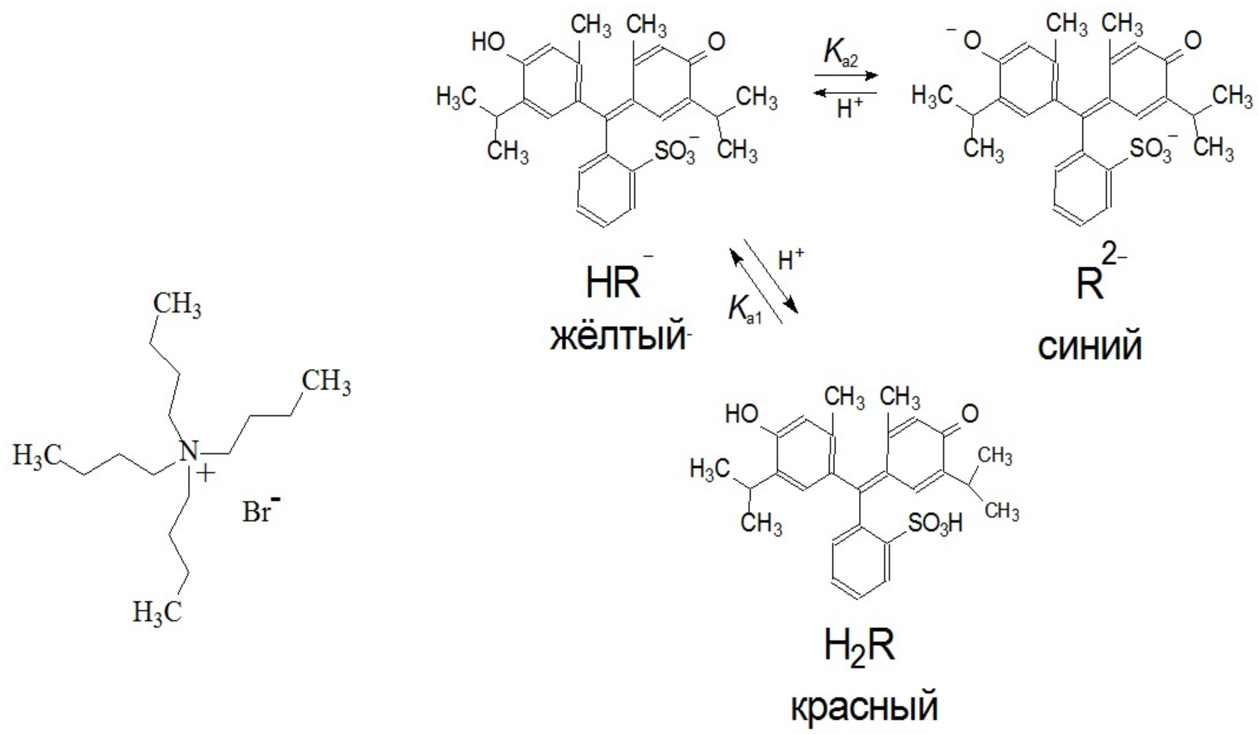
ann.rysuhina@yandex.ru

Изменение значений показателя константы кислотности индикаторных красителей (pK_a) при переходе от воды к неводным растворителям или к мицеллярным растворам широко используют для изучения модифицирующего действия среды [1]; полученные эффекты могут быть учтены при создании новых индикаторных реагентов для контроля pH как в гомогенных, так и в гетерогенных системах.

В данной работе изучены кислотные свойства сульфофталеинового индикаторного красителя тимолового синего в водно-этанольных растворах (50 масс. %) в присутствии соли тетрабутиламмоний бромида (ТБАБ, рис. 1а) и без добавок соли. Концентрацию ТБАБ в растворах задавали равной 0.01 и 0.001 моль/л, постоянное значение ионной силы раствора ($I = 0.05$ моль/л) поддерживали добавками NaBr.

Тимоловый синий имеет два перехода окраски, которые характеризуются двумя константами кислотности K_{a1} и K_{a2} (рис. 1б). Значения констант кислотности индикатора получали спектрофотометрическим методом с потенциометрическим контролем pH (к измеренным значениям pH в водно-этанольных растворах (50 масс. %) вводили поправку на 0.2 ед.). Спектры поглощения растворов снимали на спектрофотометре Hitachi U-2000 (рис. 2).

Нужную кислотность в растворах создавали добавками растворов кислоты HCl ($1 \leq pH \leq 3.3$), щелочи NaOH ($10.8 \leq pH \leq 13$), ацетатного буфера (pH 5) и фосфатного буфера ($8.9 \leq pH \leq 10.6$). Для дальнейшего вычисления значений pK_{a1} и pK_{a2} на кривых титрования выбирали 13–16 экспериментальных точек, в которых степень оттитрованности индикатора соответствовала 20–80 %. Значение первой константы кислотности получали, строя кривую титрования при $\lambda = \lambda_{max}(H_2R,) = 550$ нм; значение K_{a2} получали при $\lambda = \lambda_{max}(R^{2-}) = 604$ нм. Наблюдаемые максимумы полос поглощения форм R^{2-} и H_2R (рис. 2) незначительно смещены (на 10 и 6 нм, соответственно) в длинноволновую область спектра по сравнению с соответствующими значениями λ^w_{max} в воде [2]. Такое же смещение значений $\lambda_{max}(H_2R,)$ и $\lambda_{max}(R^{2-})$ было зафиксировано в водно-этанольной среде и без добавок соли ТБАБ.



а б

Рис. 1 Структурная формула тетра-*н*-бутиламмоний бромида (а) и схема протолитических равновесий тимолового синего (б).

а б

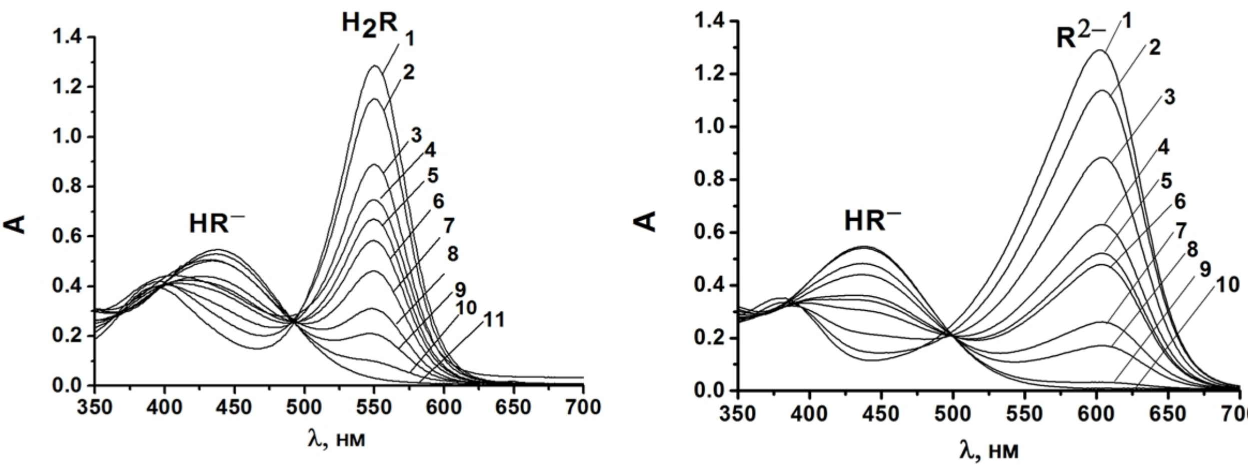


Рис. 2 Спектры поглощения тимолового синего при разных значениях pH в водно-этанольных растворах, содержащих 3.18×10^{-5} моль/л красителя, 0.01 моль/л ТБАБ, добавки NaBr ($I = 0.05$ моль/л).
а) pH: 1 – 1.0; 2 – 1.5, 3 – 1.68, 4 – 1.89, 5 – 1.96, 6 – 2.09, 7 – 2.27, 8 – 2.60, 9 – 2.79, 10 – 3.30, 11 – 5. б) pH: 1 – 13.0; 2 – 11.0; 3 – 10.8; 4 – 10.6; 5 – 10.43; 6 – 10.26; 7 – 10.01; 8 – 9.87; 9 – 8.94; 10 – 5.

Вычисленные значения показателей констант кислотности индикатора в растворах без добавок ТБАБ составили: $pK_{a1} = 1.88 \pm 0.03$ и $pK_{a2} = 10.53 \pm 0.06$; для растворов, содержащих 0.01 моль/л ТБАБ, были получены значения pK_{a1} = 1.96 ± 0.04 и pK_{a2} = 10.86 ± 0.06 (в водных растворах pK_{a1} = 1.7, pK_{a2} = 9.2 [1].). Наблюдаемое увеличение значений pK_{ai} для тимолового синего в смеси вода-этанол (50 масс. %) является характерным для подобного рода красителей при переходе от воды к смешанным растворителям [1]. Небольшое увеличение значений pK_{ai} после введения ТБАБ и NaBr обусловлено возможной ассоциацией анионов красителя с катионом $ТБА^+$, а также влиянием фонового электролита.

[1] Мчедлов-Петросян Н.О. Дифференцирование силы органических кислот в истинных и организованных рас творах. Харьков: Изд. ХНУ им. В.Н. Каразина, 2004. – 326с.
[2] Sabnis R. W. Handbook of acid-base indicators. Boca Raton: CRC Press, 2008. – 398 p.

ПРИМЕНЕНИЕ КЛАСТЕРИЗАЦИИ ДАННЫХ К УСОВЕРШЕНСТВОВАНИЮ ОСНОВ КАЧЕСТВЕННОГО ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

Семенчук Т. Ю., Пантелеймонов А. В.

Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина

tatiana.semenchuk@gmail.com

Возрастающая роль качественного химического анализа в современной практике аналитической химии предполагает привлечение современных хемометрических методов анализа данных. Перспективной концепцией представляется кластерный анализ, обладающий адаптивной архитектурой и характеризующийся способностью к обучению. Результаты кластеризации рассматриваются как рекомендации для принятия решений о целесообразности развития определенных направлений разработки новых тест-систем. Основной целью кластеризации является выделение определенных групп объектов, максимально схожих внутри группы, и максимально отличающихся в разных группах на основе информации о расстояниях (мерах близости) между ними.

В представляемой работе применялись различные сочетания алгоритмов и метрик кластеризации с целью анализа зависимости метрологических характеристик тестовых систем от аналитов, реагентов, носителей и иных сопутствующих факторов.

В рамках работы были выбраны и обоснованы наиболее точный алгоритм и метрика кластеризации. На основе анализа обучающей выборки проводилась группировка объектов по носителю, реагенту и аналиту. Были применены алгоритмы древовидной кластеризации (без априорной информации о числе классов) и метод k-средних (оперирующий информацией о числе классов) с подбором наиболее точной функции, определяющей такие расстояния в метрическом пространстве: Евклидово, нормализованное Евклидово, Манхеттеновское, косинусное, корреляционное, Минковского.

Обучающая выборка содержала данные об аналитах, реагентах, носителях и ширине интервала ненадежности. Тестовая выборка характеризовалась аналитом, реагентом и носителем.

Обработка и анализ обучающей выборки показали, что наиболее точный метод разбиения – метод k-средних с расчетом косинусного расстояния, применяя который осуществили отнесение объектов тестовой выборки к классу с определенными метрологическими характеристиками. Результаты кластеризации подтверждены экспериментально.

Развитие предлагаемых представлений о способах обработки данных, предоставляемых тестовым анализом, позволит оптимизировать процесс разработки и валидации тестовых методик.

ПОРІВНЯННЯ ЕКСТРАКЦІЙНИХ ХАРАКТЕРИСТИК КАТІОНУ АЛКІЛДИМЕТИЛБЕНЗИЛАМОНІЙ ХЛОРИДУ ДЛЯ МЕМБРАННИХ РОЗЧИННИКІВ РІЗНОЇ ПОЛЯРНОСТІ

Скорик А. В., Куліченко О. М.

Запорізький національний університет

lena_kulichenko@mail.ru

Об'єктом дослідження є катіон алкілдиметилбензиламоній хлориду (рис. 1).Він ефективно вбиває бактерії і водорості, а також здійснює контроль розмноження водоростей і збільшення шламу. Алкілдиметилбензиламоній хлорид має дисперсійні і проникаючі властивості. Усуває шлам і водорості, володіє низькою токсичністю, розчинний у воді, зручний у використанні, не залежить від жорсткості води. Проявляє бактерицидну активність щодо стафілококів, стрептококів, грамнегативних бактерій, анаеробних бактерій, грибів і цвілі [1].

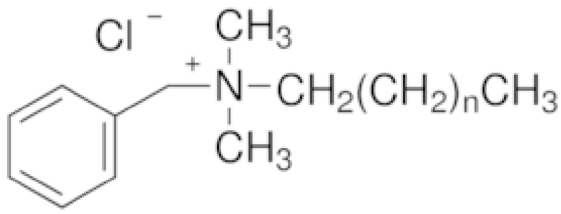


Рис. 1Алкілдиметилбензиламоній хлорид.

Для експериментального визначення коефіцієнту екстракції проводять екстракцію катіону алкілдиметилбензиламоній хлориду, струшуючи в ділільній лійці 10 $см^3$ 0.01 М розчину поверхнево-активної речовини з 5.0 $см^3$ мембранного розчинника протягом 10 хв.

Як титрант використовують 0.0500 н розчин $AgNO_3$. Титрант додають до водної фази порціями по 0.2 $см^3$, а біля точки еквівалентності – порціями по 0.02 $см^3$ при безперервному перемішуванні магнітною мішалкою. Закінчують титрування після різкого стрибка потенціалу [2].

Для перевірки правильності отриманих результатів було використано титриметричний метод з візуальною фіксацією точки еквівалентності за допомогою індикатору метиленового синього[3].

Аналогічно проводили екстракцію, струшуючи в ділільній лійціці 10$см^3$ 0.01 М розчину алкілдиметилбензиламоній хлориду з 5 $см^3$ органічного розчинника протягом 10 хв.

Для проведення аналізу в конічну колбу було внесено 5 $см^3$ розчину натрій додецилсульфату, 45 $см^3$ дистильованої води, 20 $см^3$ індикатору та 15 $см^3$ хлороформу. Після збовтування отримано двофазну рідку систему з нижнім хлороформним шаром, забарвленим у синій колір. Пробу титрували вдвічі розведеним розчином алкілдиметилбензиламоній хлориду, приливаючи аналізований розчин по 0,02 см^3. Точку еквівалентності визначено за знебарвленням хлороформного шару[5].

Отже, було встановлено чисельне значення коефіцієнту екстракції катіону алкілдиметилбензиламоній хлориду на межі розподілу фаз вода-мембранний розчинник методом потенціометричного титрування зі срібним електродом, яке дорівнює (0,0526±0,0046) для дибутилсебацинату, (0,2401±0,0051) для нітробензену, та титриметричним методом з візуальною фіксацією точки еквівалентності за допомогою індикатору метиленового синього. Коефіцієнт екстракції, встановлений цим методом, дорівнює (0,0515±0,0071) для дибутилсебацинату, (0,2239±0.0078) для нітробензену.

Встановлена закономірність: чим більше значення діелектричної проникності мембранного розчинника, тим вище значення коефіцієнту екстракції катіону алкілдиметилбензиламоній хлориду на межірозподілу фаз вода-мембраннийрозчинник і тим більший заважаючий вплив данного йона при розробці іоноселективних електродів.

[1] Абрамзон А.А. Поверхностно-активныевещества. Синтез, анализ, свойства, применение: учеб. пособие для вузов / АбрамзонА.А., ЗайченкоЛ.П., Файнгольд С.И. – Л.: Химия, 1998, С. 200.
[2] Пономаренко А.М. Методичні вказівки щодо застосування препарату «Вірофекс» з метою дезінфекції. 2013, ,С. 11.
[3] Глубоков Ю.М. Методыразделения и концентрирования. Общиеположения. Классификацияметодов. МИТХТ им. Ломоносова М.В., 2008, С. 28.
[4] Шведене Н.В., БельченкоН.Н., Старушко Н.В.Жидкостные мембранные электроды на основе азосоединений для определения органических анионов. Вестник Московского университета. 1998, Т.39, 383-389.
[5] Цвирова И. М., Пантелеева Л. Г., Абрамова И.М. Инструкция № А-18/06 поприменениюсредства «Аламинол» для дезинфекции и предстерилизационной очистки. 2006, С. 15.

СОГЛАСОВАННОСТЬ РЕЗУЛЬТАТОВ АТОМНО-АБСОРБЦИОННОГО И АТОМНО-ЭМИССИОННОГО С ИНДУКТИВНО-СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КАДМИЯ, ЦИНКА И МАРГАНЦА В ПЛАСТОВЫХ ВОДАХ

Соловьева Е. В., Юрченко О. И., Титова Н. П.

Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина

elena.vl.solovyova@gmail.com

Полезность и условия применения пластовых вод определяются их составом. Анализ микроэлементного состава пластовых вод позволяет определить наличие месторождений нефти и газа. Содержание таких элементов, как железо, медь, марганец, цинк, позволяет утверждать, что данное месторождение богато залежами нефти и газа.

Для определения микроэлементного состава пластовых вод используются различные методы определения в аналитической химии: атомно-абсорбционный, атомно-эмиссионный с индуктивно-связанной плазмой, рентгенофлуоресцентный, хроматографический, масс-спектроскопия. Атомно-абсорбционный и атомно-эмиссионный с индуктивно-связанной плазмой методы являются наиболее подходящими для определения кадмия, цинка и марганца, так как позволяют с наибольшей точностью определять концентрацию этих металлов, обладают наибольшей селективностью и высокой сходимостью результатов.

Целью данной работы является сопоставление результатов атомно-абсорбционного и атомно-эмиссионного с индуктивно-связанной плазмой методов определения кадмия, цинка и марганца в пластовой воде.

Для пробоподготовки использовались кислотные методы разложения проб и ультразвуковая обработка. Для повышения чувствительности определения металлов в настоящее время применяют водные растворы поверхностно-активных веществ, которые уменьшаю поверхностное натяжение и вязкость исследуемых растворов. В данной работе использовался ПАВ – ТритонХ-100. Чувствительность атомно-абсорбционного определения кадмия, цинка и марганца повысилась.

Результаты, полученные атомно-абсорбционным и атомно-эмиссионным с индуктивно связанной плазмой методами, сопоставимы, различия в результатах не значительны.

АТОМНО-АБСОРБЦИОННОЕ И АТОМНО-ЭМИССИОННОЕ С ИНДУКТИВНО-СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕДИ И ЦИНКА В СОЛЯХ АРТЕМОВСКОГО РЕГИОНА

Стрельцова Е. А., Юрченко О. И., Титова Н. П.

Харьковский национальный университет имени В.Н.Каразина

str_belka@mail.ru

Медь и цинк являются незаменимыми микроэлементами для организма человека. В основном они поступают через продукты питания. Однако в больших количествах эти элементы имеют негативное влияние на здоровье человека. Поэтому необходимо достоверно определить содержание этих элементов в солях, которые человек употребляет ежедневно с продуктами питания. Согласно международным и украинским государственным стандартам существует необходимость контроля содержания некоторых металлов, в том числе меди и цинка в различной продукции.

В настоящее время атомно-спектральные методы являются наиболее используемыми и перспективными, одним из которых являются атомно-абсорбционная спектрометрия. Главными преимуществами данного метода являются высокая селективность и низкий предел обнаружения элементов.

Ранее для улучшения метрологических характеристик атомно-абсорбционного определения меди и цинка применяли водно-органические растворы. В настоящее время для этой цели используют водные растворы поверхностно-активных веществ (ПАВ). Применение ПАВ уменьшает поверхностное натяжение и вязкость исследуемых растворов. Это приводит к повышению чувствительности атомно-абсорбционного определения меди и цинка.

Для исследований были взяты соли Артемовского региона. В них двумя независимыми методами определены содержания меди и цинка. Проведено сопоставление результатов. В исследуемых пробах среднее значение содержания цинка и меди составляет 5.5 и 7.2 мг/кг, а предельно допустимая концентрация 10.0 и 3.0 мг/кг соответственно. Согласно полученным результатам можно сделать вывод о превышении предельно допустимой концентрации меди, а цинка в пределах допустимого.

Исходя из ожидаемого диапазона значений концентраций металлов были выбраны градуировочные растворы меди и цинка с концентрациями ($1,3,5,7,10*10^{-4}$ г/л), которые получали путем разбавления растворов с концентрацией 0,1г/л. В данной работе для повышения чувствительности использовали Тритон Х-100. При пробоподготовке применяли ультразвуковую обработку для разрушения коллоидного раствора.

Так как чувствительность атомно-абсорбционного метода определяется наклоном линейной части градуировочного графика $S= tg\alpha= dA/dC$, то в результате исследований мы наблюдаем повышение чувствительности атомно-абсорбционного определения меди приблизительно в 1.4 раза, а цинка в 1.2. Была проведена проверка правильности результатов методом «введено-найдено» и другим независимым методом - атомно-эмиссионная спектроскопия с индуктивно-связанной плазмой. Установлено, что систематические погрешности незначимы, а результаты разбросаны случайным образом.

КОЛЬОРОМЕТРИЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ ТІОСУЛЬФАТУ З ВИКОРИСТАННЯМ ЙОДАТУ, ЯК ОКИСНИКА, І ПІНОПОЛІУРЕТАНУ, ЯК СОРБЕНТА

Трохименко А. Ю., Трохименко О. М., Запорожець О. А.

Київський національний університет імені Тараса Шевченка

trohimenko@univ.kiev.ua

Тіосульфати нестійкі, тому в природі практично не зустрічаються, однак, можуть міститися в стічних водах деяких підприємств, оскільки вони, як відновники, застосовуються у промисловості. Для визначення тіосульфатів відомі ґравіметричні, титриметричні, електрохімічні, хроматографічні та спектроскопічні методи. Для твердофазно-спектрофотометричного визначення тіосульфату раніше нами запропоновано [1, 2] здійснювати його окиснення йодом до тетратіонату з подальшим вилученням надлишку окисника пінополіуретаном (ППУ) на основі етерів та детектуванні надміру йоду на поверхні сорбенту за його власним поглинанням. Хіміко-аналітичні властивості індикаторної системи I_2-ППУ описано раніше [3, 4].

Мета даної роботи – підвищення чутливості твердофазної йодометричної методики визначення тіосульфату шляхом окиснення його у кислому середовищі йодатом до сульфату, наступного додавання до реакційної суміші надлишку йодиду, сорбції виділеного йоду і кількісного детектування його на поверхні ППУ.

Усі реагенти були х. ч. і використовувалися без додаткового очищення. Готували приблизно 0,1 моль/дм^3 розчин тіосульфату розчиненням відповідної наважки пентагідрату тіосульфату натрію в охолодженій прокип'яченій воді, що містила 0,01% карбонату натрію, як стабілізатора. За тиждень цей розчин стандартизували йодометрично. Робочі розчини тіосульфату готували відповідним розбавленням стандартного розчину деаерованою водою, що містила 0,01% Na_2CO_3. Розчини інших реагентів готували за загальновідомими методиками.

Вимірювання здійснено на портативному кольориметрі Colorimeter C1001 (Харківський національний університет радіоелектроніки, Україна).

В основу пропонованої методики визначення тіосульфату покладено реакцію окиснення його йодатом до сульфату:

$$3S_2O_3^{2-} + 4IO_3^{-} + 3H_2O \rightarrow 6SO_4^{2-} + 4I^{-} + 6H^{+},$$

наступне додавання до реакційної суміші йодиду:

$$IO_3^{-} + 8I^{-} + 6H^{+} \rightarrow 3I_3^{-} + 3H_2O$$

з виділенням кількості йоду, еквівалентної надлишку окисника йодату, сорбції і наступного ТСФ визначення йоду з використанням ППУ, як сорбенту.

Досліджено вплив чинників середовища на окиснення тіосульфату. Повнота окиснення тіосульфату йодатом залежить від кислотності середовища, температури і часу перебігу реакції. Для окиснення тіосульфату до сульфату до його водних розчинів додавали певну кількість йодату і сірчаної кислоти, витримували при заданій температурі (283–323 К) впродовж фіксованого часу. При постійній кислотності середовища з підвищенням температури час, необхідний для кількісного окиснення тіосульфату, скорочується. Так за кімнатної температури (~293 К) при концентрації сірчаної кислоти 0,02 моль/дм^3 кількісне окиснення тіосульфату завершується впродовж 50 хв. За 303, 313 і 323 К цей час скорочується відповідно до 30, 20 і 5 хв. При окисненні тіосульфату кислотність середовища, час витримування розчинів і температура розчинів взаємопов'язані. Чим нижча кислотність середовища, тим більше часу і вища температура необхідні для окиснення тіосульфату до сульфату. І навпаки, чим вища кислотність середовища, тим менше часу і нижча температура необхідні для окиснення тіосульфату до сульфату. Для перебігу реакції солянокисле середовище є менш придатним порівняно з сірчанокислим, оскільки хлорид-іон, за певних умов, здатний окиснюватися йодатом (одержуються занижені результати для тіосульфату); азотнокисле середовище також непридатне, оскільки тіосульфат окиснюється у кислому середовищі нітрат-іонами. У сірчанокислому середовищі реакція тіосульфату з йодатом перебігає стехіометрично відповідно до рівняння реакції.

Оптимізовано також умови вимірювання надлишку йодату та побудовано градуювальний графік для кольорометричного визначення тіосульфату. Вимірювання здійснювали відносно альбедо, за яке брали таблетку ППУ крізь яку попередньо пропускали суміш розчинів йодату і йодиду без її підкислення. Методика придатна для визначення тіосульфату в концентраційному інтервалі 0.045–4.8 мг/дм^3. Для аліквоти розчину об'ємом 10.0 см^3 з вмістом 28 мкг $S_2O_3^{2-}$ з 11 паралельних дослідів одержано середнє значення 28,0 мкг зі стандартним відхиленням 0,11 мкг $S_2O_3^{2-}$ і відносним стандартним відхиленням 0,41%.

Досліджено вплив головних компонентів природних вод на ТСФ визначення тіосульфату та розроблено методику визначення його добавок до бюветної води.

Методика кольорометричного визначення тіосульфату з використанням йодату, як окисника, є чутливішою порівняно з методикою з використанням йоду, як окисника, за рахунок перебігу ампліфікаційних реакцій.

[1] Трохименко А.Ю., Запорожець О.А. Йодометричне твердофазно-спектрофотометричне визначення тіосульфату окисненням його йодом до тетратіонату // Вісник Київського національного університету імені Тараса Шевченка. Хімія. – 2014.– Т. 50, № 1. – С. 52–55.

[2] Трохименко А.Ю., Запорожець О.А. Твердофазне визначення тіосульфату з використанням індикаторної системи I_2-пінополіуретан // VII Всеукраїнська конференція студентів і аспірантів «Хімічні Каразінські читання–2015, Харків, 20–22 квітня 2015 р., с. 96–97.

[3] Bowen J. M. Absorption by Polyurethane Foams: New Method of Separation // J. Chem. Soc. (A). – 1970. P. 1082–1085.

[4] Trokhimenko A. Yu., Zaporozhets O.A. Determination of total iodine in samples with an organic matrix by solid-phase spectrophotometry // Journal of Analytical Chemistry. – 2014. – V. 69, № 5. – P. 408–412.

ТЕСТОВЫЙ КОНТРОЛЬ СОДЕРЖАНИЯ ПРИМЕСИ *n*-ХЛОРАНИЛИНА В ФАРМАЦЕВТИЧЕСКОМ ПРЕПАРАТЕ «ХЛОРГЕКСИДИН»

Хаджикова А. А., Солоха А. Ю., Решетняк Е. А.

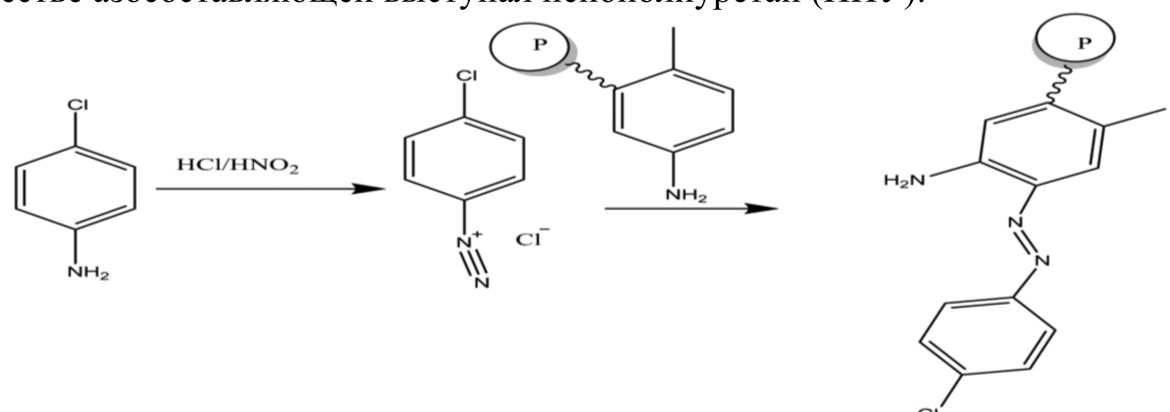
Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина

xaa95@mail.ru

Современные требования к контролю качества фармацевтических препаратов формируют новый подход к системе химико-аналитического мониторинга. Она должна объединять аналитические методы, необходимые для обнаружения примесей-токсикантов (качественный анализ, скрининг — бинарное тестирование), с методами селективного и надежного определения токсикантов при их присутствии в объектах на уровне ПДК и ниже. Разработка методик контроля примесей должна проводиться при создании и выпуске лекарственных средств.

Объектом исследования был выбран *n*-хлоранилин (*n*-ХА), который является сильным метгемоглобинообразователем, вызывает дегенеративные изменения эритроцитов, поражает центральную нервную систему, печень и почки. В чистой субстанции «Хлоргексидин» (ХГ) содержание токсичной примеси *n*-ХА нормируется, его массовая доля, согласно Международной фармакопеи [1] не должна превышать 0.05%. *n*-ХА является исходным веществом при синтезе субстанции ХГ, он может образовываться в уже готовом лекарственном препарате со временем, если не были соблюдены правила его хранения. Наряду с инструментальными методами контроля примеси *n*-ХА (хроматография, спектрофотометрия) интерес представляют методы экспресс-контроля, в частности, визуальное бинарное тестирование с использованием только одного образца сравнения. Сопоставляя цвета контрольного образца и образца сравнения, можно получить ответ только на один вопрос: «Содержание *n*-ХА в пробе больше или меньше нормируемого показателя?».

Для теститрования *n*-ХА была выбрана реакция азосочетания. В качестве диазокомпоненты выступал продиазотированный азотистой кислотой *n*-ХА, а в качестве азосоставляющей выступал пенополиуретан (ППУ):



Хемосорбция происходила в относительно мягких условиях, интенсивно окрашенные продукты образовывались быстро и при достаточно низких концентрациях. Реакция азосочетания протекала в щелочной среде в интервале pH 8-12 [2].

Для создания цветовой шкалы в бюксы вместимостью 50 мл вносили 2.6 – 3.0 мл раствора п-ХА с концентрацией 75 мг/л, затем добавляли в строгой последовательности: дистиллированную воду до объема 5 мл, 1 мл раствора 1.5 ммоль/л $NaNO_2$ и 5 мл раствора 1 моль/л HCl. Через 10 мин к продиазотированному п-ХА добавляли 4 мл раствора 1 моль/л Na_2CO_3. Общий объем реакционной смеси составлял 15 мл. В бюксы помещали по одной очищенной (согласно [2]) белой таблетке ППУ массой 0.03-0.05 г, таблетку прижимали стеклянной палочкой для удаления пузырьков воздуха и встряхивали на механическом смесителе в течение часа. Таблетки желто-коричневого цвета вынимали из раствора, отжимали между листами фильтровальной бумаги и сушили на воздухе.

Для выбора концентрации *п*-ХА в образце сравнения ($c_{сравн}$) применили статистический подход: выявили интервал концентраций *п*-ХА, в котором частота обнаружения различий окраски образца сравнения и нормируемого образца, P(c), менялась от 0 до 1. Исследуя два интервала ненадежности для предельных концентраций *п*-ХА 20.0 мг/л и 15.0 мг/л, установили, что изменение интенсивности цвета модифицированных таблеток наблюдатели лучше фиксируют на шкале с более низкими концентрациями. Выявленный интервал ненадежности (15.0-13.0 мг/л) разбили на 9 (k) концентраций, для каждого значения c_k получили по 51 результату трех серий наблюдений и вычислили значения $P(c)_k$. Используя статистические критерии χ^2 и λ, выбрали математические функции, лучше всего описавшие кривую эффективности в интервале ненадежности – функции нормального и логнормального распределений. При доверительной вероятности 0.95 (что соответствует 5%-ой вероятности пропуска ложных отрицательных результатов тестирования) получили значение искомой концентрации $c_{сравн}$, равное 13.3 мг/л.

Тестирование с бинарным откликом применили для контроля *п*-ХА в водных растворах фармпрепаратов с содержанием хлоргексидина 2% (препарат «Остеогекс», НВП «ОСНОВА») и 20% (субстанция хлоргексидина). Первый образец упаривали в 10 раз. Визуальное тестирование показало, что содержание примеси *п*-ХА в обоих исследованных образцах превышает нормируемое значение.

Правильность определения подтвердили спектрофотометрическим методом, измеряя светопоглощение продукта взаимодействия диазотированного *п* -ХА с N-нафтил-этилендиамином. Было установлено, что в препарате «Остеогекс» содержание *п* -ХА превышает нормируемое содержание в 1.6 раза, а в 20%-ой субстанции хлоргексидина – в 2.2 раза.

[1] The international pharmacopoeia, fourth edition [Электронный ресурс] / World Health Organization. – 2014. – Режим доступа: http://apps.who.int/phint/en/p/docf/

[2] Дмитренко С.Г., Апяри В.В. Пенополиуретаны. Сорбционные свойства и применение в химическом анализе. М.: Красанд, 2009. – 264 с.

МЕТРОЛОГИЧЕСКОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ МЕТОДИКИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПОЛИАРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ В УГОЛЬНОЙ ПЫЛИ

Халина К. В.[1], *Коновалова О. Ю.*[1], *Едаменко Д. В.*[2], *Власенко А. С.*[2]

[1] Харьковский национальный университет им. В.Н. Каразина;
[2] ГНУ «НТК «Институт монокристаллов» НАН Украины;

karina.halina@gmail.com

Для расширения рынков сбыта и установления торговых отношений со странами ЕС и другими странами мира становится актуальной сертификация промышленной продукции отечественных производителей согласно требованиям ЕС [1,2]. Кроме того, растущие проблемы загрязнения окружающей среды техногенными токсикантами и физиологически активными соединениями вызывают необходимость в создании новых высокочувствительных методик контроля. К таким веществам, требующим особого контроля, относится и класс полициклических ароматических углеводородов (ПАУ), которые широко распространены в продукции угле- и нефтепереработки, широко применяемой в качестве наполнителей пластических масс и т.д.

Для определения ПАУ в различных объектах чаще всего используют методы хроматографии, как газовой, так и жидкостной. Использование газовой хроматографии с масс-селективным детектором имеет некоторые преимущества по сравнению с жидкостной хроматографией, к которым относится экспрессность анализа и возможность идентификации компонентов сложных смесей даже без использования стандартных образцов. В данной работе метод газовой хроматографии был применен для анализа образцов угольной пыли для определения содержания бенз-а-пирена [3].

Методика определения бенз-а-пирена включает этапы пробоподготовки, хроматографического анализа, обработку результатов определения. При пробоподготовке аналит из образца экстрагировали, добавив к навеске угольной пыли толуол и поставив на час в ультразвуковую баню, фильтровали, упаривали досуха фильтрат, используя роторный испаритель, сухой остаток растворяли в толуоле и проводили анализ на газовом хроматографе Agilent. Разделение компонентов пробы проводили на капиллярной колонке с неполярной неподвижной фазой. Хроматограмму записывали в режиме сканирования выбранных ионных масс (рис. 1). Используя дополнительные возможности масс-детектора (фактор усиления) удалось определить содержание бенз-а-пирена на уровне 5 мг/кг.

В работе оценены следующие метрологические характеристики методики: специфичность, линейность, предел обнаружения (LOD) (рис. 2), предел определения, точность (правильность, прецизионность) [4].

Оценка метрологических характеристик предложенной методики определения бенз-а-пирена в угольной пыли подтверждает возможность ее применения для определения содержания данного ПАУ на уровне, регламентируемом документами REACH и RoHS.

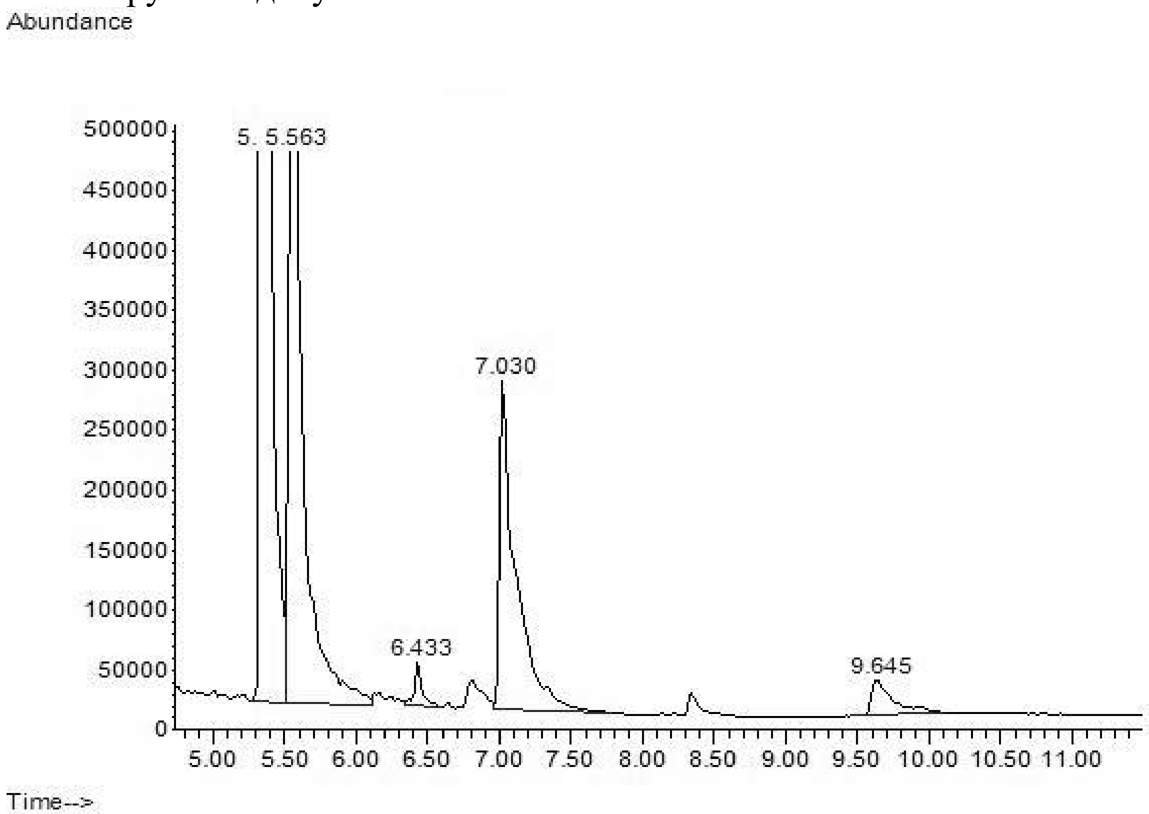


Рис. 1. Хроматограмма, полученная при анализе образца угольной пыли ($t_{уд.}$(бенз-а-пирена) = 7,030 мин)

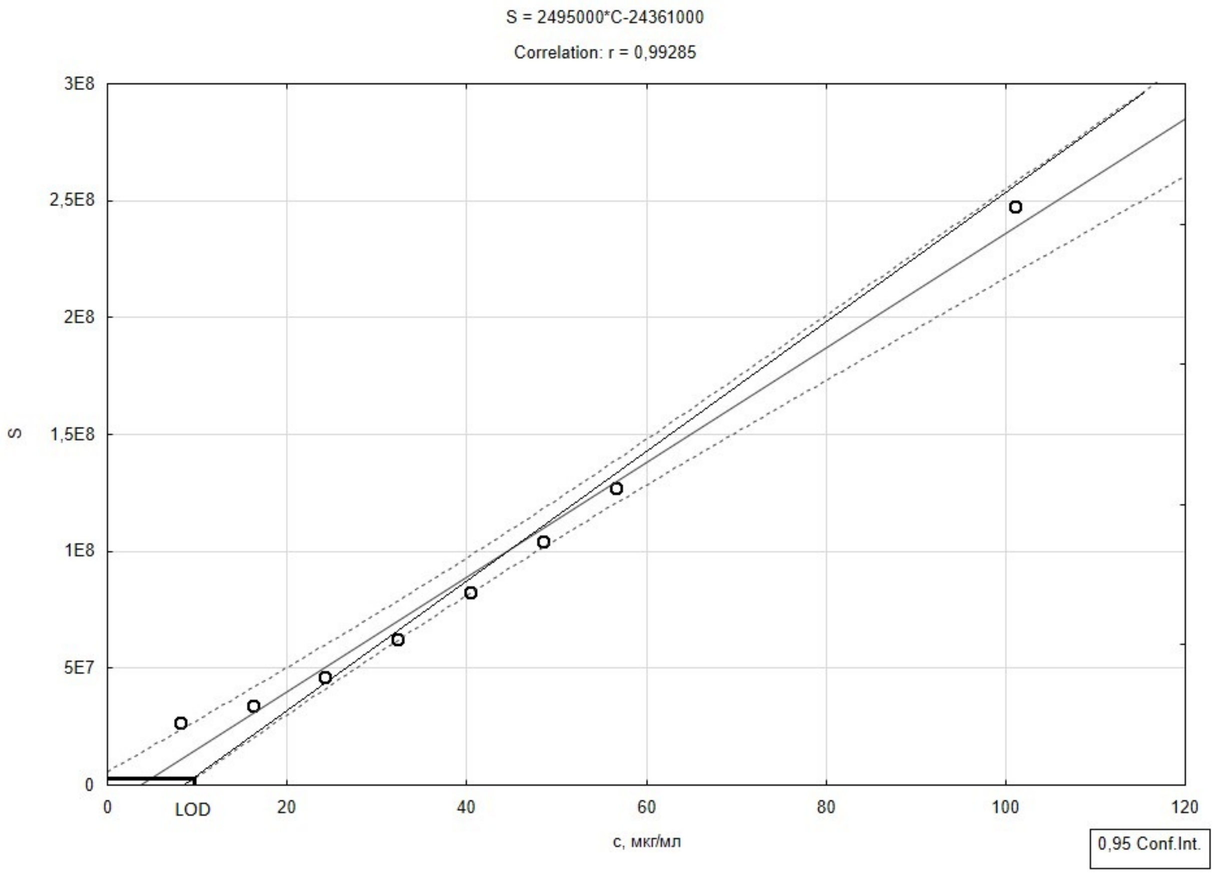


Рис. 2. Доверительные границы калибровочного графика и предел обнаружения, полученные при использовании серии стандартных растворов бенз-а-пирена

[1] Regulation (EC) No 1907/2006 of the European Parliament and of the Council. – [2006-12-18]. – 849 p.
[2] Directive 2002/95/EC the European Parliament and of the Council on the Restriction of the use of Certain Hazardous Substances in Electrical and Electronic Equipment. – [2003-01-27]. – 6 p.
[3] Testing and assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the course of awarding the GS mark – Specification pursuant to article 21(1) no. 3 of the Product Safety Act (ProdSG): AfPS GS 2014:01 PAK. – [2014-08-04]. – 12 p.
[4] Currie L.A., Svehla G. Nomenclature for the presentation of results of chemical analysis (IUPAC Recommendation) / Currie L.A., Svehla G. // Pure and Applied Chemistry. – 1994. – Vol. 66, № 3 – P. 595-608.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГОРЬКИХ ВЕЩЕСТВ В ПИВЕ ПО ТВЕРДОФАЗНОЙ СЕНСИБИЛИЗИРОВАННОЙ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ИОНА Eu(III)

Чередниченко Е. В.[1], *Бельтюкова С. В.*[1], *Теслюк О. И.*[2]

[1] Одесская национальная академия пищевых технологий
[2] Физико-химический институт им. А.В. Богатского НАН Украины

cherednychenko.liza@gmail.com

Хмелевые смолы, полифенольные вещества и эфирные масла хмеля являются важнейшими для пивоварения группами веществ. Основным свойством хмелевых смол является горечь. Определение горечи в пиве является важным, так как этот показатель существенно влияет на органолептические показатели пива.

В настоящей работе представлены результаты исследования по разработке методики люминесцентного определения горьких веществ в пиве с использованием сенсибилизированной люминесценции иона Eu(III).

Горькие вещества хмеля обусловлены наличием α- и β-горьких кислот и α- и β-мягких смол [1]. В технологическом процессе производства пива при кипячении сусла с хмелем происходят сложные изменения горьких кислот: α-Горькие кислоты изомеризуются и переходят в раствор в виде соответствующих изосоединений, но при кипячении хмеля соотношение их горечи изменяется. β-Кислоты разлагаются до гулупонов, далее до лупутрионов и гулупоновой кислоты. В сусле около 1/3 горьких кислот превращается в соединения, обладающие горечью. Изогумулон – основной компонент горьких веществ охмеленного сусла, образующийся при изомеризации гумулона (α-горькой кислоты) хмеля при кипячении сусла [2].

Образующиеся при кипячении сусла изосоединения горьких веществ содержат дикарбонильный фрагмент и подобно β-дикетонам, очевидно, проявляют в растворах кето-енольную таутометрию и могут образовывать с ионами двух- и трехзарядных катионов прочные комплексные соединения. Возможность координации иона Eu^{+3} с β-дикарбонильной группировкой циклопентантрионового ядра показана ранее в [3].

Горькие вещества имеют в ультрафиолетовой области спектра полосы поглощения с максимумами 244,2 нм и 270 нм, что обуславливает эффективное поглощение световой энергии лигандами. Энергия триплетного уровня лигандов (20500 см-1), найденная из спектра фосфоресценции, равна или выше энергии возбужденных уровней ионов Eu(III) (17300 см-1) и Tb(III) (20500 см-1), что делает возможным перенос энергии возбуждения от лигандов на резонансные уровни этих ионов. В присутствии ГВ указанные ионы проявляют интенсивную люминесценцию. Для определения горьких веществ в пиве в качестве люминесцентного маркера нами выбран ион Eu(III). Этот выбор обусловлен тем, что в пиве помимо горьких веществ содержатся кислоты бензойного и оксикоричного ряда, катехины и другие полифенольные соединения, которые образуют люминесцирующие соединения с ионами Tb(III), что будет искажать результаты по содержанию горьких веществ. Ион Eu(III) благодаря более низкому энергетическому уровню в комплексах с этими соединениями практически не люминесцирует.

Интенсивность люминесцентного сигнала комплексов значительно возрастает на твердых матрицах. Наибольшее увеличение $I_{люм.}$ обнаружено на силикагеле Merk. Сорбция комплексов Eu(III) на силикагеле проходит в интервале pH 4,0 до 9,0, максимум люминесценции наблюдается при pH 5,8-6,1. Установлено, что $I_{люм.}$ сорбатов увеличивается с увеличением концентрации иона металла в растворе, из которого ведется сорбция. Оптимальная концентрация Eu (III) – 0,08 моль/л. Исследование кинетики сорбции горьких веществ из растворов показало, что максимальная $I_{люм.}$ сорбата достигается за 15 мин. встряхивания. Установлено, что интенсивность люминесценции сорбатов зависит от количества сорбента, температуры и времени высушивания сорбата. Масса сорбента, необходимая для полной сорбции горьких веществ составляет 70 мг. Для достижения максимальной $I_{люм.}$ сорбатов комплексов достаточно высушивания в течении 20 мин. при температуре 90 °С. Установлено, что $I_{люм.}$ сорбатов комплексов максимальна при сорбции из водных растворов.

На основании полученных результатов разработана методика сорбционно-люминесцентного определения горьких веществ в пиве.

Количественное определение горьких веществ в пиве проводили методом добавок, используя в качестве стандарта раствор α-горьких кислот с точно известным содержанием. Точность и достоверность определения горьких веществ в пиве проверена методом статистической обработки результатов определения.

Предложенная методика может быть использована для экспрессной тестовой оценки содержания горьких веществ в пиве.

[1] Хорунжина С.И. Биохимические и физико-химические основы технологии солода и пива. М.: Колос, 1999. С 312.

[2] Ермолаева Г.А. Справочник работника лаборатории пивоваренного предприятия. СПб.: Профессия, 2004. С. 536.

[3] Christensen, J., Ladefoged, A. M., Nørgaard, L. Rapid Determination of Bitterness in Beer Using Fluorescence Spectroscopy and Chemometrics. Jnl. Inst. Brew. 2005, 111(1), 3–10.

ОРГАНІЧНА ХІМІЯ

SYNTHESIS AND PHYSICOCHEMICAL PROPERTIES OF 3-BENZYL-8-PROPYLXANTHINYL-7-ACETIC ACID

Mykhalchenko E. K., Levich S. V., Aleksandrova K. V.

Zaporozhye State Medical University

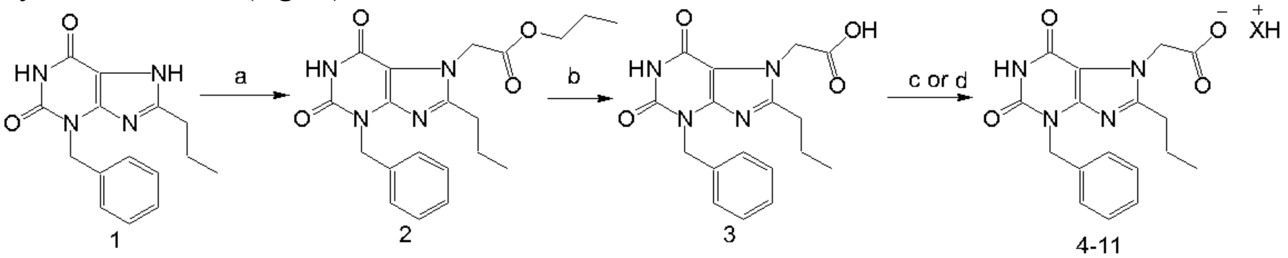
rshlevas@gmail.com

Analysis of last years' literature shows, that the most wide spread drugs are those, which contain in their structures heterocyclic fragment. Such trend could be explained by the fact that, heterocycle containing compounds are the part of the number of substances, which play an important role in the metabolic processes. It should be noted, that most of these drugs have unpleasant side effects and some of them are rather toxic.

Thus, synthesis of novel less toxic biological active compounds – potential medicines – by chemical modification of well-known natural substances, is one of the most important tasks of modern pharmaceutical science. Due to this, our attention is drawn to xanthine derivatives, which have a wide spectrum of pronounced pharmacological properties (antioxidant, diuretic, antibacterial, anti-inflammatory etc) [1-4].

Goal of our work was a development of method of 3-benzyl-8-propylxanthinyl-7-acetic acid synthesis – handy basic compound for further chemical modification.

As initial substance we used 3-benzyl-8-propylxanthine **1**, which had been synthesized earlier by us [5]. Reaction was carried out by interaction of compound **1** and propyl chloroacetate in DMF with addition of calculated amount of sodium hydrocarbonate (fig. 1).



a) $ClCH_2COOC_3H_7$, $NaHCO_3$, DMF, t; b) KOH, H_2O, t; c) amine, H_2O; d) amine, H_2O, C_2H_5OH

X' = ammonium, monoetanolamine, diethylamine, pyrrolidine, piperazine, morpholine, benzylamine, N,N-dimethylbenzylamine

Fig. 1. Scheme of the synthesis of 3-benzyl-8-propylxanthinyl-7-acetic acid and its water-soluble salts

Further we carried out a hydrolysis of obtained propyl ester of 3-benzyl-8-propylxanthinyl-7-acetic acid **2** by the reflux in aqueous solution of potassium hydroxide (fig. 1). Synthesized 3-benzyl-8-propylxanthinyl-7-acetic acid **3** contains several chemically active centers, which could be used for further chemical modification (carboxyl group and NH-group in position one of xanthine fragment). In the last stage of experiment we obtained a number of water-soluble 3-benzyl-8-

propylxanthinyl-7-acetates **4-11**, by reaction of acid 3 with primary and secondary amines in water or aqueous ethanol (fig. 1).

The structures of all obtained compounds were proved by the elemental analysis, IR- and ^{1}H NMR-spectroscopy. Primary pharmacological screening showed that synthesized xanthine derivatives had pronounced antioxidant properties.

[1] 8-(Sulfostyryl)xanthines: water-soluble A_{2A}-selective adenosine receptor antagonists / C. E. Muller, J. Sandoval-Ramirez, U. Schobert [et al.] // Bioorganic & Medicinal Chemistry. – 1998. – Vol. 6. – P. 707-719.
[2] Исследование острой токсичности и диуретической активности аммонийных солей 1,7-дизамещенных 3-метилксантинил-8-тиоуксусной кислоты / В. И. Корниенко, Б. А. Самура, В. Е. Литаров [и др.] // Запорож. мед. журн. – 2008. – № 5. – С. 128-130.
[3] Novel 1,3-disubstituted 8-(1-benzyl-1H-pyrazol-4-yl)xanthines: high affinity and selective A_{2B} adenosine receptor antagonists / R. V. Kalla, E. Elzein, T. Perry [et al.] // J. Med. Chem. – 2006. – Vol. 49. – P. 3682-3692.
[4] Пат. 82191 Україна, МПК C07D 473/00. Водорозчинні солі 3-бензил(феніл)-8-гідроксиметилксантинів, які виявляють антиоксидантну дію / Дячков М. В., Шкода О. С., Александрова К. В., Бєленічев І. Ф., Носач С. Г.; заявник та патентовласник Запорізький держ. мед. ун-т та автори. – № u201301306 ; заявл. 04.02.2013 ; опубл. 25.07.2013, Бюл. № 14.
[5] Синтез і фізико-хімічні властивості 3-бензил-8-пропілксантину та його водорозчинних солей / Є. К. Михальченко, К. В. Алексаднрова, С. В. Левіч // Актуальні питання фармацевтичної і медичної науки та практики – 2016. – № 1 (20). – С. 26-30.

ФОСФОНОПЕПТИДОМИМЕТИКИ НОВЫЕ ЭФФЕКТИВНЫЕ ИНГИБИТОРЫ ФУРИНА

Абдурахманова Э. Р., Головченко А. В., Броварец В. С.

Институт биоорганической химии и нефтехимии НАН Украины

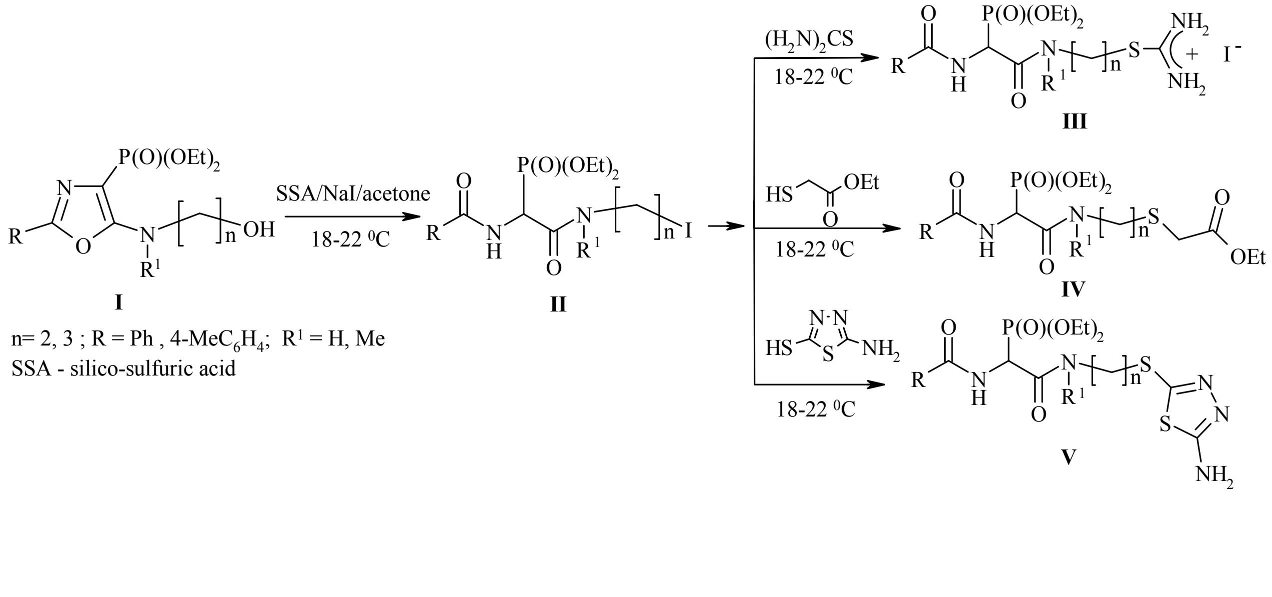
Esma146@mail.ru

Фурин является внутриклеточной Ca^{2+}-зависимой сериновой эндопротеиназой, которая обнаруживается во всех изученных тканях и клеточных линиях. Он относится к семейству пропротеинконвертаз, которые отвечают за активацию большинства первоначально синтезируемых неактивных предшественников протеинов, тем самым, превращая их в биологически активные продукты. Фурин играет важную роль во многих биологических процессах, таких как, эмбриогенез, гомеостаз, кроме того вовлекается в процессинг широкого круга предшественников гормонов и нейропептидов, факторов роста, рецепторных протеинов плазматической мембраны, факторов свертывания крови и т.д. [1].

Также, хорошо известным фактом является то, что вещества пептидной природы проявляют разнообразное биологическое действие и играют важную роль в процессах жизнедеятельности. Наиболее выраженную биологическую активность имеют пептиды с небольшой молекулярной массой, модифицированные различными фармакофорными фрагментами. Особое внимание привлекает введение в пептидную цепь фосфорильных групп, а также остатков биологически активных аминоспиртов, поскольку среди такого типа соединений уже найдены эффективные ингибиторы ферментов [2-4].

Поэтому поиск и создание синтетических ингибиторов фурина пептидной природы является весьма актуальной задачей для современной науки.

Нами предложен удобный подход к синтезу фосфорилированных пептидомиметиков, основанный на раскрытии оксазольного цикла 4-фосфорилированых производных 5-амино-1,3-оксазола [5].



Так, при действии на оксазол **I** йодидом натрия в присутствии SSA в растворе безводного ацетона проходит раскрытия оксазольного цикла с замещением гидроксильной группы на атом йода, который в дальнейшем легко можно модифицировать, что продемонстрировано на схеме на примере различных реакций. Вещества **II**, **III**, **IV**, **V** представляют собой бесцветные, густые масла или кристаллические соединения, которые растворимы в воде и большинстве органических растворителей. Их строение надежно доказано с помощью ИК- и ЯМР ^{1}H, ^{13}C, ^{31}P спектроскопии, а также хромато-масс-спектрометрии.

Параллельно с синтетической частью работы нами было проведено биологические тестирования полученных веществ. Так, некоторые из синтезированных соединений структуры **III** и **V** были испытаны в качестве ингибитора фурина. Полученные результаты говорят о том, что данные фосфонопептидомиметики, хоть и при высокой концентрации, но проявляют значительный ингибирующий эффект фермента фурин, ответственного за переход многих белков в активную форму.

[1] Кибирев В.К., Осадчук Т.В., Козаченко А.П., Вадзюк О.Б., Броварец В.С. // Укр. біохім. журн. 2013. т. 85. № 1. стр. 22.
[2] Kondratyuk K.M., Lukashuk O.I., Golovchenko A.V., Komarov I.V., Brovarets V.S., Kukhar V.P. // Tetrahedron. 2013. Vol. 69. P. 6251.
[3] Lukashuk O., Kondratyuk K., Golovchenko A., Brovarets V., Kukhar V. // Heteroatom Chem. 2013. Vol. 24. P. 289.
[4] Lukashuk O.I., Abdurakhmanova E.R., Kondratyuk K.M., Golovchenko O.V., Khokhlov K.V., Brovarets V.S., Kukhar V.P. // RSC Advances. 2015. Vol. 5. P. 11198.
[5] Абдурахманова Э.Р., Лукашук Е.И., Головченко А.В., Броварец В.С. // ЖОХ. 2016. in press.

ДОСЛІДЖЕННЯ РЕАКЦІЇ РІДКОФАЗНОГО ОКИСНЕННЯ ЕТИЛБЕНЗЕНУ ОЗОНОВМІСНИМИ ГАЗАМИ

Бушуєв А. С., Колбасюк О. О., Галстян Г. А., Костенко А. Ю.

Інститут хімічних технологій
Східноукраїнського національного університету ім. В. Даля (м. Рубіжне)

bas131982@mail.ru

Озонування етилбензену в крижаній ацетатній кислоті при температурі 15 ºС протікає за двома напрямками – за бічним ланцюгом і бензеновим кільцем (озоноліз):

$$ArCH_2CH_3 \xrightarrow{O_3} Ar\dot{C}HCH_3 + O_2 + H\dot{O} \quad (1)$$
$$ArCH_2CH_3 \xrightarrow{O_3} ArCH(OH)CH_3 + O_2 \quad (2)$$
$$ArCH_2CH_3 \xrightarrow{O_3} \text{Озоніди} \quad (3)$$

Озоноліз супроводжується руйнуванням бензенового кільця з утворенням озонідів з подальшим перетворенням їх у аліфатичні пероксидні продукти. Витрати етилбензену за цим напрямком складають 63% [1].

Основним продуктом окиснення етилбензену за бічним ланцюгом є ацетофенон, вихід якого досягає 34%. На початкових стадіях реакції паралельно з ацетофеноном утворюється метилфенілкарбінол. Характер кінетичної кривої свідчить про те, що він є проміжним продуктом реакції з максимумом накопичення на 50-й хвилині.

Реакція озонування етилбензену при температурі до 15 ºС має перший порядок за реагентами і перебігає за радикальною неланцюговою схемою, оскільки утворені метилфенілпероксиди за умов досліджень малоактивні і тому скоріше рекомбінують з утворенням продуктів реакції:

$$Ar\dot{C}HCH_3 + O_2 \longrightarrow ArCH(O\dot{O})CH_3 \quad (4)$$
$$2ArCH(O\dot{O})CH_3 \longrightarrow ArCH(OH)CH_3 + ArC(O)CH_3 + O_2 \quad (5)$$

При температурах вище за 15 ºС перший порядок за реагентами порушується, швидкість витрати за цих умов має вигляд:

$$\Gamma_{O_3} = k^{/}[O_3]_o[ArCH_2CH_3]_o + k^{//}[O_3]_o^{1,5}\,[ArCH_2CH_3]_o^{0,5}$$

що свідчить про наявність двох шляхів озонування: неланцюгового і ланцюгового. Неланцюгова витрата озону є наслідком первинної реакції з етилбензеном, а ланцюгова реалізується в реакції з аліфатичними альдегідами – продуктами окислювальної деструкції бензенового кільця.

Селективність окиснення етилбензену за етильною групою підвищується до 75,5% в присутності каталізатора манган (ІІ) ацетату [2]. За умов каталізу відбувається двохстадійне окиснення: на першій стадії переважає реакція озону з каталізатором з утворенням активної частини Mn (IV)

$$Mn(II) + O_3 + 2H^+ \longrightarrow Mn(IV) + H_2O + O_2 \qquad (6)$$

а на другій Mn (IV), який володіє високою субстратною селективністю за α-вуглецевим атомом бічного ланцюгу, ініціює окиснення за етильною групою:

$$ArCH_2CH_3 + Mn(IV) \longrightarrow Ar\dot{C}HCH_3 + Mn(III) + H^+ \qquad (7)$$

$$ArCH_2CH_3 + Mn(III) \longrightarrow Ar\dot{C}HCH_3 + Mn(II) + H^+ \qquad (8)$$

Далі процес розвивається в межах іоно-радикальної неланцюгової схеми:

$$Ar\dot{C}HCH_3 + O_2 \longrightarrow ArCH(O\dot{O})CH_3 \qquad (9)$$

$$ArCH(O\dot{O})CH_3 + Mn(II) \longrightarrow ArC(O)CH_3 + HO^- \qquad (10)$$

$$2ArCH(O\dot{O})CH_3 \longrightarrow ArCH(OH)CH_3 + ArC(O)CH_3 + O_2 \qquad (11)$$

Серед продуктів реакції знайдено 65,5% ацетофенону та 10% метилфенілкарбінолацетату. Характерно, що останній не ідентифікується за умов некаталітичного окиснення етилбензену. Передбачається, що утворення ацильованого спирту за умов каталізу в ацетатній кислоті стає можливим за рахунок проходження наступних реакцій:

$$ArCH_2CH_3 + Mn(IV) \longrightarrow Ar\overset{+}{C}HCH_3 + Mn(II) + H^+ \qquad (12)$$

$$CH_3COOH \longrightarrow CH_3COO^- + H^+ \qquad (13)$$

$$Ar\overset{+}{C}HCH_3 + CH_3COO^- \longrightarrow ArC(OCOCH_3)CH_3 \qquad (14)$$

[1] Кінетика окиснення етилбензену та його оксигенвмісних похідних озоном в оцтовій кислоті / А. С. Бушуєв, О. О. Колбасюк, М. А. Лагутенко, Г. А. Галстян // Вісник Східноукраїнського національного університету ім. В. Даля. – 2014. - № 10 (217). – С.7 – 9.

[2] Кінетика і механізм каталітичної реакції озону з етилбензеном в оцтовій кислоті / О. О. Колбасюк, А. С. Бушуєв, Г. А. Галстян // Питання хімії та хімічної технології, 2015, Т. 6 (104). – С.9 – 13.

SYNTHESIS AND POTENT INHIBITORY ACTIVITIES 3-(3-METHYLXANTHIN-8-YL)PROPANOIC ACID

Vasyliev D. A., Aleksandrova E. V., Priimenko B. O., Makoed O. B.

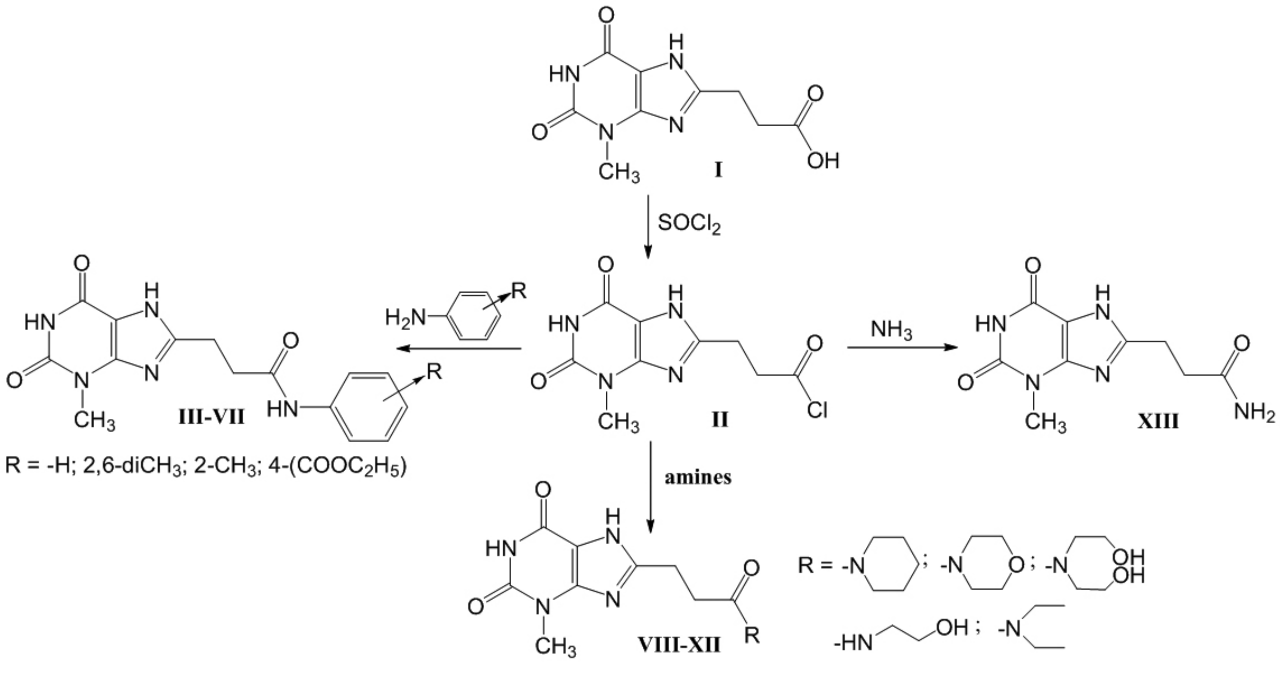
Zaporozhye State Medical University

quasilife@gmail.com

Diabetes is one of contemporary diseases that are progressively threatening the society.

Continuing our previous study in a group of purine-2,6-dione derivatives of long chain carboxylic acids, a series of 8-substituted analogues were obtained and their dipeptidyl peptidase affinities were determined. In last years, great attentions have been paid to dipeptidyl peptidase inhibitors. Such inhibitors have high potential as effective drugs for diabete treatment.

Compounds I–XIII were synthesized according to the approach depicted in Scheme 1. Thus, heating 3-(3-methylxanthin-8-yl)propanoic acid in $SOCl_2$ medium gave chloroanhydride (II). Heating the latter with aliphatic, aromatic and heteroaromatic amines gave corresponding amides (III-VII). Reaction of substituted derivatives with 3-(3-methylxanthin-8-yl)propanoic acid chloroanhydride in acetic acid medium were synthesized aromatic amides (VIII-XII). Reaction of II with NH_3 solution gave corresponding amide (XIII).



Structures of synthesized compounds were confirmed by IR-, NMR-spectroscopy and mass-spectrometry.

МЕХАНИЧЕСКИ ПРОЧНОЕ СУПЕРГИДРОФОБНОЕ ПОКРЫТИЕ

Гуляева О. А.

Национальный технический университет Украины
«Киевский политехнический институт»

oksigyylee@gmail.com

Супергидрофобные материалы -это материалы, которые имеют угол смачивания от 150^{o} и гистерезисом менее 10^{o}. Среди прочих покрытий, супергидрофобные выделяются своими уникальными способностями к самоочищению от воды, грязи, биозагрязнения, обледенения, защиты от коррозии и прочее. На сегодняшний день гидрофобные материалы актуальны для использования в производстве медицинских приборов, покрытий для авиационной промышленности, текстильных материалов и др [1].

Множество факторов может влиять на гидрофобные свойства материала, поэтому важным является изучение параметров, которые влияют на смачивание поверхности.

Условием гидрофобности является в основном два фактора: химизм поверхности и ее строение на микро и нано уровнях. Химизм поверхности зависит от разности природы компонентов (полярность или неполярность системы). Структура композита может регулироваться многими методами, самый простой и эффективный из которых: подбор наполнителя разной формы и размеров.

При подборе наполнителей разных размерностей можно получить многоуровневую структуру, которую называют иерархической. Такие поверхности демонстрируют высокие показатели угла смачивания и небольшой гистерезис.

Также важным аспектом является подбор связующего, которое обволакивает образованную наполнителями структуру и придает им химические характеристики.

Основной проблемой является подбор связующего и наполнителя, которые бы могли обеспечивать достаточную механическую стойкость композита и при этом демонстрировать свойства супергидрофобного материала. Поэтому установление зависимости механических свойств, в частности прочности, от структуры поверхности является важной темой для изучения.

Известны некоторые методы, которые могут решить подобную проблему. Среди них, например, интересный подход продемонстрировали в статье [2], в которой рассматривают введение в композит наполнителя определенной формы - сферической, кубической или др. Метод базируется на утверждении Ейштейна, что вес частиц наполнителя не имеет значения, а важен только их объем. Но теория действует только в границах поправки на полную дисперсию и адгезию частиц в матрице и геометрическую однородность наполнителя.

Также, интересно исследование [3] свойств уритановых резин, наполненных стеклянными шариками. В ходе исследования использованы наполнители одного размера. При уменьшении диаметра частиц наполнителя, прочность на разрыв увеличивалась. Также, важным критерием учитывали объемную долю частиц наполнителя в матрице. Но данную систему хорошо использовать в качестве модели для изучения.

Существуют множество других методов, которые позволяют получить прочные иерархические структуры на основе композиционных материалов, среди которых вытравливание поверхности, осаждение или агрегирование частиц на поверхность, и многие другие. Но большим недостатком этих методов является не возможность воспроизвести их в больших масштабах и сложные установки для их реализации.

Очевидно, что для получения супергидрофобных свойств с достаточной механической прочностью, необходимо использовать закономерности по подбору связующего и наполнителя для данной структуры. Для этого стоит рассматреть зависимость механических свойств от варьирования разных элементов в составе композитного материала.

Следовательно, целесообразно будет исследовать несколько наиболее распространенных полимерных смол, которые послужат матрицами в композите, с введенными в него наполнителями. Наполнители должны быть подобраны разных размеров - от нано до микро размера. Также следует уделить внимание изучению влияния объемной массы наполнителя и структуры поверхности на механическую прочность композиционного материала. Это позволит получить прочное супергидрофобное покрытие и создать правила подбора компонентов для механически стойких композитов.

[1] РАН Л.Б. Бойновіч . Супергидрофобные покрытия — новый класс полифункциональных наноматериалов, 2012.
[2] Lawrence E. Nielsen, Mechanical Properties of Particulate-Filled Systems, *Journal of Composite Materials,* 1967, 1: 100
[3] G. Landon, G. Lewis, G. F. Boden, The influence of particle size on the tensile strength of particulate-filled polymers, Journal of material science 12, 1977, 1605-1613

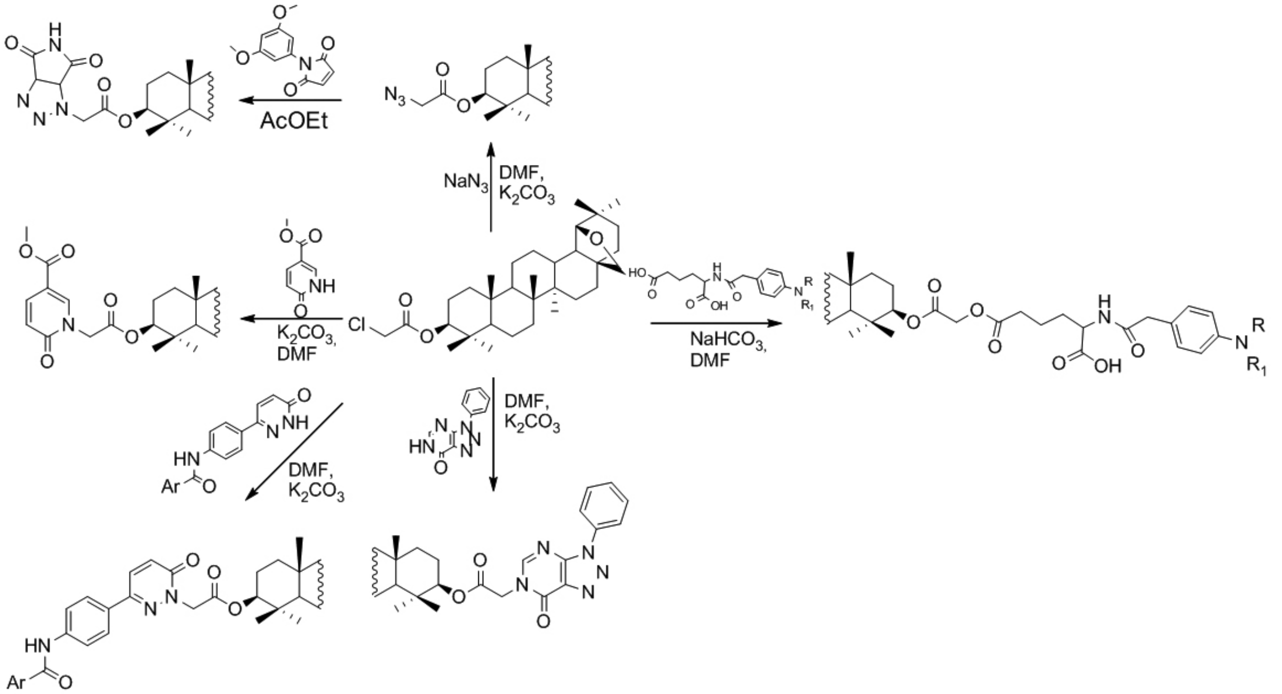
ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ 3-ХЛОРОАЦЕТИЛ АЛОБЕТУЛІНУ

Дмитрієнко Д. А.[1], *Семененко О. М.*[2], *Бабак М. Л.*[2],
Петрова О. М.[2], *Ліпсон В. В.*[1,2]

[1] Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна
[2] ДНУ «Інститут монокристалів» НАН України

darya.dmitrienko.95@mail.ru

Природні молекулярні платформи з розвинутим карбоновим скелетом, на кшталт тритерпеноїдів лупанового ряду, є важливим джерелом хіральності при конструюванні нових оптично активних речовин для медичної хімії та матеріалознавства. Зокрема, розробка шляхів хімічної модифікації одного з представників зазначеного ряду – алобетуліну – створює підґрунтя для розробки активних фармацевтичних інгредієнтів з контрольованим вивільненням на його основі. Мета дослідження – здійснити синтез 3-хлороацетил алобетуліну та встановити будову сполук, які утворюються в результаті його взаємодії з N,O,S-гетероциклічними сполуками.



ОСОБЛИВОСТІ МОДИФІКАЦІЇ КРОХМАЛЮ ДИКАРБОНОВИМИ КИСЛОТАМИ ІЗ ВИСОКИМ СТУПЕНЕМ РОЗГАЛУЖЕННЯ ТА ПРИЩЕПЛЕННЯ

Дромашко М. А.[1], *Голодаєва О. А.*[1], *Юзефович Р. В.*[2], *Форостовська Т. О.*[1]

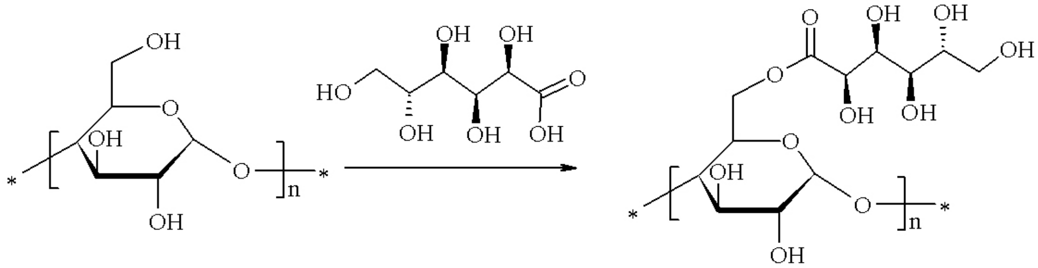
[1] Кіровоградський державний педагогічний університет імені Володимира Винниченка
[2] Кіровоградський медичний коледж імені Єфрема Йосиповича Мухіна

elena.gologaeva@gmail.com

Крохмаль є перспективним наповнювачем та носієм біологічно активних препаратів в сучасній фармакології. Одним із напрямків розвитку хімії крохмалю є модифікація із збільшення здатності до розчинності, цілеспрямованого транспортування БАР по системі ШКТ, комплексоутворення з БАР, схильність до біодеструкції з утворенням нешкідливих метаболітів для живого організму. Нажаль низька здатність до модифікації, низький ступінь зшивання та прищеплення крохмалю, висока схильність до ретроградації суттєво гальмує створення полімерних матриць на його основі, незважаючи на значні переваги природного полімеру, що виробляється зі вторинної сировини. Сучасний напрямок досліджень спрямований до збільшення ступеня розгалуження, прищеплення та завершеності хімічних перетворень на основі крохмалю різної етимології. Переважно ацилювання проводять напівсухим методом у водній суспензії. Результати показали, що в загальному випадку ступінь заміщення і набухання зростав зі збільшенням часу реакції, в той час як розчинність не залежала від часу реакції після 10 хв. ацилювання [1]. Естерифікація крохмалю в лужному середовищі майже не відбувалась [2]. Для збільшення ступеня заміщення використовували каталізатор фазових переходів двох типів: сіль четвертинного амонію та неіоногенні поверхнево-активні речовини, що призвело до збільшення ступеня заміщення в 10 разів [4]. Естерифікація крохмалю молочною кислотою проведена сухим методом з послідовним розплавленням отриманої суміші та екструзії [3]. Ступінь заміщення такої реакції становить 92% із значним зменшенням ступеня кристалізації. Дуже цікавим виявилося попереднє окиснення первинної гідроксильної групи до альдегідної групи глюкози у крохмалі та розкриття С2-С3 зв’язків піранозного циклу з утворенням ще двох альдегідних груп. Для цього використовували системи, що містять $KMnO_4$ та HIO_4 у кислому середовищі [5].

Метою даного дослідження є синтез розгалуженого крохмалю з глюконовою кислотою для збільшенні гідрофільності полімерного ланцюга та його розчинності, аналіз ступеня завершеності реакції, ступеня розгалуження, кінетики процесів та фізико-хімічних властивостей синтезованих модифікатів.

Модифікацію проводили наливним методом у водній суспензії з використанням двофазних каталізаторів у кількісному співвідношенні реагентів амілопектин картопляного крохмалю та глюконова кислота 10:1 в кислому середовищі. В якості стабілізаторів суспензії для запобігання ретроградації використовували суміш солей амоній хлорид та натрій хлорид у співвідношенні 1:1 відповідно. Естерифікація глюконовою кислотою сухим методом нажаль не дала позитивного результату.



Внаслідок хімічної реакції утворений модифікат проявив меншу здатність до гранулювання. Ступінь завершеності (СЗ) реакції склав 0,5%, а ступінь розгалуження (СР) не перебільшив 5%. Це пов'язано із швидким розшарування реакційної суміші та автогальмуванням реакції естерифікації за рахунок збільшення в'язкості утвореного продукту та зменшення швидкості переносу карбонової кислоти до реакційного центру. Значення СЗ та СР значно зменшувались під час модифікації без використання міжфазних каталізаторів, та становили 0,2% а 3% відповідно. Константа набухання та швидкість розчинення при цьому суттєво збільшилися у порівнянні з природним амілопектином картопляного крохмалю, СЗ і набухання зростали зі збільшенням часу реакції, в той час як розчинність не залежала від часу реакції після 30 хв. проведення естерифікації. Причиною є поява в ланцюзі відгалуження із вмістом п'яти гідроксильних груп високої гідрофільної природи за рахунок утворення водневих зв'язків. Так константа набухання збільшилась на 15%, а швидкість розчинення у фізіологічному розчині на 10%, а також зменшилися ретроградаційні процеси на 7 % у порівнянні з природним аналогом. Крім того збільшується здатність до комплексоутворення, що позитивно вплинуло б на цілеспрямоване транспортування БАР.

[1] Kumoro A.C. Preparation and characterization of physicochemical properties of glacial acetic acid modified Gadung (Diocorea hispida Dennst) flours. / A.C. Kumoro, R. Amalia, C.S. Budiyati, et al // J. Food. Sci. Technol. – 2015. – Vol. 52 (10). – P. 6615-6622.
[2] Sui Z. Effects of the order of addition of reagents and alkali on modification of wheat starches / Z. Sui, K.C. Huber, J.N. BeMiller // Carbohydr. Polym. – 2015. – Vol. 10 – P. 180-188.
[3] Zuo.Y. Preparation and characterization of dry method esterified starch/polylactic acid composite materials. / Y. Zuo, J. Gu, Z. Qiao et al // Int. J. Biol. Macromol. – 2014. – Vol. 64. – P. 174-180.
[4] Wang C. The mechanism of starch granule reacted with OSA by phase transition catalyst in aqueous medium / C. Wang, X.W. He, Q. Huang, et al // Food Chem. – 2013. – Vol. 144 (4). – P. 3381-3385.
[5] Guo Q. Synthesis and characterization of multi-active site grafting starch copolymer initiated by $KMnO_4$ and HIO_4/H2SO_4 / Q. Guo, Y. Wang, Y. Fan, et al // Carbohydr. Polym. – 2015. – Vol 6. – P. 247-254.

ИССЛЕДОВАНИЕ ТРЕХКОМПОНЕНТНОЙ ГЕТЕРОЦИКЛИЗАЦИИ 1,6-ДИАМИНО-2-ИМИНОПИРИМИДИН-4(*3H*)-ОНА В ПРИСУТСТВИИ ВОДОСТАБИЛЬНЫХ КИСЛОТ ЛЬЮИСА

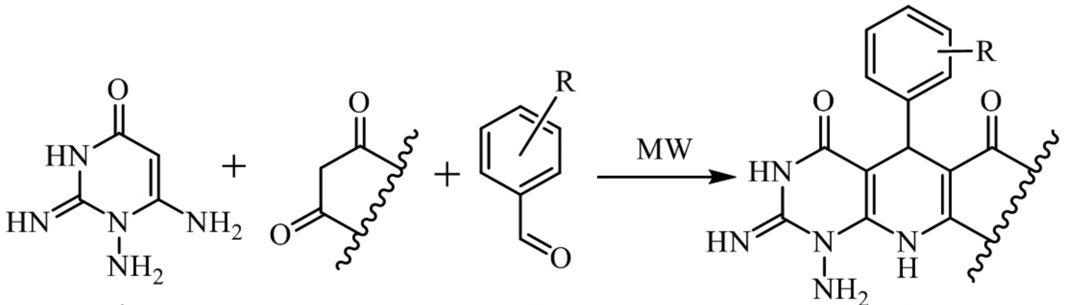
Желавский А. С.[1], *Звягин Е. Н.*[1,2], *Чебанов В. А.*[1,2]

[1] Харьковский национальный университет имени В. Н. Каразина
[2] ГНУ «НТК «Институт монокристаллов» НАН Украины

zhelavskyy97@gmail.com

Высокий интерес к химии гетероциклических соединений обусловлен, в частности, тем, что гетероциклы имеют широкий спектр биологической активности и других функциональных свойств. Особое внимание уделяется синтезу производных пиримидинов, так как соединения этого ряда входят в состав живых организмов и вирусов и выполняют функцию передачи наследственной информации. Более того, производные пиридо[2,3-*d*]пиримидинов нередко проявляют биологическую активность в отношении многих возбудителей заболеваний [1,2].

Ранее нами был разработан метод синтеза 1,6-диамино-2-иминопиримидин-4(*3H*)-она **1** и исследована его реакционная способность в некоторых двухкомпонентных реакциях. Предметом данной работы является получение производных пиридо[2,3-*d*]пиримидинов **4** путем химической трансформации 1,6-диамино-2-иминопиримидин-4(*3H*)-она **1** его трех-компонентной реакцией с СН-кислотами **2** и ароматическими альдегидами **3**:



1 **2** **3** **4**

При использовании в качестве метиленактивной компоненты димедона нами была разработана синтетическая методика, позволяющая получать целевые соединения с высокой чистотой и хорошими выходами. Обнаружена каталитическая активность водостабильных кислот Льюиса в данной реакции. Также в ходе исследований обнаружена неселективность данной реакции при использовании нециклических 1,3-дикарбонильных соединений вне зависимости от условий проведения реакции и использования кислот Льюиса как катализаторов.

[1] Matsumoto, J.; Minami, S. *J. Med. Chem.* 1975, **18**, 74.
[2] Ibrahim, D. A.; Ismail, N. S. M. *Eur. J. Med. Chem.* 2011, **46**, 5825

СИНТЕЗ ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ГИДРАЗОНОВ В УСЛОВИЯХ РЕАКЦИИ ЯППА-КЛИНГЕМАННА

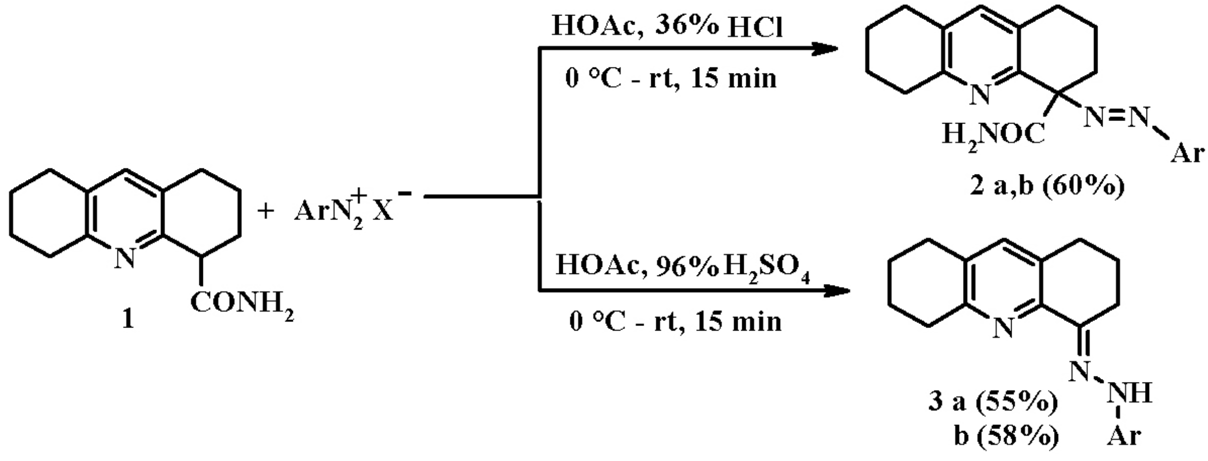
Зализная Е. В.[1], *Череута О. В.*[1], *Варениченко С. А.*[1], *Фарат О. К.*[2], *Марков В. И.*[1]

[1] ГВУЗ «Украинский государственный химико-технологический университет»
[2] Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

katuysha1989@mail.ru

Химия гидразонов вызывает особый интерес благодаря биологической активности соединений данного класса [1], а наличие нескольких реакционных центров позволяет широко использовать их в синтезе гетероциклических систем, например пиразолов [2].

Ранее нами [3] было установлено, что азосочетание с амидом **1** в смеси уксусной и соляной кислот приводит к образованию азосоединений **2a,b**, а в присутствии значительного количества концентрированной серной кислоты вызывает элиминирование амидной группы с образованием арилгидразонов **3a,b** по реакции Яппа-Клингеманна (Схема 1).



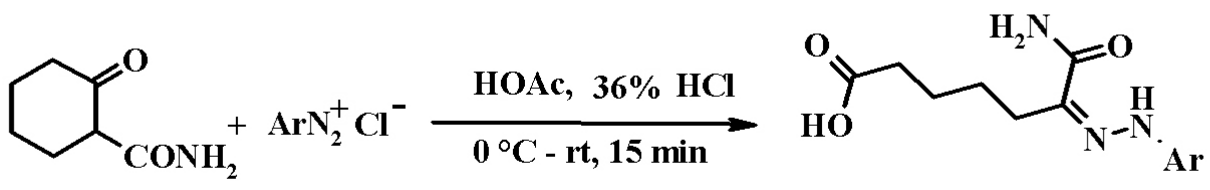
(1)

2a Ar=4-MeC_6H_4; **2b** Ar=Ph, X^-=Cl^-
2a Ar=2-$NO_2C_6H_4$; **2b** Ar=4-$NO_2C_6H_4$, X^-=HSO_4^-

Соединения **3a,b** по данным спектров ЯМР ^{1}H в ДМСО-d_6 представлены одним изомером, предположительно *E*, на что косвенно указывают химические сдвиги протонов NH при 10.77 и 10.18 м. д. соответственно.

В качестве ключевого синтона для дальнейших исследований реакции азосочетания был выбран циклогексанон-2-карбоксамид **4**. В ходе проведения реакции было установлено, что она протекает с раскрытием цикла и образованием полифункциональных арилгидразонов **5a-g** (Схема 2).

Строение синтезированных соединений установлено на основании анализа данных спектров ЯМР ^{1}H, ^{13}C и масс-спектров.



4 5 (2)

5a Ar=4-MeC_6H_4; **5b** Ar=4-ClC_6H_4; **5c** Ar=Ph; **5d** Ar=2-$NO_2C_6H_4$; **5e** Ar=3-$NO_2C_6H_4$;
5f Ar=2-Me-5-$NO_2C_6H_3$; **5g** Ar=4-$NO_2C_6H_4$;

[1] C. Lonche, J.M. Brunel, N. Vidal, M. Dherbomez, Y. Letourneux. *Eur.J.Med.Chem.*, 2004, **39**, 1067.

[2] R. Pundeer, P. Ranjan, K. Pannu, O. Prakash. *Synt. Communications*, 2009, **39**, 316.

[3] E. V. Zaliznaya, O. K. Farat, N. Yu. Gorobets, V. I. Markov, R. I. Zubatyuk, A. V. Mazepa, E. V. Vashchenko. *Chem. Heterocycl. Compd.*, 2015, **51**, 327. [Химия гетероцикл. соединений, 2015, 51, 327.]

СИНТЕЗ ИЗОМЕРНЫХ АЗОСОДЕРЖАЩИХ БИС-ГИДРОКСИ БЕНЗАЛЬДЕГИДОВ С ФРАГМЕНТАМИ ТЕТРАФТОРБЕНЗОЛА

Ковальчук А. И., Кобзарь Я. Л., Ткаченко И. М., Шекера О. В.

Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины, г. Киев

kovalchukandrei92@gmail.com

Азосодержащие соединения широко используются для создания фоточувствительных систем благодаря обратимым *цис*- и *транс*-переходам под действием УФ и видимого света. Эффективным инструментом для регулирования фото- и электрооптических, жидкокристаллических, а также термических свойств указанных азосоединений является введение в их состав перфторированных ароматических ядер и изомерных фрагментов. В тоже время, введение функциональных групп открывает перспективу использовать данные соединения как мономеры для синтеза азосодержащих полимеров, которые применяются как фотоактивные («умные» поверхности, поверхностно-рельефные решетки), нелинейно-оптические и жидкокристаллические среды.

Поэтому целью данной работы является синтез азосодержащих бисгидроксибензальдегидов с фрагментами 1,4-тетрафторбензола как мономеров для получения азосодержащих полимеров на их основе.

Синтез изомерных бисгидроксибензальдегидов IIIa и IIIb, содержащих тетрафторбензольный фрагмент, осуществлен диазотированием изомерных диаминов Ia и Ib и последующим азосочетанием соответствующих диазониевых солей IIa и IIb с салициловым альдегидом (Схема 1).

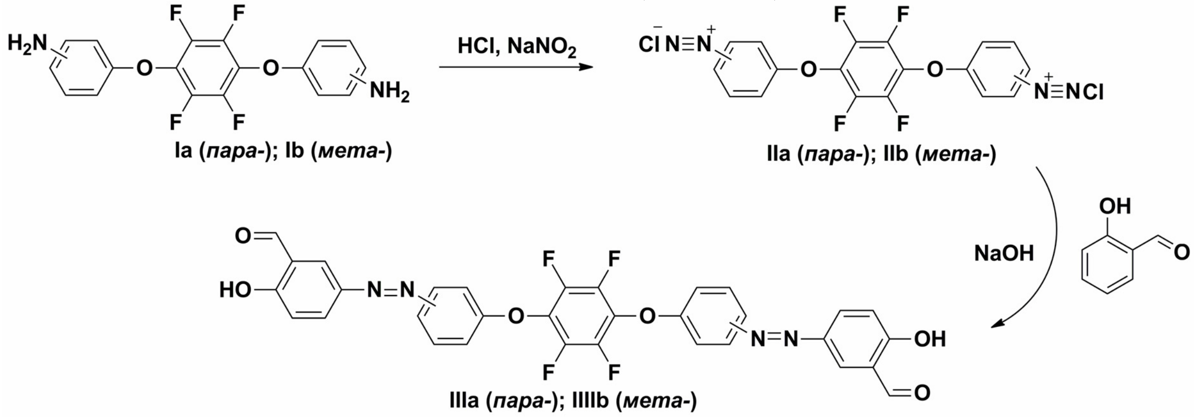


Схема 1. Синтез бисгидроксибензальдегидов IIIa и IIIb.

Полученные мономеры представляют собой окрашенные порошки, растворимые при подогреве в диметилсульфоксиде, диметилформамиде, диметилацетамиде и др. Химическое строение диальдегидов IIIa и IIIb исследовано методами ИК, ^{1}H и ^{19}F ЯМР спектроскопии. Синтезированные изомерные фторированные в ядро бисгидроксибензальдегиды представляют интерес как мономеры для синтеза разных классов полимеров, например, полиэфиров и полиуретанов (с использованием ОН группы), а также полиазометинов (с использованием альдегидной группы), содержащих азогруппы в основной цепи.

СИНТЕЗ ПРОДУКТІВ КОНДЕНСАЦІЇ 4,5-ДИЗАМІЩЕНИХ НАФТАЛЕВИХ АНГІДРИДІВ З *О*-ФЕНІЛЕНДІАМІНОМ

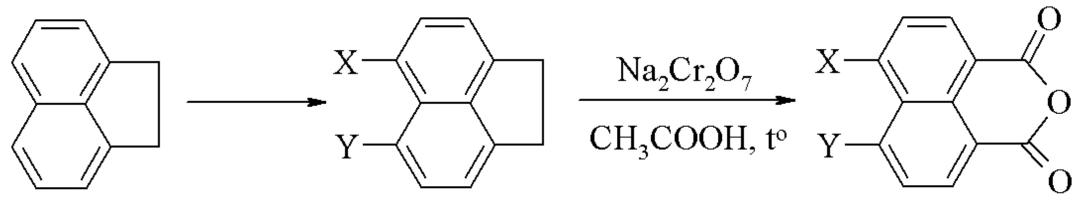
Ковіна О. Ю., Шевченко М. В.

Одеський національний університет імені І.І. Мечникова

fedko@onu.edu.ua

1,8-Нафтоїлен-1',2'-бензімідазоли, які є продуктами конденсації ангідридів 1,8-нафталіндикарбонової кислоти з ароматичними *орто*-діамінами, знайшли застосування як люмінофори, колір свічення яких залежить від природи та положення замісників в нафталеновому та бензеновому фрагментах. Метою даного дослідження є синтез 1,8-нафтоїлен-1',2'-бензімідазолів, які містять замісники в положеннях 4 та 5 нафталенового ядра.

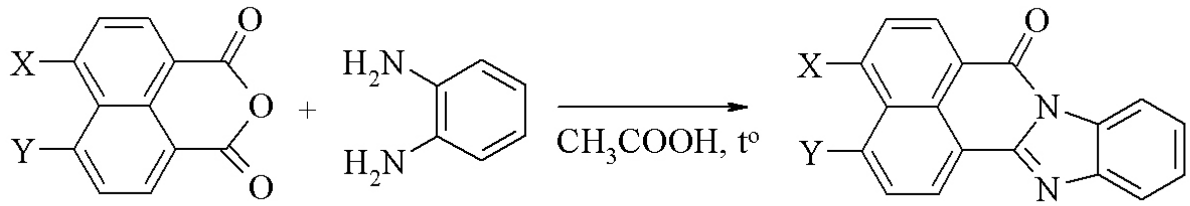
4,5-Дихлоро-, 4,5-дибромо-, 4,5-динітро- та 4-бромо-5-нітронафталеві ангідриди **2а-г** були синтезовані введенням відповідних замісників в положення 5 та 6 аценафтену та подальшим окисленням 5,6-дизаміщених аценафтенів **1а-г** біхроматом натрію в безводній оцтовій кислоті.



1а-г **2а-г**

X=Y=Cl (**а**), Br (**б**), NO_2 (**в**); X=Br, Y=NO_2 (**г**)

Далі конденсацією ангідридів **2а-г** з *о*-фенілендіаміном в безводній оцтовій кислоті були отримані цільові 4,5-дизаміщені 1,8-нафтоїлен-1',2'-бензімідазоли **3а-г**.



2а-г **3а-г**

X=Y=Cl (**а**), Br (**б**), NO_2 (**в**); X=Br, Y=NO_2 (**г**)

Отримані сполуки **3а-г** є кристалічними речовинами жовтого кольору, які люмінесціюють в жовто-зеленій області спектру.

УДОСКОНАЛЕННЯ ПРОЦЕСУ ОДЕРЖАННЯ АЛІЛ-1,3,4-ТРИМЕТИЛЦИКЛОГЕКС-3-ЕНКАРБОКСИЛАТУ

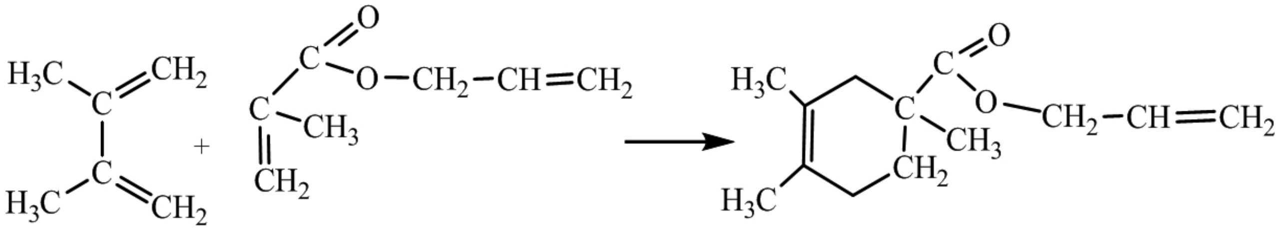
Костів І. С., *Маршалок Г. О.*

Національний університет «Львівська політехніка»

kostiv.irina@gmail.com

Встановлені оптимальні умови технологічного процесу з використанням методу повного факторного експерименту, що дозволяє суттєво зменшити тривалість досліджень і матеріальні затрати на їх виконання.

Аліл-1,3,4-триметилциклогекс-3-енкарбоксилат одержували з використанням 2,3-диметилбута-1,3-дієну і алілметакрилату за схемою:



Умови проведення експерименту описані в роботі [1, 2]. Для математичного опису процесу методом повного факторного експерименту [3, 4] з трьома факторами нами обране рівняння регресії.

$$Y_i = b_0 + b_1X_1 + b_2X_2 + b_3X_3 + b_{12}X_1X_2 + b_{13}X_1X_3 + b_{23}X_2X_3,$$

де Y_i– функція відгуку (параметр ефективності процесу), яка залежить від певних технологічних параметрів, а X – незалежні кодовані змінні (технологічні параметри).

На основі попередніх досліджень реакційної здатності вихідних речовин циклоприєднання 2,3-диметилбута-1,3-дієну і алілметакрилату, технологічними параметрами вибрано: температуру в діапазоні 130-160˚С, час проведення реакції 3.5–6.5 годин і молярне співвідношення вихідних речовин 1:1 – 1:1.5. Функціями відгуку були: продуктивність процесу (Y_1) по аліл-1,3,4-триметилциклогекс-3-енкарбоксилату і його вихід (Y_2).

Перевірку відтворюваності дослідів проводили на основі двох паралельних експериментів (k=2) для кожної комбінації технологічних параметрів вибраної локальної області факторного простору.

Розрахунок коефіцієнтів (b) для регресії здійснювали, використовуючи значення кодованих змінних X, пов’язаних з фізичними величинами (температурою, часом і співвідношенням реагентів) за рівнянням

$$X = \frac{x - x_0}{\Delta x},$$

де для кожного фактору значення x_0 рівне 145˚С, 3.5 години і 1.25 моль алілметакрилату до 1 моль 2,3-диметилбута-1,3-дієну, Δx=15, 1.5 години, і

0.25 моль відповідно. Матриця планування повного факторного експерименту була складена відповідно [1, 2] в кодованих змінних для рівняння регресії.

Одною із умов цільової реалізації технологічного процесу є значення продуктивності за цільовим продуктом, яка повинна бути не меншою ніж 100г/л*год при найбільш високій селективності або виході продукту.

Оскільки максимальна продуктивність і вихід аліл-1,3,4-триметилциклогекс-3-енкарбоксилату одержані при 160˚С, то необхідно було встановити мінімальний час, який відповідає продуктивності, при якій здійснення технологічного процесу буде доцільним.

Продуктивність за цільовим продуктом більша, ніж 100г/л*год при 160˚С досягається за 6.5 год, що відповідає X_2=1 кодованого параметру часу. За допомогою рівняння

$$Y_i = a_0 + a_1 X_1 + a_2 X_2 + a_{12} X_1 X_2$$

розрахований вихід 95.97% і продуктивність 108.72 г/л·год для реакційної стадії процесу одержання аліл-1,3,4-триметилциклогекс-3-енкарбоксилату при X_1=1 (160˚С)і X_2=1 (6.5 год). На основі проведених балансових синтезів встановлено, що в даних умовах вихід досягає 97%.

Таким чином, експериментально одержаний вихід добре відповідаєрезультатам математичного моделювання процесу.

[1] Полевая И.С., Карпяк Н.М., Федевич М.Д., Маршалок О.И., Пыриг И.Ю. // Журнал прикладной химии. 2012 т.85. вып.1, с.171.

[2] Irina Kostiv Optimization of 2,3-dimethylbuta-1,3-diene and 2-hydroxyethyl methacrylate cyclization reaction conditions / Igor Polyuzhin, Nataliya Vytrykush, Galina Marshalok and Josyp Yatchyshyn / Chemistry & Chemical Technology.- 2014. -V. 8.- N.1.- p.35-40.

[3] Ахназарова С.Л., Кафаров В.В. Методы оптимизации эксперимента в химической технологии: учеб. Пособие для хим.-технол. спец. вузов – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Высш. шк., 1985, с. 246.

[4] Саутин С.Н. Планирование эксперимента в химии и химической технологии, Л.: Химия, 1975, с.58.

ПОЛУЧЕНИЕ И МОДИФИКАЦИИ 2,4-ДИБРОМ--5-ФОРМИЛТИАЗОЛА

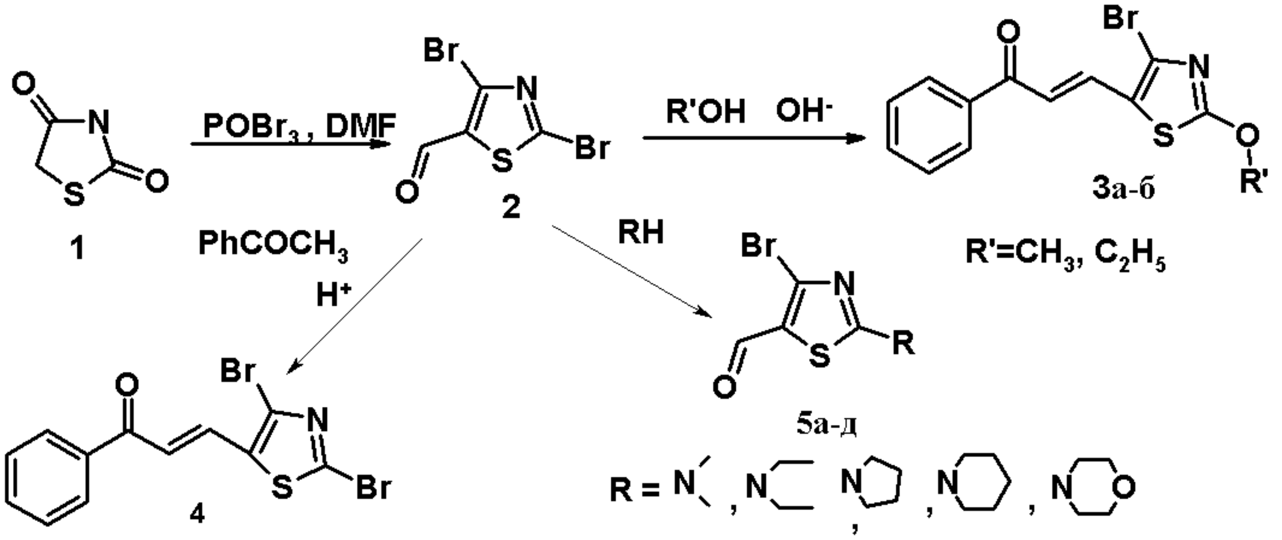
Кошпарёнок В. Д., Коломойцев А. О., Черненко В. Н., Котляр В. Н., Орлов В. Д.

Харьковский национальный университет имени В. Н. Каразина

vkoshparenok@mail.ru

Известно, что классической реакцией альдегидов является конденсация Кляйзена-Шмидта. Авторами [1] показано, что 2,4-дихлор-5-формилтиазол вступает в реакцию с ацетофеноном в кислой среде, образуя α, β - ненасыщенные кетоны.

Нами проведено исследование 2,4-дибромтиазола, полученного по модифицированной нами методике [2] в реакции с ацетофеноном в спирто-щелочной среде. Установлено, что альдегид **2** в этой реакции образует тиазольные аналоги халкона **3а-б** с одновременным замещением атома брома во втором положении на соответствующий растворителю алкоксизаместитель. В то же время многочисленные эксперименты по проведению конденсации при кислотном катализе показали низкую реакционную способность 2,4-дибром-5-формилтиазола, в этих условиях (большее время прохождения реакции, низкий выход дибромтиазольного халкона **4**), но преимуществом кислотного катализа является сохранение обоих атомов брома.



Также показано, что 2,4-дибром-5-формилтиазол **2** в реакциях со вторичными алифатическими аминами в среде ацетонитрила, с высокими выходами, даёт соответствующие 2-диалкиламино-4-бромпроизводные тиазола **5а-д**.

Таким образом были получены различные производные тиазола. Строение продуктов было подтверждено такими спектральными методами исследования, как ЯМР ^{1}H -, ИК -, УФ - и хромато-масс-спектроскопия.

[1] В.Н. Котляр et al.// ХГС. – 2010. – № 3 (513). – С. 425-434.

[2] Francis A. J. Kerdesky et al.// Synthetic Communications. –1995. –№25 (17), p. 2639-2645.

ОДНОРЕАКТОРНИЙ СИНТЕЗ ТРИЗАМІЩЕНИХ ТЕТРАГІДРОІНДОЛІВ

Лавров І. В., Чечіна Н. В., Колос Н. М.

Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна

Lavrig95@gmail.com

Метою даної роботи стало дослідження продуктів трикомпонентної взаємодії арилгліоксалів **1a-h,** диметилбарбітурової кислоти **2a-c** з єнамінами **3a-b** і **4a-b**, які було синтезовано за участю гліцину чи β-аланіну і похідних циклогексан-1,3-діону. Єнамінокетони типу **3**,**4** є високореакційними сполуками, здатними до взаємодії з електрофільними реагентами з подальшою гетероциклізацією.

Встановлено, що продуктами зазначеної взаємодії в етанолі стали похідні тетрагідроіндолу **5a-d** і **6a-h,** одержані з високими виходами. На основі кислот **5a,b** було синтезовано аміди **7a,b** в діоксані в присутності CDI.

Також нами була досліджена реакція арилгліоксалів **1**, барбітурових кислот **2a-c** і 6-амінотіоаміноурацилу **8**, що веде до утворення функціоналізованих піролопіримідин-2-тіонів **9a-f**, Продукти **9a,b** легко алкілюються метилйодидом утворюючи S-метилпохідні **10a,b**, що виділяються з реакційної суміші у вигляді сольвату з ДМФА складу 1:1.

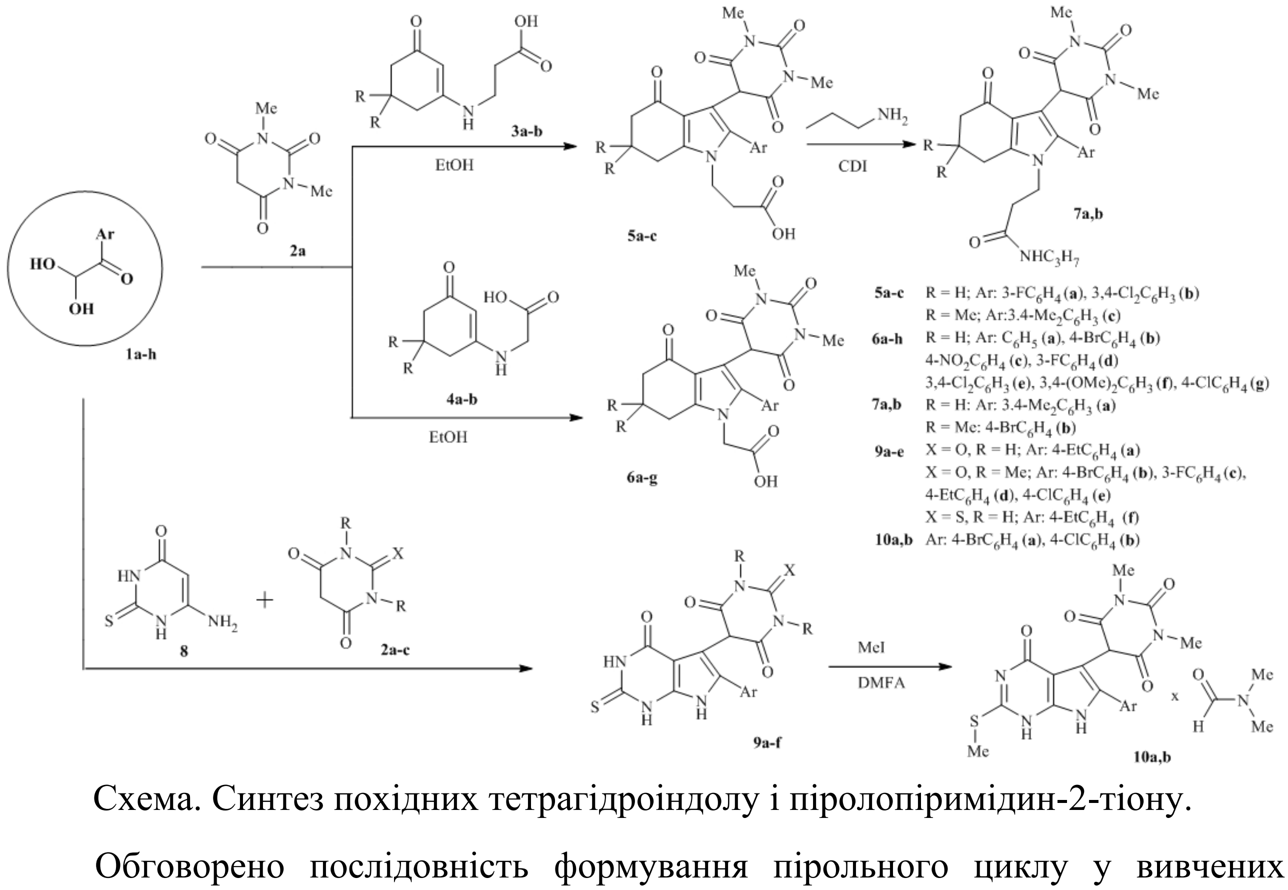


Схема. Синтез похідних тетрагідроіндолу і піролопіримідин-2-тіону.

Обговорено послідовність формування пірольного циклу у вивчених реакціях. Будову синтезованих речовин **5**-7,**9**,**10** встановлено за допомогою сучасних фізико-хімічних методів аналізу, включаючи метод РСА.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ 1,4-БЕНЗОХИНОНМОНОИМИНОВ С ЕНАМИНАМИ

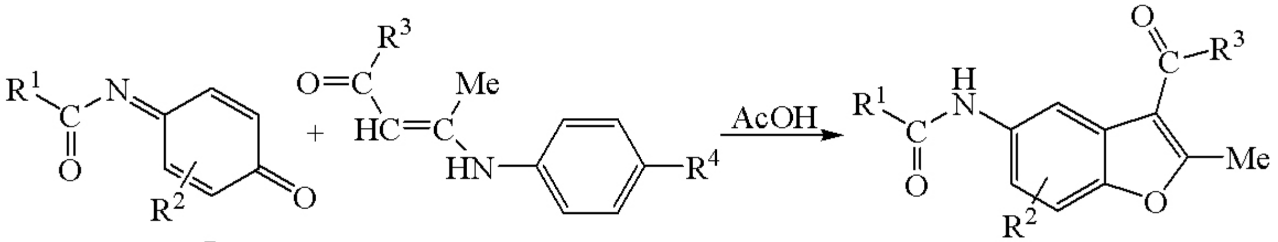
Коновалова С. А., Авдеенко А. П., Лысенко Е. Н.

Донбасская государственная машиностроительная академия

chimist@dgma.donetsk.u

Производные бензофурана обладают широким спектром биологической активности – оказывают гипотензивное, антиаритмическое [1], анальгетическое, местноанестезирующее и противомикробное [2] воздействие на организм. Один из методов синтеза 5-замещенных бензофуранов основан на реакции Неницеску – взаимодействии хинонов и их производных с енаминами [3]. 1,4-Бензохинонмоноимины также вступают в реакцию Неницеску, однако их реакционная способность по отношению к енаминокетонам и енаминоэфирам изучена недостаточно.

Реакцию N-ацил-1,4-бензохинонмоноиминов **I** с енаминами **II** проводили в среде уксусной кислоты при постоянном перемешивании в течение 10–15 минут и температуре 25°C. Продукты реакции из раствора осаждали водой, отфильтровывали и перекристаллизовывали из уксусной кислоты.



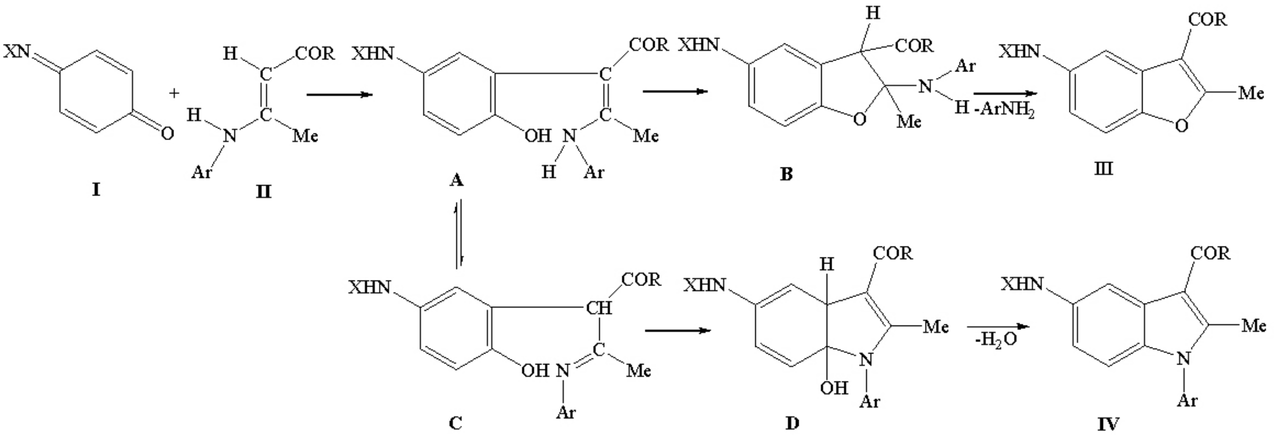
I **II** **III**

R^1=Ph, 4-Cl-C_6H_4, 4-Me-C_6H_4, PhCH=CH, PhNH; R^2=2-Me, 3-Me, 2,3-diMe; R^3=Me, OEt; R^4=H, Me.

Эксперимент показал, что природа растворителя в реакции Неницеску играет существенную роль. В результате реакции 1,4-бензохинонмоноиминов **I** с енаминами **II** в среде дихлорэтана выделены смеси веществ, идентифицировать которые не удалось, а в среде уксусной кислоты – чистые производные бензофурана **III** с выходом более 80%.

1,4-Хинонмоноимины представляют собой несимметричные структуры, способные реагировать с енаминами на первой стадии реакции по двум направлениям – атака енамина может происходить 1) в *орто*-положение к карбонильному атому углерода или 2) в *орто*-положение к иминному атому углерода хинонимина. При реализации второго направления важную роль играют стерические препятствия со стороны заместителя у атома азота, поэтому ранее получены только продукты, образующиеся через присоединение енаминами в *орто*-положение к карбонильному атому углерода хиноидного ядра [4].

Согласно литературным данным можно предположить, что производные бензофурана **III**, полученные в настоящей работе, образуются по схеме **I→A→B→III**, которая включает образование продукта 1,4-присоединения **A** и его дальнейшую циклизацию через интермедиат **B**.



Следует отметить, что в результате взаимодействия 1,4-хинонмоноиминов **I** с енаминами **II** кроме бензофурановой в апротонных растворителях возможна индольная конденсация с образованием производного индола **IV** [4, 5], которая также протекает через первоначальное образование продукта 1,4-присоединения **A**, последующие превращения которого протекают по схеме **I→A↔C→D→IV**. Нам, к сожалению, не удалось выделить производные индола **IV** в результате реакции 1,4-хинонмоноиминов **I** с енаминами **II**, так как в апротонных растворителях были выделены сложные смеси веществ, идентифицировать которые не удалось.

Строение синтезированных производных 5-аминобензофурана доказано на основании данных ЯМР ^{1}H, ^{13}C, ИК-спектров и элементного анализа.

Попытка получить продукты на основе N-замещенных 2,6-диметил-1,4-бензохинонмоноиминов оказалась неудачной, что можно объяснить отсутствием свободного *орто*-положения возле атома кислорода хиноидного ядра.

[1] Машковский М.Д. Лекарства XX века. – М.: Новая волна. – 1998. – С. 239.
[2] Гринев А.Н. Синтез и биологическая активность производных 3-арилбензофурана / Гринев А.Н., Зотова С.А., Михайлова И.Н., Столярчук А.А., Степанюк Г.И., Мацак В.В., Сизова Т.Н., Першин Г.Н. // Химико-фармацевтический журнал. – 1979. – № 8. – С. 39–45.
[3] Domschke G. Die Bildung substituierter Benzo[1,2-b; 4,5-b']difurane aus Enaminen und p-Benzochinon // Chemische Berichte. – 1966. – Bd. 99. – S. 930–933.
[4] Любчанская В.М. Хинонимины в реакции Неницеску / Любчанская В.М., Панишева Е.К., Савина С.А., Алексеева Л.М., Шашков А.С., Граник В.Г. // Известия академии наук. Серия химическая. – 2005. – С. 1640–1649.
[5] Богданов Г.Н. Хемилюминесценция в процессе взаимодействия N-арилсульфонилбензохинониминов с N-ариламинокротонатами / Богданов Г.Н., Титов Е.А., Штолько В.Н., Грищенко А.С. // Известия академии наук. Серия химическая. – 1972. – № 12. – С. 2814–2816.

СИНТЕЗ І АНТИВІРУСНА АКТИВНІСТЬ ДІАЗА-18-КРАУН-6 ТА N,N-ДИКАРБОКСИМЕТИЛДІАЗА-18-КРАУН-6 З ФРАГМЕНТАМИ 6-АМІНОГЕКСАНОВОЇ ТА 4-АМІНОМЕТИЛБЕНЗОЙНОЇ КИСЛОТ

<u>Лоскутова Ю. О.</u>[2], Луцюк А. Ф.[1], Басок С. С.[1], Гридіна Т. Л.[3]

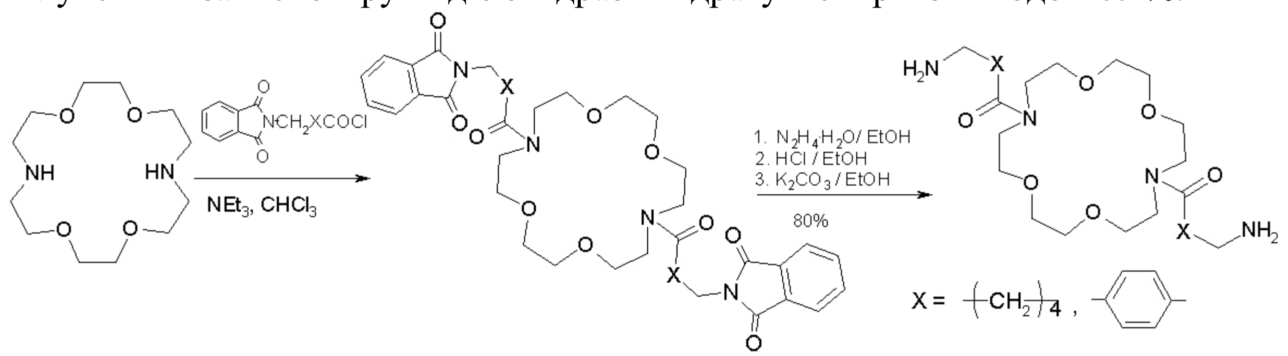
[1] Фізико-хімічний інститут ім. О. В. Богатського НАН України, Одеса
[2] Одеський національний університет ім. І. І. Мечникова
[3] Одеський національний медичний університет

karnauxovay@mail.ru

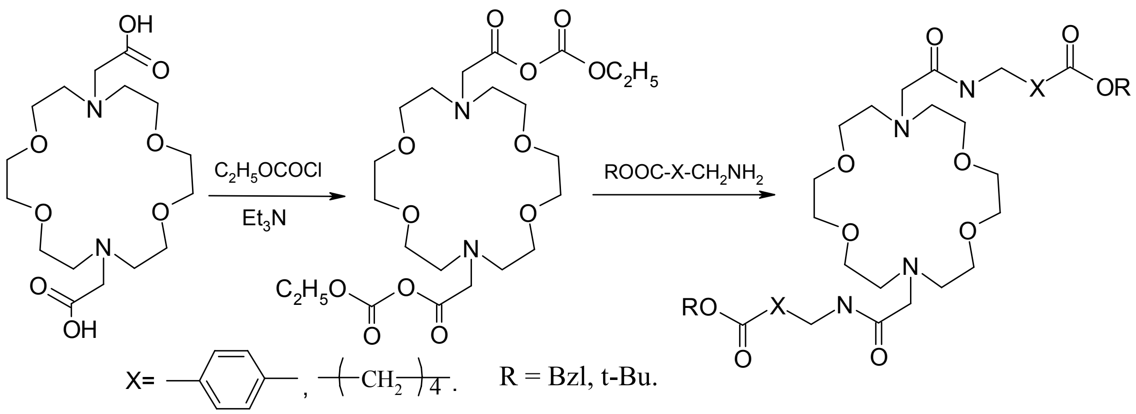
На сьогоднішній день представляють інтерес дослідження, які спрямовані на вивчення медико-біологічних властивостей синтетичних рецепторів, що створені на основі макроциклічних сполук (краун-етерів, азакраун-етерів, макроциклічний поліамінів). Їхня біологічна активність обумовлена здатністю розпізнавати іони металів та деякі органічні молекули і транспортувати їх крізь ліпідні мембрани [1 – 3]. Тому пошук біологічно активних речовин серед модифікованих макрогетероциклічних сполук є актуальною проблемою.

У зв`язку з цим, нами були синтезовані похідні діаза-18-краун-6 та N,N’-дикарбоксиметилдіаза-18-краун-6 з фрагментами 6-аміногексанової та 4-амінометилбензойної кислот з вільною амінною та карбоксильною функціями і вивчена їх антивірусна активність.

Синтез похідних діазакраун-етерів з вільною аміногрупою здійснювали ацилуванням діаза-18-краун-6 хлорангідридами N-фталілзахищених досліджуваних амінокислот в бензолі в присутності триетиламіну з наступним вилученням захисної групи дією гідразингідрату в спирті з виходом 85 %.



Для отримання сполук з вільною карбоксильною групою були використані N,N'-дикарбоксиметил-діаза-18-краун-6 та бензилові і *трет*-бутилові естери досліджуваних амінокислот. Ацилуванням естерів наведених кислот за допомогою методу змішаних ангідридів з етилхлоркарбонатом були отримані відповідні естери макроциклічних дипептидів з виходами 70 – 80 %. Видалення бензильної захисної групи в проміжних дипептидах проводили каталітичним гідрогенолізом, а *трет*-бутильної – кислотним розщепленням. В результаті були отримані макроциклічні дипептиди з вільними карбоксильними групами (R = H).



На наш погляд для отримання сполук з вільною карбоксильною групою, найбільш оптимальним є застосування бензилових естерів амінокислот. Оскільки вони є більш доступними в синтетичному плані, ніж *трет*-бутилові естери і дозволяють отримувати цільові продукти, як у вигляді вільних основ, так і їх солей.

Протигрипозна активність синтезованих сполук по відношенню до вірусів грипу А/Гонконг/1/68 (H3N2) та A/PR/8/34 (H1N1) була вивчена *in vitro* на культурі тканини хоріон-алантоїсних оболонок (ХАО) [4, 5]. Необхідно відзначити, що сполуки з фрагментом 6-аміногексанової кислоти проявляли більшу активність в порівнянні із сполуками з залишком 4-амінометилбензойної кислоти. Сполука з вільною аміногрупою показала виражену протигрипозну активність по відношенню до вірусу грипу H3N2, а з вільною карбоксильною групою – до H1N1. Таким чином, отримані дані показують широкі перспективи для пошуку на основі макроциклічних сполук з фармакофорними групами (4-амінометилбензойна та 6-аміногексанова кислоти) потенційних противірусних препаратів.

Індивідуальність синтезованих сполук контролювалася методом тонкошарової хроматографії, очищення здійснювалося методом кристалізації або колонкової хроматографії на силікагелі. Структура підтверджена методами ПМР-спектроскопії та мас-спектрометрії БША.

[1] Овчинников Ю. А., Иванов В. Т., Шкроб А. М. Мембраноактивные комплексоны. – М.: Наука, 1974. – 363 с.

[2] Tsukube H., Takashi Y., Satoshi Sh. Crown ether strategy toward chemical activation of biological protein functions // Journal of heterocyclic chemistry. – 2001. – Vol. 38, № 6. – P. 1401 – 1408.

[3] Krali M., Tušek-Božić L., Frkanec L. ChemInform Abstract: Biomedical Potentials of Crown Ethers: Prospective Antitumor Agents // ChemMedChem. – 2008. – P.1478-1492.

[4] Доклинические исследования лекарственных средств. Методические рекомендации: [ред. А.В.Стефанов]. – К.: Авиценна, 2002. – С. 395 – 420.

[5] Мальцева А.И. Репродукция вирусов гриппа в культуре ткани ХАО, прикрепленной к скорлупе / А. И. Мальцева, В. Е. Аграновская, Я. С. Шварцман // Лаб. Дело. – 1973. – №11. – С. 689 – 690.

«2.X»D-QSAR АНАЛИЗ ЗАКРУЧИВАЮЩЕЙ СПОСОБНОСТИ ХИРАЛЬНЫХ ДОБАВОК НА ПРИМЕРЕ ПРОИЗВОДНЫХ (-)-МЕНТОНА, НА ОСНОВЕ СИМПЛЕКСНОГО ПРЕДСТАВЛЕНИЯ МОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ

Муатс А.

ОНУ. им. И.И. Мечникова, Одесса, Украина

nandorua92@gmail.com

Индуцирование спиральной надмолекулярной структуры в нематических мезофазах жидких кристаллов хиральными добавками является одним из основных способов получения хиральных ЖК с наперед заданным шагом индуцированной спирали. Шаг спирали можно определить по формуле (1)

$$P = 1/\beta * C \qquad (1)$$

Где С – концентрация хиральной добавки, β – закручивающая способность хиральной добавки.

В качестве объектов QSAR-анализа была выбрана группа хиральных добавок из (-)-ментона и 23 различных его производных [1]

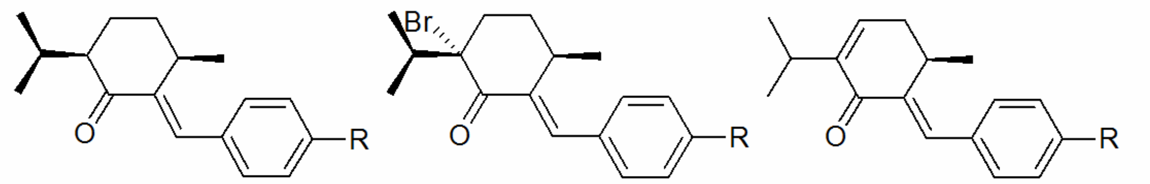


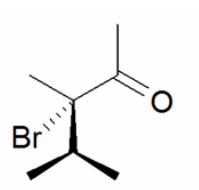
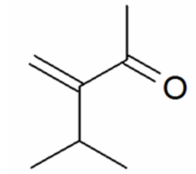
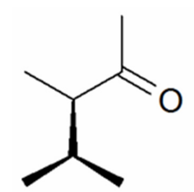
Рис. 1. Структуры производных (-)-ментона

Для описания структуры этих соединений был выбран подход «2.X»D симплексного представления молекулярной структуры. Для каждого соединения был рассчитан набор дескрипторов на основе разделения молекулярного графа на 4-вершинные симплексы, где каждой вершине присваивается метка, характеризующая тип атома либо те или иные его физико-химические параметры (2D-дескрипторы). Также были рассчитаны дескрипторы, описывающие пространственную структуру только хиральных центров и их ближайшего окружения (3D-дескрипторы). X соответствует проценту вклада в итоговую модель 3D-дескрипторов. Объекты исследований разделялись на обучающие и тестовые выборки по принципу 5-кратной кросс-валидации, что позволило получить 5 QSAR-моделей, результаты которых были впоследствии использованы для получения консенсусной модели. Статистический метод оценки зависимости «структура-свойство» –PLS (Projection on Latent Structures)

Построенная модель обладает высокими статистическими характеристиками (R^2=0,93; Q^2=0,90; R^2(5-fold)=0,92), что превосходит результаты ранее использованного подхода EDF[2]. Относительный вклад хиральных фрагментов составил 24%, что говорит о значимости стереохимических факторов.

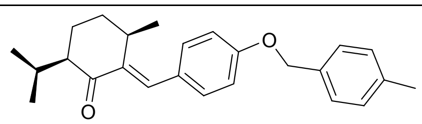
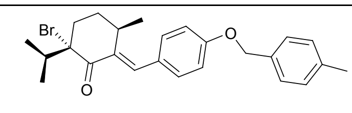
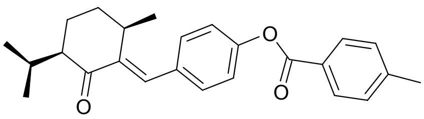
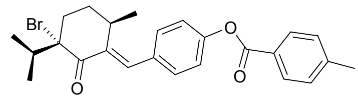
Использование симплексного представления молекулярной структуры также позволило провести структурную интерпретацию данной модели. В таблице 1 отражены имеющие наибольшее влияние фрагменты скелета, а так же заместители в бензольном ядре.

Таблица 1. Структурные факторы, оказывающие влияние на модель «структура – закручивающая способность хиральных добавок»

Фрагменты скелета	 >  > 
Заместители	-Ph > $-NO_2$ > $-OCH_3$ > -CN > -Br > $-OC_2H_5$ > -F = -Cl > -H

Также, для некоторых соединений, не входивших в обучающую выборку, был произведен прогноз закручивающей способности. В табл.2 приведены некоторые такие соединения, для которых прогнозируемое значение β превосходит значение β всех соединений обучающей выборки (β_{max}=44.3мм$^{-1}$).

Таблица 2. Прогноз закручивающей способности для некоторых производных (-)-ментона

Соединение	β прогн., мм$^{-1}$	Соединение	β прогн., мм$^{-1}$
	88.3		88.9
	66.2		67.0

[1] Kutulya L.A et al. Quantitative Aspects of Chirality. III. Description of the Influence of the Structure of Chiral Compounds on Their Twisting Power in the Nematic Mesophase by Means of the Dissymmetry Function. // J. Phys. Org. Chem. - 1992. - № 5. - P. 308-316.
[2]Алиханиди С.Э. Количественный анадиз асимметрии и хиральности молекул для решения задач «структура – свойство органических соединений»: дис. … канд. хим. наук : 02.00.03 / Алиханиди Сократис Эдуардович. – Одесса, 2000. – 133с.

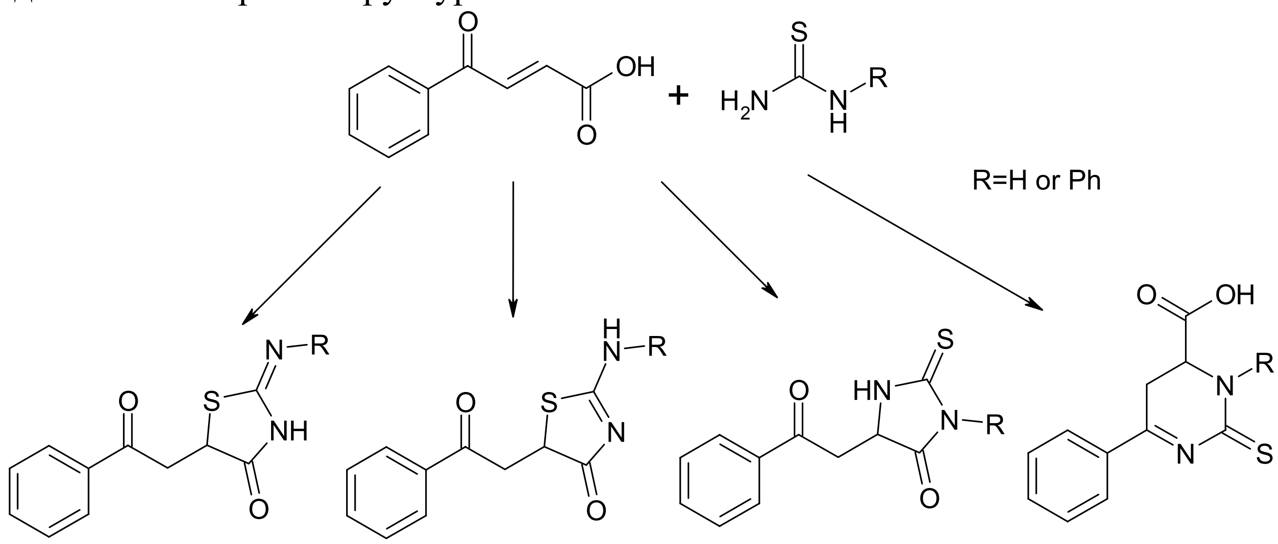
УСТАНОВЛЕНИЕ СТРУКТУРЫ ПРОДУКТОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ 3-АРОИЛАКРИЛОВЫХ КИСЛОТ С ТИОМОЧЕВИНАМИ И ИХ ДАЛЬНЕЙШАЯ ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИЯ

Назаренко Н. В., Колос Н. Н.

Харьковский национальный университет имени В. Н. Каразина

nestagnir@yandex.ua

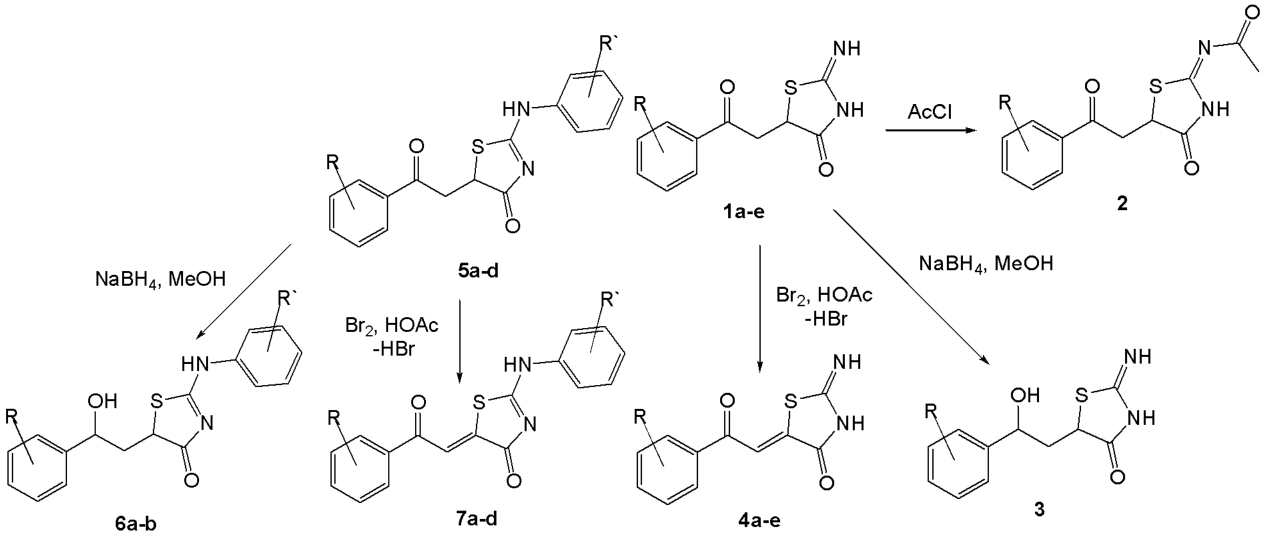
Несмотря на то, что реакция бензоилакриловой кислоты с тиомочевиной была впервые описана еще в 1947 году, строение полученных продуктов до последнего времени не было установлено окончательно, поскольку данные таких методов анализа, как ЯМР-^{1}H, масс-спектрометрия, ИК-спектроскопия и даже встречный синтез не позволяли сделать окончательный выбор в пользу одной из изомерных структур I-IV:



I II III IV

Поэтому нами было проведено рентгеноструктурное исследование соответствующих продуктов, в результате которого было установлено, что в случае незамещенной тиомочевины (R=H) продукт существует в кристаллическом состоянии в иминоформе I, а при циклизации с N-фенилтиомочевиной (R=Ph) – в аминоформе II.

С целью получения производных полученных 2-имино-5-(2-оксо-2-арилэтил)тиазол-4(3,5-2H)онов и 2-(ариламино)-5-(2-оксо-2-арилэтил)тиазол-4(5H)онов нами было проведено восстановление полученных соединений борогидридом натрия в метаноле при комнатной температуре, бромирование в ледяной уксусной кислоте при нагревании и ацилирование ацетилхлоридом в хлороформе; выходы полученных реакций приближаются к количественным. Результаты данных синтезов представлены на схеме ниже. Строение всех синтезированных соединений подтверждено данными ЯМР-^{1}H и масс-спектрометрии; строение продуктов восстановления борогидридом натрия подтверждено также результатом рентгеноструктурного анализа.



1: a R=2,4-(2Me); b R=3,4-(2Me); c R=2,5-(2Me); d R=4-Et; e R=4-EtO

2: R=2,5-(2Me) 3: R=2,5-(2Me)

4: a R=2,4-(2Me); b R=3,4-(2Me); c R=2,5-(2Me); d R=4-Et; e R=4-EtO

5: a R=2,4-(2Me), R\`=Ph; b R=3,4-(2Me), R\`=Ph; c R=2,5-(2Me), R\`= 2-ClC$_6$H$_4$; d R=3,4-(2Me), R\`=4-BrC$_6$H$_4$

6: a R=3,4-(2Me), R\`=Ph; b R=3,4-(2Me), R\`=4-BrC$_6$H$_4$

7: a R=2,4-(2Me), R\`=Ph; b R=3,4-(2Me), R\`=Ph; c R=2,5-(2Me), R\`= 2-ClC$_6$H$_4$; d R=3,4-(2Me), R\`=4-BrC$_6$H$_4$

ВИЦИНАЛЬНЫЕ ДИАМИНЫ НА ОСНОВЕ ЦИКЛОАЛКАНОНОВ

Николаевский Д. В., Котляр В. Н., Коломойцев А. О., Черненко В. Н., Орлов В. Д.

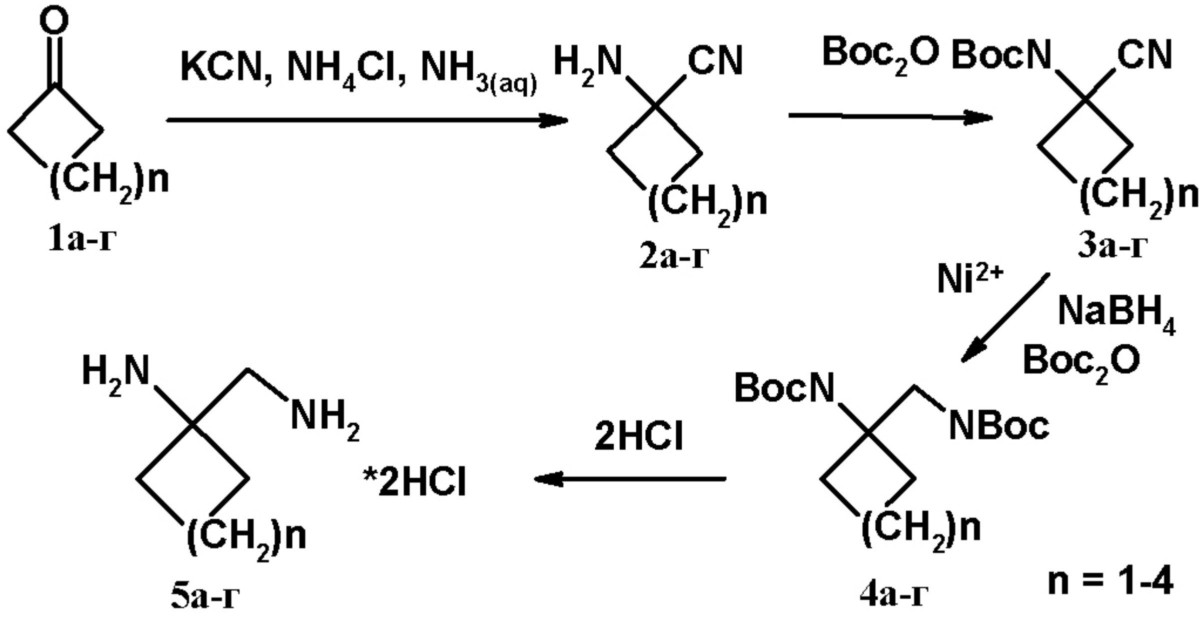
Харьковский национальный университет имени В.Н.Каразина

dmytronick95@gmail.com

Известно, что вицинальные диамины являются удобными исходными компонентами для синтеза частично гидрированных циклических систем.

Одним из наиболее рациональных путей синтеза вицинальных диаминов, с нашей точки зрения, является синтез α-аминонитрилов на основе кетонов по реакции Штреккера с последующим их восстановлением до соответствующих диаминов. Согласно литературным данным, наиболее широко применяемыми восстановительными системами для α-аминонитрилов являются H_2/Pd, H_2/Ni Ренея, B_2H_6, $LiAlH_4$ и т. д. Однако данные методы требуют использования токсичных, взрывоопасных, легковоспламеняющихся веществ, а также абсолютных растворителей, что затрудняет применение данных методов.

В качестве исходных реагентов в классической реакции Штреккера нами были использованы циклоалканоны (C_4 - C_7) **1 а-г**, дальнейшая защита аминогруппы (реакция с Boc_2O) привела к N-замещённым аминонитрилам **2 а-г**.



Восстановление N-замещённых α-аминонитрилов **3 а-г** в вицинальные диамины проведено путём обработки реакционной смеси $NaBH_4$ в присутствии 2 эквивалентов Boc_2O и каталитических количеств соли двухвалентного никеля (в виде $NiCl_2 \cdot 6H_2O$). Введение Boc-защиты *in situ* на стадии восстановления позволило избежать ряда побочных процессов, а именно элиминирования цианогруппы, образования димеров [1], а также нецелевых вторичных аминов.

Последующая обработка полученных продуктов **4 а-г** двумя эквивалентами соляной кислоты приводит к образованию целевых диаминов **5 а-г** (в виде дигидрохлоридов). Суммарный выход (на всех стадиях) составил 50-60 %.

Полученные вещества идентифицированы с помощью элементного анализа и спектральных методов (ЯМР-^{1}H, ^{13}C, масс-спектроскопии).

[1] Ю.М.Шафран, В.А.Бакулев, В.С Мокрушин, Усп. хим., 58, №.2, с.250-274 (1989).

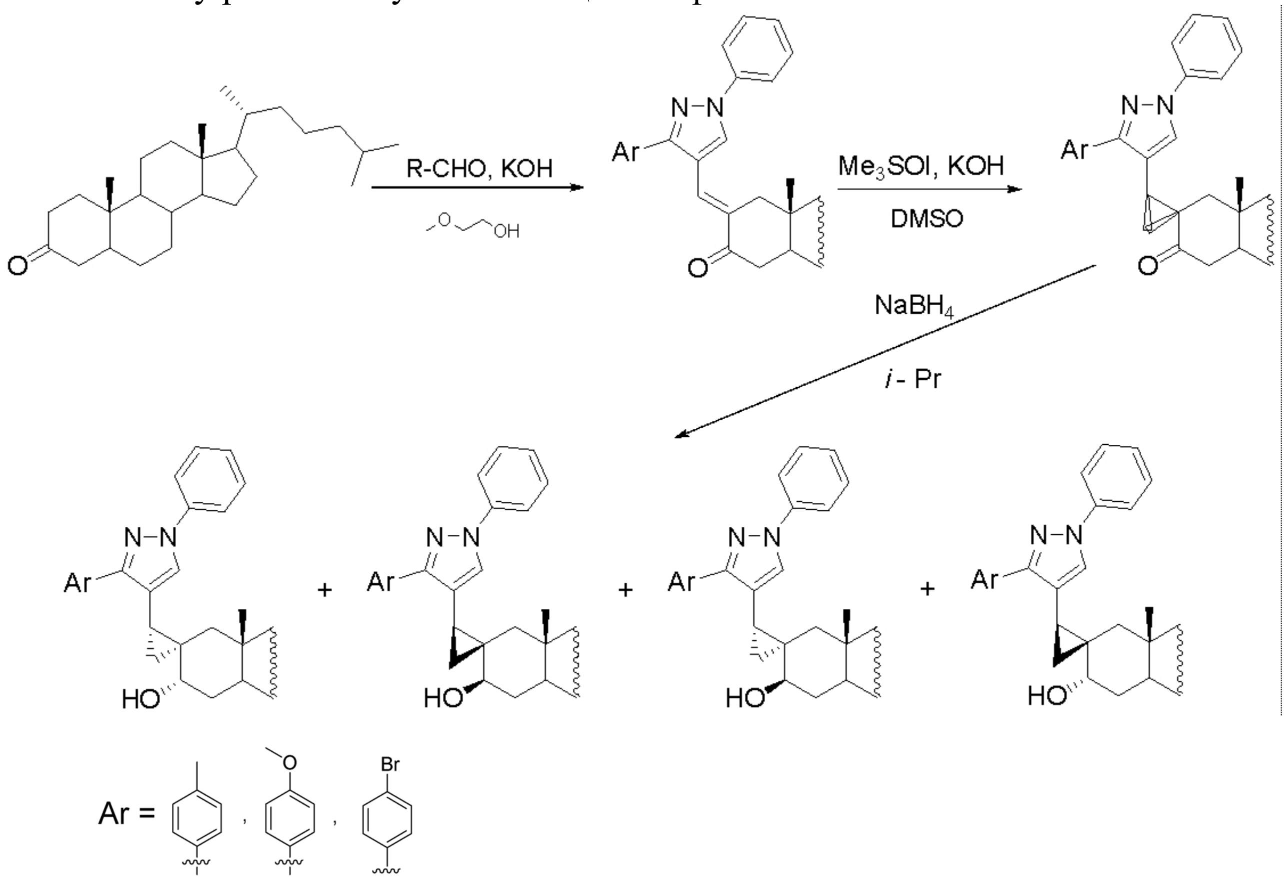
СИНТЕЗ 2-ПІРАЗОЛМЕТИЛІДЕН-Δ^4*H*-ХОЛЕСТАНОНУ ТА ЙОГО ПЕРЕТВОРЕННЯ В УМОВАХ РЕАКЦІЇ КОРІ-ЧАЙКОВСЬКОГО

Попов С. С.[1], *Семененко О. М.*[2], *Бабак М. Л.*[2], *Ліпсон В. В.*[1,2]

[1] Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна
[2] ДНУ «Інститут монокристалів» НАН України

stwppv@gmail.com

Альдольно-кротоновою конденсацією Δ^4*H*-холестан-3-ону з піразол-4-карбальдегідами синтезовано нові стероїдні α,β-ненасичені кетони. Циклопропануванням 2-іліденових похідних Δ^4*H*-холестан-3-ону в умовах реакції Корі-Чайковського одержано еквімольні суміші відповідних циклопропанів. В результаті відновленння карбонільної групи утворюється діастериомерні 2-спіроциклопропілзаміщені холестероли - потенційні хіральні компоненти для рідкокристалічних композицій. Структуру синтезованих сполук доведено методами ЯМР ^{1}H спектроскопії. Визначено здатність 2-іліденових похідних Δ^4*H*-холестан-3-ону до індукції холестеричної мезофази у нематичному розчиннику 4-аміл-4'-ціанобіфенілі.



МІЦЕЛОУТВОРЕННЯ У КОЛОЇДНИХ РОЗЧИНАХ АМФІФІЛЬНИХ ДІЕСТЕРІВ ПІРОМЕЛІТОВОЇ КИСЛОТИ

Савка М. З., Хоменко О. І., Будішевська О. Г., Воронов С. А.

Національний університет «Львівська політехніка»

budish@polynet.lviv.ua

Відомо, що колоїдні системи можуть слугувати носіями або наноконтейнерами лікарських, біологічно активних або інших ліпофільних речовин, нанореакторами хімічних реакцій для створення нанорозмірних дисперсій металів, неметалів, оксидів. Колоїдно-хімічні властивості, зокрема, структура колоїдних утворень (міцел, ламел, везикул, їх агрегатів), їх солюбілізаційна ємність щодо ліпофільних речовин, величина критичної концентрації міцелоутворення визначається хімічною будовою поверхнево-активні речовини, концентрацією та природою солюбілізата і середовища. При створенні подібних наносистем особливо важливим питанням є знання особливостей міцелоутворення. У даній роботі представлені дослідження колоїдно-хімічних властивостей амфіфільних блок - олігомерів – діестерів піромелітової кислоти (ДЕПК) диблочної (рис.1, А, В) і триблочної (рис.1, Б, Г) будови [1] у водному середовищі. Молекули ДЕПК блочної будови містять: дві карбоксильні групи у фрагменті піромелітової кислоти, як гідрофільний блок – залишок метилполіоксіетилену, а як ліпофільний блок – поліметиленовий ланцюг (рис.1, А), залишок холестеролу (рис.1, В, Г) або політетрагідрофурану (рис.1, Б) у естерних фрагментах.

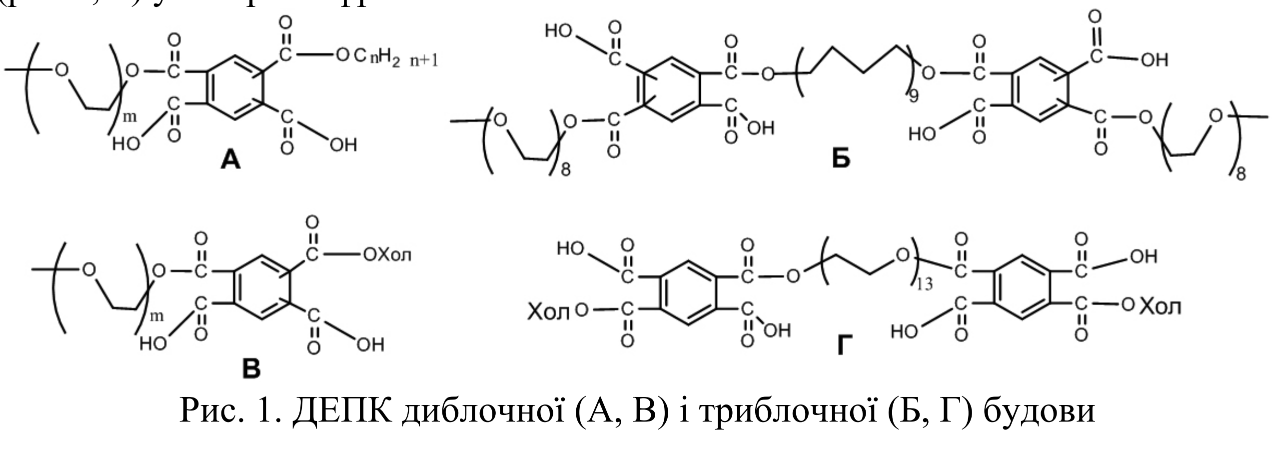


Рис. 1. ДЕПК диблочної (А, В) і триблочної (Б, Г) будови

Встановлено, що ДЕПК у водних середовищах утворюють ієрархію міцелярних структур в залежності від концентрації у водному середовищі. Для встановлення концентрації, за якої відбувається асоціація олігомерних молекул у водному середовищи з утворенням певних ліпофільних псевдофаз або колоїдних структур було використано різні методи: флуоресцентна спектроскопія солюбілізованих флуоресцентних зондів пірену та 1,6-дифенілгексатриєну (ДФГ), солюбілізація сольватохромного нільського червоного (НЧ) та залежність поверхневої (міжфазної) енергії від концентрації ДЕПК.

Методом флуоресцентної спектроскопії визначена концентрація, за якої починається утворення ліпофільної псевдо фази і формування колоїдних структур – «первинних» міцел, розміром до 20 нм, у яких можлива солюбілізація «флуоресцентного зонду» і при якій не може бути досягнута максимальна адсорбція молекул на міжфазній поверхні – ККМ (табл.1). При цьому видно, що значення ККМ залежать від природи флуоресцентного зонду. Концентрацію агрегатоутворення (ККА), за якої закінчується формування адсорбційного шару на межі поділу фаз і формування міцелярних агрегатів розміром 100-200 нм визначено з ізотерми поверхневого натягу (табл. 1).

Табл. 1. Концентрації утворення колоїдних структур, визначені солюбілізацією пірену і ДФГ (ККМ) та з ізотерми поверхневого натягу (ККА), pH 6,5, 20°С

ДЕПК (позначення відповідають рис.1)	ККМ (пірен), %	ККМ (ДФГ), %	ККА (відривом кільця), %
А	0,007	0,003	0,21
В	0,001	0,02	0,2
Г	0,0007	0,0025	-
Б	0,009	0,09	-

Результати, наведені у табл.1 підтверджено методами динамічного світлорозсіювання (ДСР) та малокутового розсіювання нейтронів. Показано, що при концентраціях ДЕПК, близьких до ККМ, спостерігається дисперсна фаза вузького розподілу з розміром біля 10-20 нм, яка, очевидно, може представляти собою «первинні» міцели. Саме у таких міцелах і починається солюбілізація флуоресцентних зондів при ККМ (табл.1). При ККА розміри частинок збільшуються в загальному до 100 - 200 нм, а розподіл стає широким.

Про утворення колоїдних структур різної морфології в залежності від концентрації ДЕПК свідчить залежність інтенсивності спектрів поглинання солюбілізованого сольватохромного НЧ в області 300-800 нм та зсув λ_{max} у спектрах НЧ (батохромний – при збільшення полярності оточення НЧ і гіпсохромний - при зменшенні полярності оточення НЧ).

Порівняння результатів ДСР та значень ККМ свідчить, що розмір «первинних» міцел і ККМ залежить від хімічної будови ДЕПК. Розмір «первинних» міцел триблок-олігомеру «Г» біля 10-20 нм, а диблок-олігомеру «В» 20-30нм з ширшим розподілом, а ККМ «Г» на порядок менше, ніж «В».

Таким чином, з використанням різних фізико-хімічних методів встановлено формування ієрархії міцелярних структур в залежності від концентрації амфіфільних блок-олігомерів, розміри яких, ККМ і ККА визначаються хімічною будовою.

[1] Амфіфільні діестери піромелітової кислоти для солюбілізації ліпофільних речовин у воді / Хоменко О.І., Кудіна О.О., Бубен Р.Г., Будішевська О.Г., Воронов А.С., Воронов С.А. // Вісник НУ “Львівська політехніка”, Хімія, технологія речовин та їх застосування. – 2014. – № 787 – С. 374-382.

ВОДОРАСТВОРИМЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ ПОЛИАКРИЛАМИДА

Семенченко В. В., *Иванова Ю. С.*

Харьковский национальный университет им. В. Н. Каразина

semenchenko.vika@gmail.com

Водорастворимые полимеры приобрели большое значение благодаря тому, что их применение не вызывает загрязнения окружающей среды (резко уменьшается выброс вредных веществ в атмосферу), не связано с использованием токсичных, огне – и взрывоопасных растворителей и значительно снижает загрязнение промышленных сточных вод.

Водорастворимые полимеры играют важную роль в природе, а также представлют большой интерес с научной и практической точек зрения. В медицине и биологии они широко применяются как плазмозаменители, для стабилизации и очистки некоторых ферментов, в качестве пролонгаторов действия лекарственных веществ.

Важным способом синтеза полимеров на основе акриламида, является полимеризация в водных растворах. Акриламиду свойственны реакции сополимеризации, он может вступать во взаимодействие с разными ненасыщенными соединениями. Это может быть использовано для получения полимеров акриламида с боковыми группами, которые отличаются от обычных для полиакриламида.

Особенный интерес представляют сополимеры, которые имеют ненасыщенные связи и в то же время имеют флуоресцентные способности. Такие полимеры могут быть использованы, как флокулянты для очистки сточных вод, для медико-биологических исследований.

Получен ряд мономеров, имеющих люминесцентные свойства и на их основе сополимеры акриламида.

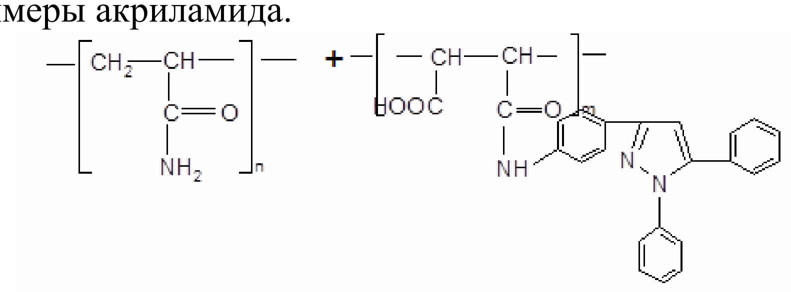


Рис. 1 Сополимер со структурным фрагментом 2-пиразолина

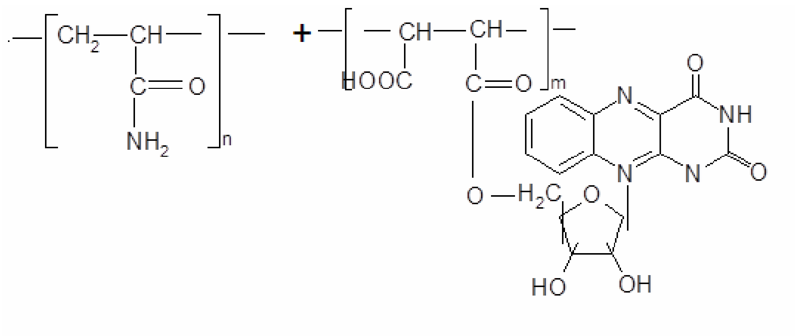


Рис. 2 Сополимер со структурным фрагментом рибофлавина

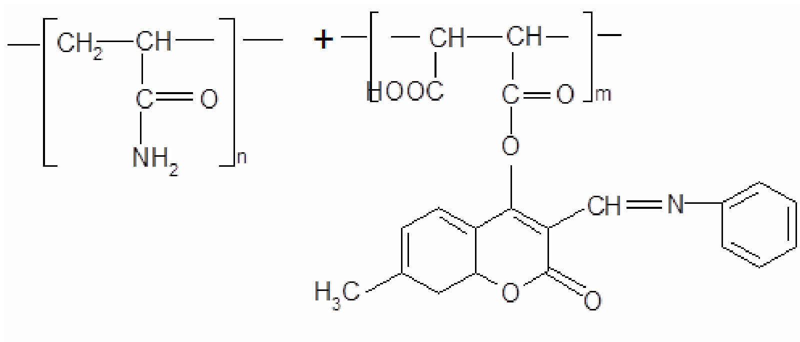


Рис. 3 Сополимер со структурным фрагментом замещенного кумарина

Сополимеры получены совместной полимеризацией акриламида, флуоресцирующих мономеров (инициатор – ДАК) в растворе этилацетата при нагревании в течении 1,5-2 часа.

Измерены спектры поглощения и спектры флуоресценции, которые показывают, что полученые сополимеры содержат люминесцирующие фрагменты. Молекулярная масса полученных сополимеров акриламида была установлена осмометрическим методом и составляет приблизительно 30000 г/моль.

По данням ИК спектров установлено, что сополимеры содержат полосы поглощения алифатических групп (CH, CH_2 и CH_3), амидных групп, а также ароматических радикалов. В целом данные ИК-спектров, спектров поглощения и флуоресценции подовержддает предложенное строение продуктов.

АМФІФІЛЬНІ ГІПЕРРОЗГАЛУЖЕНІ ОЛІГОМЕРНІ ЙОННІ РІДИНИ ЯК ЙОНПРОВІДНІ СЕРЕДОВИЩА

Собко О. О., Стрюцький О. В., Гуменна М. А., Яковлєв Ю. В., Фоменко А. О.

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України

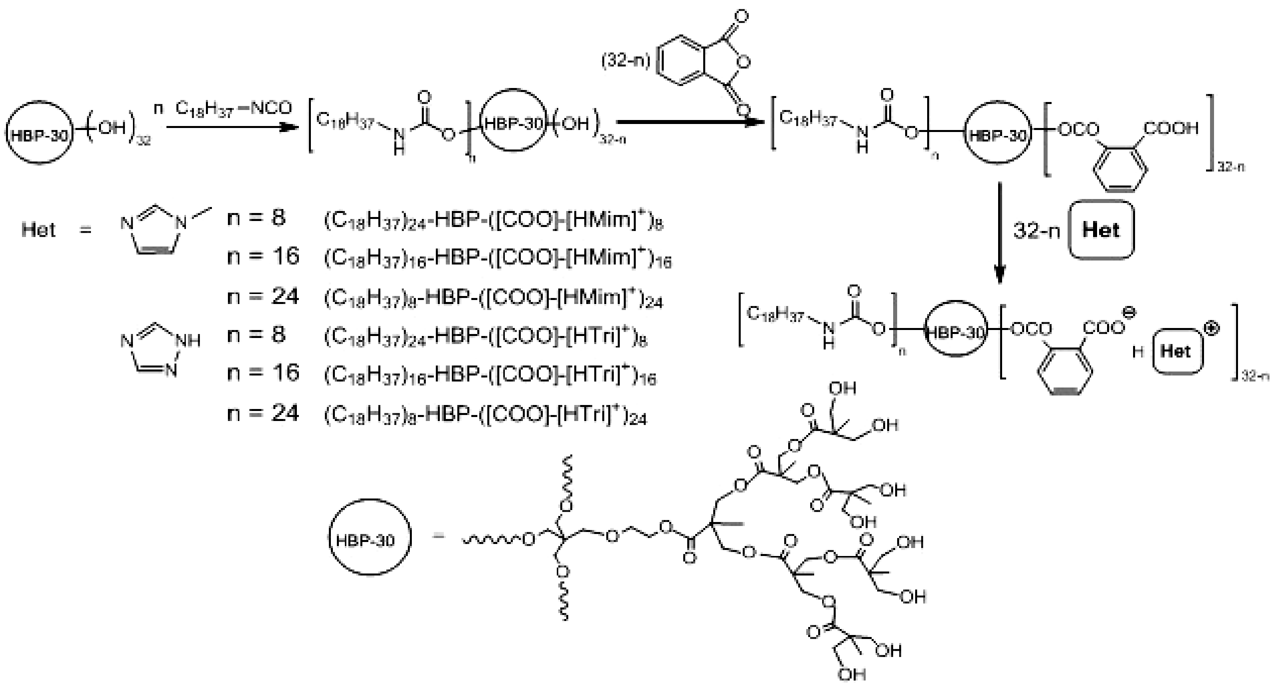
lgsobko@meta.ua

Олігомерні йонні рідини (ОІР) займають проміжний стан за величиною ММ між мономерними йонними рідинами (ІР) та полімерними аналогами ІР і розглядаються як окремий стан високомолекулярних сполук [1], що надає їм можливість зберігати рідкий стан в широкому діапазоні температур при наявності йоннорідинних груп у їх складі [2, 3]. Вони можуть бути використані як йонпровідні середовища при створенні електрохімічних пристроїв таких як літієві джерела струму, паливні елементи, органічні сонячні елементи сенсибілізовані барвниками, оптоелектронні пристрої, суперконденсатори, електромеханічні приводи тощо.

Перспективною в цьому напрямку видається розробка методів синтезу гіперрозгалужених ОІР, що характеризуються глобулярною будовою та високою щільністю йонних груп на поверхні молекули при відносно малій молекулярній масі [2, 4]. Дані сполуки характеризуються рядом унікальних властивостей, таких як відсутність міжмолекулярного зачеплення, покращена розчинність, низька в’язкість розчинів і розплавів, вища термостійкість в порівнянні з лінійними аналогами, здатність утворювати комплекси типу гість-хазяїн тощо, що забезпечує широкі можливості їх подальшої модифікації з перспективою використання в різних високотехнологічних областях.

Серед них привертають значний науковий і практичний інтерес амфіфільні гіперрозгалужені ОІР внаслідок їх схильності до самоорганізації з утворенням таких впорядкованих структур як рідкі кристали [5–7], міцели [8], везикули [9], а також формуванню ультратонких плівок с використанням методів Ленгмюра- Блоджетт, «spin-coating» и Layer-by-Layer [2]. На даний час в літературі на відміну від катіоноактивних відомості про аніоноактивні амфіфільні гіперрозгалужені ОІР відсутні.

В даній роботі запропоновано метод синтезу перших представників аніоноактивних амфіфільних гіперрозгалужених протонних ОИЖ з регульованим співвідношенням гідрофільних карбоксилат-імідазолієвих або -триазолієвих йоннорідинних груп і гідрофобних аліфатичних уретаноктадецильних фрагментів. В основу синтезу даних ОІР покладено введення в оболонку гіперрозгалуженого олігоестерполіолу Boltorn H-30 (містить 32 кінцеві гідроксильні групи) гідрофобних октадецильних груп, а також гідрофільних карбоксильних груп з наступною їх нейтралізацією N-метилімідазолом (Mim) и 1,2,4-триазолом (Tri) (*див.* схему).



Синтезовані ОІР охарактеризовані методами ІЧ, ^{1}H ЯМР і ^{13}C ЯМР - спектроскопії. Вони є в’язкими рідинами при кімнатній температурі за винятком ОИЖ із вмістом 75% октадецильных замісників, котрі є твердими речовинами з температурою переходу у в’язкотекучий стан 50-65°С, розчинними в полярних органічних розчинниках. Синтезовані ОІР є термостабільним до 170-270°С.

Методом діелектричної релаксаційної спектроскопії встановлено, що протонна провідність даних сполук лежить в межах 10^{-7}-10^{-4} См/см при 100-120°С в безводних умовах. Показано, що величини провідності досліджуваних ОІР визначаються вмістом йоннорідинних груп використаних в синтезі поліестерполіолів (з підвищенням їх вмісту спостерігається підвищення провідності). При цьому метилімідазолієві ОІР характеризуються вищою величиною провідності, ніж відповідні триазолієві ОІР.

[1] Межиковский С.М., Аринштейн А.Э., Дебердеев Р.Я.//М.: Наука, 2005. 252с.
[2] Xu W., Ledin P.A., Shevchenko V.V., Tsukruk V.V. //ACS Appl. Mater. Interfaces. - 2015.-**7**,№23. - P. 12570–12596.
[3] Shevchenko V.V., Stryutsky A.V., Klymenko N.S., et al. //Polymer. - 2014.-**55**,№16. - P. 3349–3359.
[4] Peleshanko S., Tsukruk V.V. //J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys. - 2012.-**50**,№2. - P. 83–100.
[5] Canilho N., Scholl M., Klok H.-A., Mezzenga R. //Macromolecules. - 2007.-**40**,№23. - P. 8374–8383.
[6] Marcos M., Romero P., Serrano J.L. //Chem. Mater. - 2008.-**20**,№16. - P.5209-5217.
[7] Nguyen H.H., Serrano C.V., Lavedan P., et al. //Nanoscale. -2014.-**6**,№7.-P.3599.
[8] Bayoudh S., Laschewsky A., Wischerhoff E. //Colloid Polym. Sci. - 1999.-**277**,№6. - P. 519–527.
[9] Fan Y., Zhang D., Wang J., et al. //Chem Commun. -2015.-**51**,№33.-P.7234-7237.

ФІЗИЧНА ХІМІЯ

ПОВЕДЕНИЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ ДИСПЕРСИЙ ФУЛЛЕРЕНОВ C_{60} В ПОЛЯРНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

Камнева Н. Н., Аль-Шуучи Ю. Т. М.

Харьковский национальный университет им. В.Н. Каразина

nkamneva@gmail.com

В отличие от водных коллоидных растворов C_{60}, золи фуллерена в полярных органических растворителях исследованы в гораздо меньшей мере. В частности, такое важное явление, как коагуляция электролитами в органических растворителях, практически не изучено. Поэтому представляется важным детальное изучение агрегативной устойчивости и других физико-химических свойств наноагрегатов C_{60} в полярных растворителях.

В смесях бензола и толуола с ацетонитрилом наблюдаются коллоидные частицы фуллеренов размером 100–200 нм по результатам динамического рассеяния света (рис. 1).

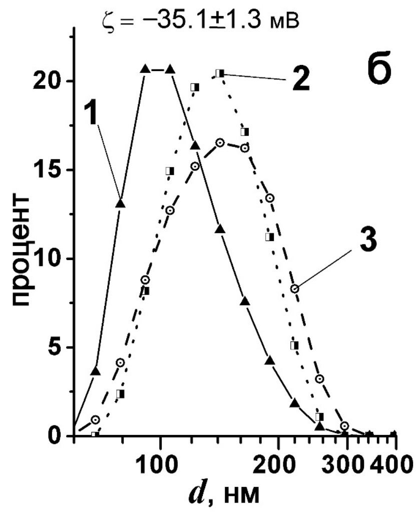


Рис. 1. Распределение частиц по размерам по данным динамического рассеяния света золя C_{60} (4.0×10^{-6} моль/л) в смеси бензол-ацетонитрил (1:1 по объему). 1 – распределение по количеству частиц, 2 – по интенсивности, 3 – по рассеивающему объему.

Зета-потенциал частиц в растворе составляет –(30–40) мВ в зависимости от растворителя. Были определены зета-потенциалы в ацетонитриле, смеси толуола с ацетонитрилом, бензола с ацетонитрилом (1:1 по объему) и в метаноле. Природа отрицательного заряда проявляется в результате реакции диспропорционирования (ур. 1) и дальнейших превращений ион-радикалов [1]:

$$2C_{60} \rightarrow C_{60}^{\bullet-} + C_{60}^{\bullet+} \qquad (1)$$

Коагуляция гидрозолей C_{60} электролитами – перхлоратами натрия, кальция, бария и лантана – подчиняется правилу Шульце–Гарди. При этом, в отличие от гидрозолей фуллерена, пороги коагуляции хлорной кислотой и перхлоратом натрия в ацетонитриле и смеси бензола с ацетонитрилом практически совпадают.

Пороги коагуляции определяли тремя способами: по зависимости поглощения при 333 нм во времени с разными добавками электролитов (спектрофотометрически), по зависимости размеров частиц во времени (методом динамического рассеяния света) и по возрастанию зета-потенциала. Причем в последнем случае, в ходе электрофоретического титрования наблюдается перезарядка поверхности: в случае перхлората кальция – до +20 мВ, а в случае перхлората лантана – до +40 мВ.

Приведенные в таблице 1 данные отражают влияние растворителя на значения порогов быстрой коагуляции (ПБК) 1 : 1 электролитом, практически полностью диссоциированным в условиях эксперимента (NaCl либо $NaClO_4$).

Таблица 1. Значения ПБК фуллеренов растворами NaCl ($NaClO_4$)

Растворитель	ПБК, ммоль/л
H_2O [2]	80–85
CH_3OH	0.30
CH_3CN	0.09

Несовпадение этих значений может быть обусловлено как различием относительных диэлектрических проницаемостей растворителей и электрических поверхностных потенциалов в условиях начала коагуляции, так и возможными специфическими взаимодействиями поверхности агрегатов с растворителем. Точное измерение значений электрокинетического потенциала и построение диаграмм Гамакера может пролить свет на данную проблему.

[1] Toward the better understanding of C_{60} organosols / N. O. Mchedlov-Petrossyan, N. N. Kamneva, Y. M. T. Al-Shuuchi, A. I. Marynin, O. S. Zozulia, A. P. Kryshtal, V. K. Klochkov, S. V. Shekhovtsov // Physical Chemistry Chemical Physics – 2016. – Vol. 18, N. 4. – p. 2517-2526
[2] Mchedlov-Petrossyan N. O. Colloidal dispersions of fullerene C_{60} in water: some properties and regularities of coagulation by electrolytes / N. O. Mchedlov-Petrossyan, V. K. Klochkov, G. V. Andrievsky // Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions. – 1997. – Vol. 93, N. 24. – p. 4343-4346.

КОМПОЗИЦІЙНІ WC-ЕЛЕКТРОКАТАЛІЗАТОРИ ВІДНОВЛЕННЯ КИСНЮ З 3d-МЕТАЛАМИ

Барановська О. Р.[1], *Панчишин Т. М.*[2], *Пірський Ю. К.*[2]

[1] Національний технічний університет України «КПІ»
[2] Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України
baranovskayaolesya@gmail.com

Перспективність застосування карбіду вольфраму в якості каталізатора в паливних елементах (ПЕ) обумовлена тим, що він має високу електрокаталітичну активність в реакціях відновлення кисню та окислення водню за кімнатних температур, високу корозійну стійкість та стійкість проти дії багатьох каталітичних отрут [1]. Тому поєднання фізико-хімічних властивостей карбіду вольфраму з властивостями металевих наночастинок в одному композиційному матеріалі дозволить створити ефективні електрокаталізатори для воднево-кисневих ПЕ.

Метою даної роботи було синтезувати нанодисперсні композиційні матеріали на основі хлоринової тканинини (ХТ), вольфрамату натрію та 3d металів і дослідити їх активність в реакції електровідновлення кисню за допомогою газодифузійного електроду в 0,5 М розчині H_2SO_4.

Електрокаталізатор на основі карбіду вольфраму одержували шляхом «хімічної» карбонізації хлоринової тканини, попередньо насиченою вольфрамат іонами з розчину вольфрамату натрію ($Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$) та розчинами солей з необхідним 3d металом $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, $MnSO_4 \cdot 5H_2O$, $CoSO_4 \cdot 7H_2O$, $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, $Ni(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$, $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, і обробленої в аргоні при 950 °C. Отримані зразки подрібнювали і перетирали в порошок в агатовій ступці та просіювали крізь сито з необхідним розміром для отримування частинок $\leq$ 50 мкм. Порошок карбіду вольфраму, одержаного з хлориновій тканини, дослідили за допомогою рентгенівської дифракційної спектроскопії на дифрактометрі ДРОН 3М з використанням джерела випромінювання CuKα. Усі зареєстровані на рентгенограмі піки відповідали монокарбіду вольфраму WC, піки будь-яких домішок були відсутні.

Активність електрокаталізаторів в реакції відновлення кисню досліджували за допомогою вольтамперних потенціостатичних вимірювань на «плаваючому» газодифузійному електроді [3], виготовленому з гідрофобізованої 30% політетрафторетиленом сажі П–803, в трьохелектродній електрохімічній комірці з розділеними катодним та анодним просторами при температурі 20 °C на потенціостаті ПІ–50–1.1 в 0,5 М розчині H_2SO_4. Струм реєстрували мультиметром UNI-T UT71B. В якості електрода порівняння використовували хлоридсрібний електрод.

На рис. 1 приведені вольтамперні потенціостатичні поляризаційні залежності WC-електрокаталізаторів в реакції відновлення кисню. Як видно з рис. 1, найбільш активними в реакції відновлення кисню є електрокаталізатори з кобальтом та залізом. На основі отриманих електрохімічних даних були розраховані кінетичні параметри в реакції електровідновлення кисню.

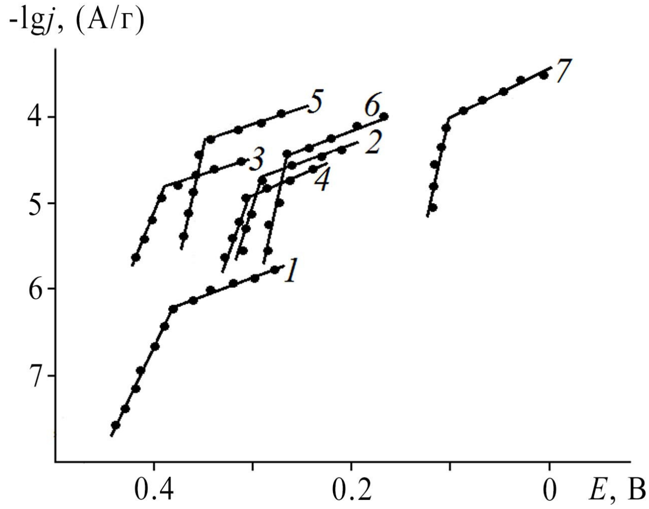


Рис. 1. Вольтамперні стаціонарні поляризаційні криві відновлення кисню на П–803 + 30% ПТФЕ (1) і WC-електрокаталізаторах: Ni/XT/Na_2WO_4 (2), Co/XT/Na_2WO_4 (3), Mn/XT/Na_2WO_4 (4), Fe/XT/Na_2WO_4 (5), Cu/XT/Na_2WO_4 (6), Zn/XT/Na_2WO_4 (7).

Аналіз впливу металів в досліджуваних електрокаталізаторах на їх активність в реакції відновлення кисню показує, що для всіх каталізаторів тафелеві кути стаціонарних поляризаційних кривих лежать в межах: b_1 = 0,046÷0,059 В, b_2 = 0,116÷0,126 В, а струми обміну j_0 мають порядок 10^{-6} А/г, тільки для каталізатора з Zn струм обміну j_0 збільшується до порядку 10^{-5} А/г. Для композиційних каталізаторів на основі XT спостерігалась постійність значення b_1, в межах 0,055÷0,059 В, що пов'язано вірогідно з однаковим механізмом електровідновлення кисню. Ймовірно, відновлення кисню проходить через утворення пероксиду водню, що характерно для вуглецевих матеріалів [4]. Практично для всіх каталізаторів складу Метал/XT/Na_2WO_4 спостерігали збільшення електрокаталітичної активності в 0,5 М розчині H_2SO_4. Найменшу перенапругу відновлення кисню має каталізатор на основі XT модифікований кобальтом, а найбільші струмові характеристики відновлення кисню має карбід вольфраму з залізом. Активність електрокаталізаторів має наступній вигляд і зменшується в ряду: Co/XT/Na_2WO_4 > Fe/XT/Na_2WO_4 > Cu/XT/Na_2WO_4 > Ni/XT/Na_2WO_4 > Mn/XT/Na_2WO_4 > Zn/XT/Na_2WO_4.

[1] Тарасевич М.Р., Жутаева Г.В. Электрокатализ тугоплавкими соединениями // Итоги наук. и техн. Сер. «Электрохимия». – М.: ВИНИТИ, -1985. –22. –С. 140-204.
[2] АС СССР № 1162163 МКИ С01 В, 31/30 от 15.02.85 Стрелко В.В., Картель Н.Т., Городыский А.В. и др.
[3] Штейнберг Г.В. Исследование кинетики восстановления кислорода на дисперсных углеродистых материалах. / Г.В. Штейнберг, И.А. Кукушкина, В.С. Багоцкий, М.Р. Тарасевич // Электрохимия. - 1979. –Т. 15, №4. -С. 527-532.
[4] Тарасевич М.Р. Электрохимия углеродных материалов / М.Р. Тарасевич. – М.: Наука, 1984. -253 с.

L_1-РЕГУЛЯРИЗАЦИЯ. ОТ СТАТИСТИКИ ДО КВАНТОВОЙ ХИМИИ

Бердник М. И., *Иванов В. В.*

Харьковский национальный университет имени В. Н. Каразина

berdnikm@i.ua

Применение регуляризирующих добавок к исходной минимизируемой функции является известным приемом статистики при решении мультиколлинеарных задач, которые возникают в регрессионном анализе. Нахождение решений метода наименьших квадратов (*Least Squares*, *LS*) с одновременной минимизацией эвклидовой нормы (**L**$_2$-регуляризация) вектора регрессионных коэффициентов соответствует так называемой *ridge*–регрессии. В последнее время интенсивно разрабатывается метод LS с контролем нормы искомого вектора по модулю (**L**$_1$–норма – *Least Absolute Selection and Shrinkage Operator*, *LASSO*). Использование метода *LASSO* приводит к сокращению набора регрессионных коэффициентов, что дает возможность упростить вид конечного уравнения. Одна из практических реализаций *LASSO* соответствует минимизации функции:

$$\beta_{\mathrm{LASSO}} = \arg\min_{\beta}\left\{\left\|\mathrm{Y}\text{-}\mathrm{X}\beta\right\|_2^2 + \lambda\left\|\beta\right\|_1\right\}. \qquad (1)$$

Здесь β – искомые *LS* коэффициенты регрессии, X – матрица предикторов, а Y – вектор содержащий аппроксимируемые величины. Штрафная функция выбирается в виде **L**$_1$ нормы:

$$\left\|\beta\right\|_1 = \sum_i\left|\beta_i\right| = \sum_i \beta_i \sin\left(\beta_i\right), \qquad (2)$$

Параметр $\lambda \geq 0$ регулирует «силу» штрафной функции.

L$_1$-регуляризация может быть полезной и в квантовой химии. Видится по меньшей мере две возможности для применения. Во-первых – это альтернативный метод интерпретации волновой функции, так как сокращение набора базисных функций позволяет классифицировать их по значимости. Во-вторых, с помощью **L**$_1$-регуляризированных решений теории низкого уровня, можно выявить те компоненты волновой функции, которые можно исключить в более точных (и более сложных) уровнях теории.

L$_1$-регуляризированные решения для квантовохимической задачи можно получить исходя из соотношения:

$$\mathrm{W}^{(\lambda)} = \left\langle\Psi\middle|\mathrm{H}\middle|\Psi\right\rangle / \left\langle\Psi\middle|\Psi\right\rangle + \lambda\left|\Psi\right|_1. \qquad (3)$$

В выражении (3) $\left|\Psi\right\rangle$ – волновая функция метода, а H – гамильтониан системы.

Основываясь на (3), в настоящей работе, **L**$_1$-регуляризация реализована нами применительно к теории Меллера-Плессет второго порядка (MP2), и к простейшему варианту теории связанных кластеров с учетом двукратных возбуждений (*Coupled Cluster Doubles*, **CCD**). Метод реализован как в полуэмпирическом, так и в неэмпирическом варианте теории. Ряд тестовых примеров демонстрируют возможности предложенного метода.

Характерная зависимость кластерных амплитуд от величины регуляризирующего параметра представлена на рис. 1 для соответствующей молекулы. Обозначение h-x соответствует молекулярной орбитали, находящейся на x уровней ниже по энергии, чем высшая заполненная орбиталь, h, а l+x – орбиталь, которая находится на x уровней выше, чем нижайшая вакантная орбиталь, l).

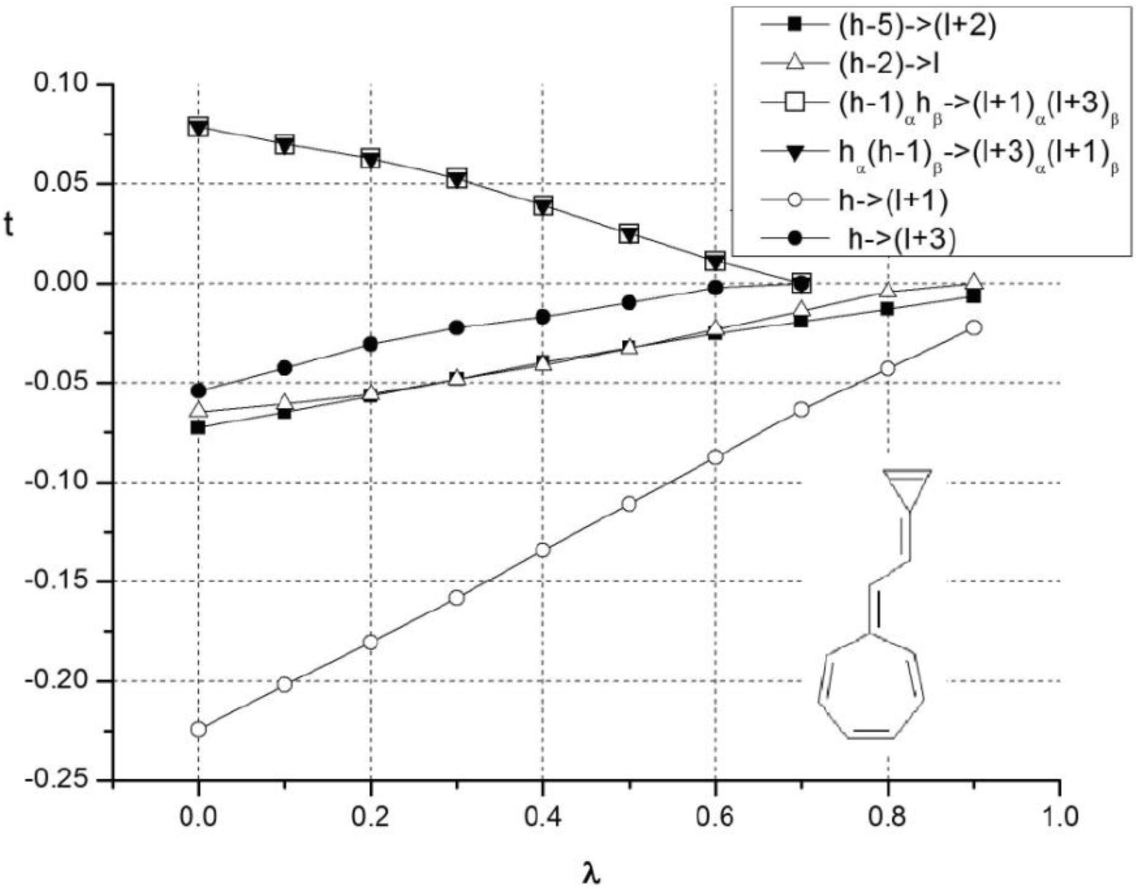


Рисунок 1. Тестовая система и соответствующая зависимость амплитуд от величины регуляризирующего параметра λ. Метод **L**$_1$**-CCD**.

Данные расчета говорят о том, что коррелированная **CCD** волновая функция, в наипростейшем виде, может быть представлена следующим образом (λ≈0.8):

$$\left|\Psi_{CCD}\right\rangle \approx \left|0\right\rangle + t_{h\ h}^{l+1 l+1}\left|{}_{h\ h}^{l+1 l+1}\right\rangle + t_{h-5 h-5}^{l+2 l+2}\left|{}_{h-5 h-5}^{l+2 l+2}\right\rangle + t_{h-2 h-2}^{l\ l}\left|{}_{h-2 h-2}^{l\ l}\right\rangle + n.c. \qquad (4)$$

Здесь, для двукратно-возбужденной конфигурации введены обозначения типа $\left|{}_{h-5 h-5}^{l+2 l+2}\right\rangle$, $t_{h-5 h-5}^{l+2 l+2}$ – соответствующая амплитуда, а *n.c.* обозначает всю совокупность нелинейных компонент, которые возникают из линейной части (4).

Представленные в работе результаты *ab initio* MP2 расчетов позволяют сформировать активные пространства для многоконфигурационных методов (CASSCF и мультиреференсных теорий).

ОЦЕНКА УСТОЙЧИВОСТИ ЛИПИДО-МАГНЕТИТОВЫХ СУСПЕНЗИИ НА ОСНОВЕ РАСТИТЕЛЬНЫХ МАСЕЛ

Бершадский Б. Я., Барсова З. В., Цихановская И. В.

Украинская инженерно – педагогическая академия

zoya_barsova@mail.ru

Разработка комплексных пищевых и диетических добавок, является актуальным направлением создания продуктов питания функционального назначения. Важным вопросом является исследование их устойчивости.

В данной работе приведена оценка устойчивости синтезированных липидо-магнетитовых суспензий проводили методом центрифугирования в соответствии с ГОСТ [5,6], результаты исследований представлены в табл. 1.

Табл. 1. Результаты анализа устойчивости исследуемых ЛМС

Компоненты ЛМС, масс.%		Количество неразрушенной суспензии, об.%		
		Скорость вращения, об/мин.		
Магнетит	ПАВ	1000	1500	2000
0,05	0,2	94,0	93,9	93,5
	0,45	95,0	94,7	94,4
	0,7	95,9	95,6	95,4
Контрольная проба (масло)	0,2	100	100	100
	0,45	100	100	100
	0,7	100	100	100

Как видно из таблицы, с увеличением скорости вращения диска центрифуги от 1000 до 2000 об/мин количество неразрушенной суспензии практически не меняется. Повышение содержания ПАВ приводит к некоторому увеличению устойчивости суспензии: количество неразрушенной суспензии увеличивается на 2%.

Исследовали влияние температуры нагрева разработанной суспензии и продолжительности выдержки на степень ее устойчивости.

Установлено, что изменение температуры хранения липидо - магнетитовой суспензии в интервале –6…+25°С практически не снижает ее однородность.

Таким образом, в результате проведенных исследований был разработан состав липидо-магнетитовых суспензий, обеспечивающий удовлетворительную их устойчивость. Показано, что способ введения в масло добавки магнетита значительно влияет на однородность и устойчивость липидо - магнетитовой суспензии.

[1] Н. Г. Илюха. Технология производства и показатели качества пищевой добавки на основе магнетита / Н.Г. Илюха, З.В. Барсова, В.А. Коваленко, И.В. Цихановская // Восточноевропейский журнал передовых технологий, 2010. - № 6/10, С.32-34.
[2] ГОСТ 30004.2-93. Майонезы. Правила приёмки и методы испытаний.

КАЛЬЦІЙ ГІДРОКСИЛАПАТИТ ЯК ЕЛЕКТРОДНО-АКТИВНИЙ КОМПОНЕНТ ІОНОСЕЛЕКТИВНИХ ЕЛЕКТРОДІВ

Білокопита Г. М., Дійчук В. В., Кобаса І. М.

Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича

I.Kobasa@chnu.edu.ua

Розширення асортименту іоноселективних електродів потребує нових матеріалів, які можуть використовуватися як електродно-активні речовини. Відомо, що останні повинні володіти якомога нижчим добутком розчинності, характеризуватися іонним типом провідності та бути легкодоступними та нетоксичними.

Аналіз літературних даних показує, що згаданим вище вимогам відповідає кальцій гідроксил апатит (Са ГОА). Добуток розчинності його згідно з [1] дорівнює $1{,}0 \cdot 10^{-134}$, Са ГОА володіє високою іонною провідністю [2], досить просто одержується із доступних вихідних речовин, абсолютно не токсичний матеріал, оскільки широко використовується в медицині [3].

Враховуючи зазначені властивості кальцій гідроксилапатиту, в даній роботі подані результати дослідження можливості використання його як електродно-активної речовини для мембран іоноселективних електродів. Оскільки Са ГОА – важкорозчинна сіль фосфатної кислоти, можна було очікувати, що електроди, виготовлені на його основі, будуть чутливі до фосфат-іонів.

На рис. 1а подано експериментальні дані, які відображають вплив концентрації HPO_4^{2-} на рівноважний потенціал пластифікованого Са ГОА-електроду, а на рис. 1б – залежність потенціалу дротинкового Са ГОА-електроду від концентрації іонів HPO_4^{2-}.

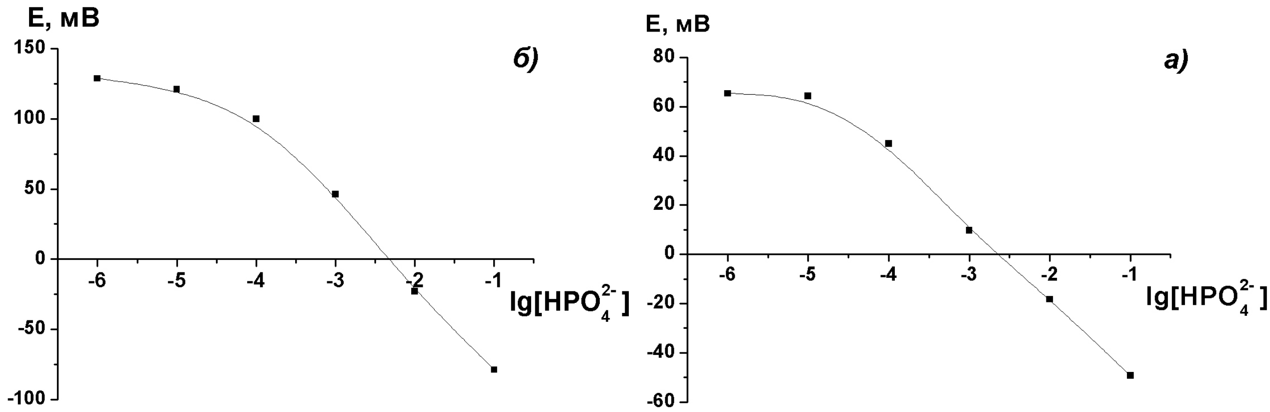


Рис. 1. Залежність рівноважного потенціалу пластифікованого (а) та дротинкового електроду (б) на основі кальцій гідроксилапатиту від концентрації іонів HPO_4^{2-}

Установлено, що потенціал пластифікованого Са ГОА-електроду має лінійну залежність від концентрації іонів HPO_4^{2-} в інтервалі концентрацій від $2{,}0\cdot10^{-5}$ до $1{,}0\cdot10^{-1}$ моль/дм^3, що описується рівнянням E = -0,080 - 0,035lg[HPO_4^{2-}], з якого видно, що кутовий нахил крутизни електродної функції для даного електроду дорівнює -0,035 В/декада. Це значення близьке за величиною до теоретично розрахованої величини крутизни електродної функції двохзарядних іонів (0,0295 В/декада). Отже, потенціал пластифікованого Са ГОА-електроду виявляє практично теоретичну залежність від концентрації іонів HPO_4^{2-} в зазначеному вище інтервалі концентрацій. Нижня межа визначення іонів HPO_4^{2-} дорівнює $8{,}0\cdot10^{-6}$ моль/дм^3. При концентраціях іонів HPO_4^{2-} вищих, ніж 0,1 моль/дм^3 спостерігається відхилення від лінійної залежності.

Аналіз отриманих результатів показує, що Са ГОА-електрод дротинкового типу чутливий до зміни концентрації іонів HPO_4^{2-} в інтервалі концентрацій $1{,}0\cdot10^{-4}$–$1{,}0\cdot10^{-1}$ моль/дм^3. Ця залежність описується рівнянням E = -0,134 - 0,062lg[HPO_4^{2-}]. Установлено, що для даного електроду кутовий нахил крутизни електродної функції (-0,062 В/декада) практично співпадає з теоретичним значенням крутизни для однозарядних іонів (0,059 В/декада). Розроблений нами дротинковий Са ГОА-електорд можна вважати селективним на іони HPO_4^{2-}, який володіє наступними метрологічними характеристиками: інтервал визначуваних концентрацій від $1{,}0\cdot10^{-4}$ до $1{,}0\cdot10^{-1}$ моль/ дм^3; визначуваний мінімум – $6{,}3\cdot10^{-5}$ моль/дм^3 [4].

Отже, кальцій гідроксилапатит може бути використаний як електродно-активний компонент при виготовленні іоноселективних електродів, чутливих до іонів HPO_4^{2-}.

[1] Палкин В.А. Термодинамические свойства $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ / В.А. Палкин, Т.А. Кузина, В.П. Орловський // Журн. неорг. химии. – 1991. – Т.36, №12. – С.360–364.
[2] Фатеева Л.В. Влияние фосфата натрия на спекание гидрксилапатитов / Л.В. Фатеева, Ю.М. Головков, С.М. Баринов и др. // Огнеупоры и техническая керамика. – 2001, №1. – С.6–10.
[3] Литвинов С.Д. Костные протези на основе гидроксисолей / С.Д. Литвинов, Ю.А. Ершов // Неорган. материалы. – 1995. – Т.31, №5. – С.690–693.
[4] Кобаса І.М. Гідроксилапатити лужноземельних елементів як перспективні електродно-активні речовини / І.М. Кобаса, Г.М. Білокопита, В.В. Дійчук // Науковий вісник Чернівецького ун-ту. – 2014. – Вип. 722. – Хімія. – Чернівці, 2014. – С. 92–97.

ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА ГИБРИДНЫХ ОРГАНО-КРЕМНЕЗЕМНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Бондарева Д. С., Пустовойт А. В., Кондратович А. С., Христенко И. В.

Харьковский национальный университет им. В. Н. Каразина

dsbondareva@gmail.com

Разработка новых надежных и экспрессных методов анализа для определения ионов токсичных металлов, редкоземельных и радиоактивных элементов в объектах окружающей среды связана с синтезом новых селективных сорбентов. В качестве сорбентов в сорбционных методах анализа широко используются органо-кремнеземные материалы. Выбор природы и соотношения органической и неорганической составляющих, условия проведения синтеза позволяет регулировать структурные и химические свойства конечного материала.

Методом золь-гель технологии в присутствии и отсутствии темплата (молекул поверхностно-активных веществ, ПАВ) были получены гибридные органо-кремнеземные материалы, модифицированные 5,11,17,23-тетракис-диэтилфосфонилметил-25,26,27,28-тетрапропоксикаликс[4]ареном ($C_{60}H_{92}O_8P_4$, каликсарен). Выбор в качестве органического модификатора – каликсарена, обусловлено его способностью, образовывать комплексы с различными металлами.

При получении гибридных органо-кремнеземных материалов использовали тетраэтоксисилан, этиловый спирт, водный раствор модификатора (каликсарена) и водный раствор катализатора гелеобразования (гексафторсиликата аммония). В процессе синтеза гибридного материала варьировали природу темплата (материал 1 – без темплата, 2 – в присутствии анионного ПАВ – цетилтриметиламмония бромида ($C_{16}H_{33}(CH_3)_3N^+Br^-$), 3 – в присутствии неионогенного ПАВ – Тритона Х-100 ($C_{14}H_{22}O(C_2H_4O)_{9-10}$)). Концентрация модификатора в исходной реакционной смеси для всех материалов была одинаковой.

Целью работы было изучить влияние темплата и его природы на структурные и сорбционные свойства материалов 1-3.

Волюмометрическим методом оценили насыпную плотность материалов 1-3. Полученные данные свидетельствуют, что на структурные характеристики гибридных материалов природа используемого темплата влияет незначительно.

Методом потенциометрического титрования исследовали сорбцию малых ионов на поверхности материалов 1-3. Полученные изотермы сорбции описываются уравнением Ленгмюра. Значения сорбционной емкости исследованных материалов по отношению к ионам H^+ (материал 2-3) близкие.

ДОСЛІДЖЕННЯ ЕНЗИМОПОДІБНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ВУГЛЕЦЕВИХ НАНОТРУБОК, МОДИФІКОВАНИХ НАНООКСИДОМ ЦЕРІЮ

Бортник Н. В., *Бричка А. В., Бакалінська О. М., Бричка С. Я., Картель М. Т.*

Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка Національної академії наук України

natalya.bortnyk@gmail.com

Ензими мають вагоме практичне значення, вони використовуються у сфері захисту довкілля, харчовій, текстильній та інших галузях промисловості [1]. Проте, їх суттєві недоліки (висока вартість, нестійкість до змін середовища) обумовили пошук альтернативних матеріалів, яких на сьогодні відомо досить багато. Зокрема, ензимоподібні властивості виявляють наночастинки благородних металів, вуглецеві наноматеріали, нанооксиди деяких металів [2].

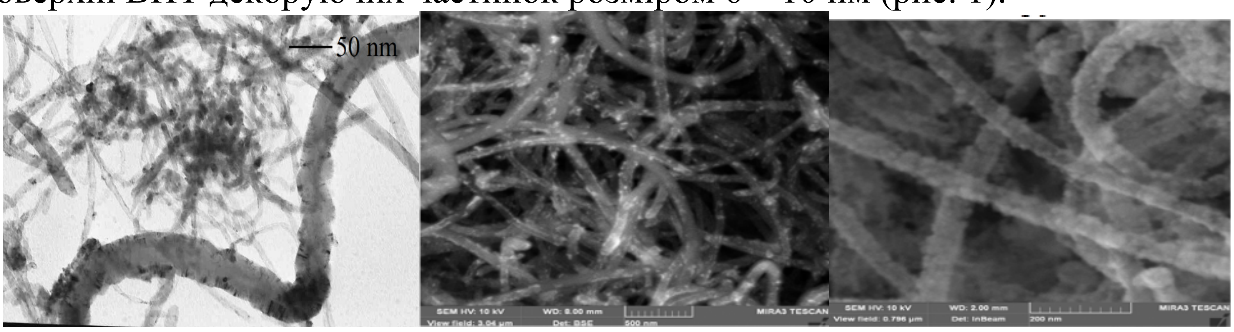
Метою даної роботи є вивчення ензимоподібних (каталазоподібних) властивостей вуглецевих нанотрубок, модифікованих нанооксидом церію.

Багатошарові ВНТ (Nanothinx S.A., діаметр 12–31 нм, кількість шарів 15–35, чистота 97 %) були модифіковані за реакцією осадження нітрату церію у водному середовищі при кімнатній температурі без використання стабілізаторів. Отримано серію матеріалів з різним вмістом CeO_2 (названі за розрахунковим вмістом модифікатора ВНТ – $1CeO_2$, ВНТ – $3CeO_2$, ВНТ – $5CeO_2$, ВНТ – $12CeO_2$ та ВНТ – $20CeO_2$). Реальний вміст CeO_2 у зразках визначали атомно-емісійною спектрометрією (табл. 1).

Табл. 1. Вміст нанооксиду церію у досліджуваних зразках

Матеріал	ВНТ	ВНТ – $1CeO_2$	ВНТ – $3CeO_2$	ВНТ – $5CeO_2$	ВНТ – $12CeO_2$	ВНТ – $20CeO_2$	CeO_2
Вміст CeO_2, % мас.	-	0,66 ± 0,03	2,77 ± 0,39	3,80 ± 0,07	7,80 ± 1,78	15,29 ± 2,57	100

Досліджувані зразки були охарактеризовані за допомогою трансмісійної та сканувальної електронної мікроскопії, знімки яких підтвердили наявність на поверхні ВНТ декоруючих частинок розміром 6 – 10 нм (рис. 1).

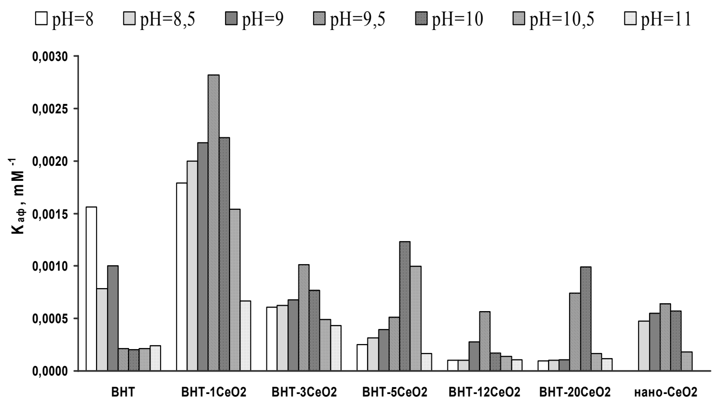


а *б* *в*

Рис. 1. ТЕМ зображення модифікованих ВНТ (а), СЕМ зображення ВНТ–$1CeO_2$ (б) та ВНТ–$20CeO_2$ (в)

Каталазоподібну активність нанокомпозитів досліджували за кінетикою розкладання пероксиду водню (~1 – 10 %) за різних значень pH середовища. Для чисельного визначення та порівняння каталазоподібної активності матеріалів використовували константу Міхаеліса (K_M, mM), розраховану графічним методом в координатах Лайнуівера – Берка. Для зручності інтерпретації одержаних експериментальних даних користувалися константою афінності (Каф, мМ$^{-1}$, обернена до K_M).

Результати показали, що залежність каталазоподібної активності нанооксиду церію та церієвмісних нанокомпозитів від pH середовища має екстремальний характер із pH-оптимумом в межах 9,5 – 10,5 (рис. 2).



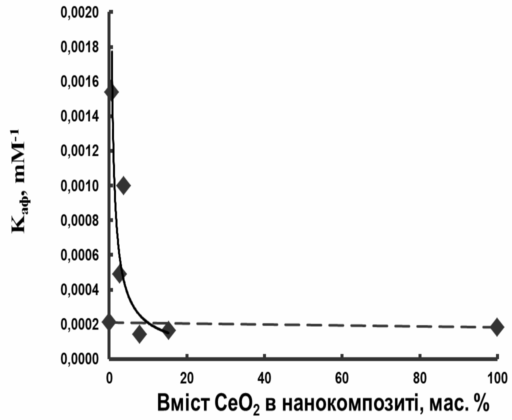


Рис. 2. Залежність каталітичної активності досліджуваних матеріалів від pH

Рис. 3. Каталазоподібна активність матеріалів при pH 10,5

Встановлено, що каталітична здатність нанокомпозитів не є адитивною функцією активності вихідних матеріалів. В області вмісту модифікатора до 5 % каталітична активність нанокомпозитів перевищує активність вихідних ВНТ та чистого нанооксиду церію (рис. 3). Нанокомпозит ВНТ–1CeO_2 з найменшим вмістом CeO_2 має найвищу каталітичну активність у реакції розкладання H_2O_2 при всіх значеннях pH середовища. Підвищення вмісту CeO_2 спричинює зниження каталітичної активності, що можна пояснити агломерацією наночастинок, яка призводить до зменшення питомої поверхні, що, в свою чергу, зумовлює зменшення кількості поверхневих дефектів та зниження співвідношення Ce^{3+}/Ce^{4+}, які є визначальними факторами каталітичної активності оксиду церію. Крім цього, варто зазначити, що нанокомпозити ВНТ – 1CeO_2 та ВНТ – 3CeO_2 мають вищу каталітичну активність ніж ненанесений нанооксид церію при всіх значеннях pH середовища, що підтверджує доцільність нанесення наночастинок CeO_2 на вуглецеву матрицю.

[1] Kirk O. et al. Industrial enzyme applications // Current Opinion in Biotechnology. – 2002. – Vol. 13. – P. 345 – 351.
[2] Wei H. et al. Nanomaterials with enzyme-like characteristics (nanozymes): next-generation artificial enzymes // Chem. Soc. Rev. – 2013. – Vol. 42. – P. 6060 – 6093.

МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ РАСТВОРОВ ТЕТРАФТОРОБОРАТА 1-1`-СПИРОБИПИРРОЛИДИНИЯ В АЦЕТОНИТРИЛЕ

Вовчинский И. С., *Колесник Я. В., Филатов Я. И., Калугин О. Н.*

Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина

Vovchinky7898@gmail.com

Двухслойные электрохимические конденсаторы (ДСЭХК) являются перспективными накопителями электрической энергии благодаря высокой удельной мощности, короткому времени зарядки-разрядки и продолжительному сроку службы. Было установлено, что растворы тетрафторобората 1-1'-спиробипирролидиния ($SPBBF_4$) в ацетонитриле (AN) являются перспективными компонентами ДСЭХК благодаря большей электрической проводимости по сравнению с аналогами [1].

К сожалению, отсутствие в литературе данных о микроскопической структуре соответствующих растворов в широком интервале концентраций не дает возможности предсказывать и объяснять абсолютное значение и положение максимума на концентрационной зависимости удельной электропроводности.

Исходя из этого, целью настоящей работы было детальное исследование транспортных свойств и микроскопической структуры ионной подсистемы как функции концентрации $SBPBF_4$ в AN с помощью молекулярно-динамического моделирования (МДМ) и квантовой теории атомов в молекулах (QTAIM) [2].

В качестве модели растворителя использовалась модифицированная нами модель силового поля Никитина и Любарцева [3]. Ионы в ходе МДМ рассматривались как жесткие полноатомные частицы. Силовое поле для аниона тетрафторобората (BF_4^-) было взято из [4]. Оптимизированная геометрия и атомные заряды катиона спиробипирролидиния (SBP^+) были рассчитаны на уровне M062x-aug-cc-pVTZ. Параметры Леннарда-Джонса катиона были взяты из силового поля OPLS-AA [5]. Все МДМ расчеты проводились в NPT ансамбле при температуре 298.15K и давлении 1 атм с помощью программного комплекса MDNAES [6] с шагом интегрирования 0.0005 пс. Для расчета исследуемых свойств использовали независимые фазовые траектории длиной 1 нс. В качестве объектов исследования были выбраны растворы $SBPBF_4$ в AN в интервале концентраций от 0.5 M до 3.5 M шагом 0.5 M. Каждая исследуемая система состояла из 25 катионов SBP^+ и 25 анионов BF_4^- и соответствующего выбранной концентрации количества молекул AN.

На основании проведенного МД моделирования была получена концентрационная зависимость электропроводности (рис.1), а также распределение ионных кластеров по составу для всего диапазона концентраций (рис.1). В качестве критерия существования связанного состояния двух противоионов было выбрано положение первого минимума на функции радиального распределения атом азота катиона – атом бора аниона. Положение минимума фактически не зависит от концентрации и находится на расстоянии порядка 0.76 нм.

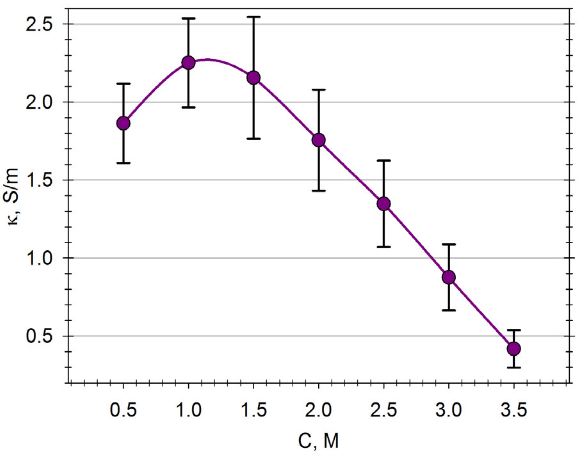


Рис. 1. Концентрационная зависимость удельной электропроводности растворов $SBPBF_4$ в AN

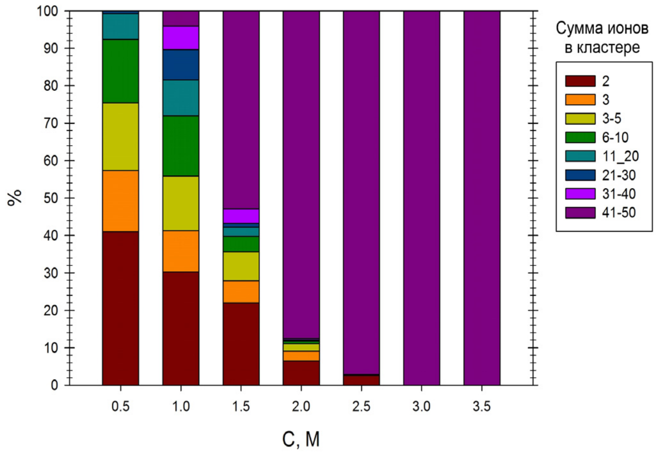


Рис. 2. Результаты кластерного анализа ионной подсистемы в растворах $SBPBF_4$ в AN

Наличие максимума на концентрационной зависимости электропроводности объясняется увеличением степени кластеризации с ростом концентрации. Как видно из рис. 2, в области концентрации, соответствующей максимуму электропроводности, резко увеличивается доля больших ассоциатов, включающих в свой состав почти всю ионную подсистему. По результатам QTAIM расчетов было установлено, что водородные связи между атомами водорода катионов и атомами фтора анионов являются основным типом локализованных взаимодействия внутри ионных кластеров.

[1] N. Jackson and M. Payne, ECS Transactions, 16, page 139-149 (2008).
[2] R. F. W. Bader, Acc. Chem. Res., 18, page 9-15 (1985).
[3] I.S. Vovchynskyi, Ya. V. Kolesnik, O.N. Kalugin, Kharkov University Bulletin., page 19-28 (2015).
[4] T.V. Chernozhuk, O.N. Kalugin, Ya.V. Kolesnik, Kharkov University Bulletin., 1085, page 25-38 (2013).
[5] W.L. Jorgensen, D.S. Maxwell and J. Tirado-Rives, J. Am. Chem. Soc., 118, page 11225-11236 (1996)
[6] O.N. Kalugin and Ya.V. Kolesnik, Kharkov University Bulletin., 454, page 58-79 (1999).

СИНТЕЗ ТА ВЛАСТИВОСТІ ПОВЕРХНЕВО-АКТИВНИХ ПОЛІМЕРІВ БЛОЧНО-РОЗГАЛУЖЕНОЇ БУДОВИ НА ОСНОВІ ПЕГ- ТА ФТОРОВМІСНИХ МАКРОМЕРІВ

М'ягкота О. С.[1], *Волянюк К. А.*[2], *Паюк О. Л.*[1], *Мітіна Н. Є.*[1], *Кінаш Н. І.*[1], *Решетняк О. В.*[2], *Заіченко О. С.*[1]

[1] Національний Університет «Львівська Політехніка»
[2] Львівський Національний Університет ім. Франка

miahkota@gmail.com

В роботі розглядаються результати досліджень методів синтезу нових водо- та олієрозчинних поверхнево-активних полімерів блочно-розгалуженої будови та утворюваних ними інвертабельних міцелоподібних структур (МПС).

Розроблений нами комплексний підхід до синтезу кополімерів полягає в отриманні, на першому етапі, структурних елементів, якими є гідрофобні та гідрофільні блоки гетеротелехелатних олігомерів фторалкіл- та поліетиленгліколь- метакрилатів, відповідно, з різною керованою довжиною як самих блоків, так і бічних олігомерних замісників, та їх подальшому використанні для отримання блок-кополімерів.

Синтез гетеротелехелатних олігомерів здійснювали розчинною полімеризацією відповідних макромерів, ініційованої функціональними ініціаторами, за участю функціональних передавачів ланцюга. Це забезпечує одночасно контроль молекулярно-масових параметрів олігомерів, а також введення одного або двох реакційних кінцевих фрагментів – залишків ініціатора та/або передавача ланцюга. Як ініціатори радикальної полімеризації використовували функціональні похідні азобісізобутиронітрилу або гліцидол. Передавачами ланцюга при полімеризації були похідні кумолу з пероксидними, епоксидними або гідроксильними групами.

Такі олігомери в залежності від природи кінцевих фрагментів досліджували як 1) макроініціатори для ініціювання полімеризації інших функціональних мономерів та 2) як реагенти в нерадикальних реакціях різних олігомерних блоків за участю відповідних кінцевих епоксидних груп. В результаті утворюються блок-кополімери з різним вмістом та довжиною блоків та бічних олігомерних замісників. Методами гель-проникної хроматографії визначали молекулярно-масові характеристики вихідних олігомерів та блок-кополімерів. Будову їх підтверджували методами газорідинної хроматографії, ІЧ- та ЯМР- спектроскопії.

Блок-кополімери розчиняються у воді та мало полярних органічних середовищах, утворюючи МПС різного розміру та морфології в залежності від довжини гребенів та блоків. Розмір МПС визначали методами статичного та динамічного світлорозсіювання. Дослідження ізотерм поверхневого натягу та солюбілізації розчинних та нерозчинних у воді барвників підтверджує здатність блок-кополімерів утворювати МПС, які можуть бути використані як носії для доставки лікарських сполук або як нанореактора для отримання функціоналізованих органічних та неорганічних нано- і мікрочастинок.

СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ОРГАНО-НЕОРГАНИЧЕСКИХ КОМПОЗИТОВ В ОТНОШЕНИИ ИОНОВ UO_2^{2+}, НАХОДЯЩИХСЯ В КОМБИНИРОВАННЫХ РАСТВОРАХ

Галуцкая И. Ю., Перлова Н. А., Панчина А. Л.

Одесский национальный университет имени И. И. Мечникова

iren_galutskaya@ukr.net

Извлечение соединений урана (VI) из многокомпонентных систем, в том числе природных и сточных вод, является актуальным в связи с необходимостью решения экологических проблем. Эффективным методом очистки сточных вод является сорбция.

Цель данной работы – изучение сорбционных свойств органо-неорганических композитов в отношении ионов UO_2^{2+}, находящихся в комбинированных растворах.

Сорбенты (образцы *КС-1, КС-2, КС-3*) были синтезированы в Институте общей и неорганической химии им. В. И. Вернадского НАН Украины путем модификации поверхности сильноосновной гелевой катионообменной смолы Dowex HCR-S (*КС*) гидрофосфатом циркония (*ГФЦ*). Образцом сравнения служил немодифицированный катионит (*КС-0*). Образцы *КС-1, КС-2, КС-3* отличаются кратностью обработки исходного катионита неорганическими реагентами (хлористым цирконилом и ортофосфатной кислотой), содержанием ГФЦ, мольным соотношением Zr:P, средним диаметром гранул и удельной площадью сорбента (табл. 1).

Табл. 1. Характеристика сорбентов

Образец	Кратность модифицирования полимерной матрицы	Содержание ГФЦ, *%*	Мольное соотношение Zr:P	Средний диаметр гранул, *мм*	$S_{уд.}$, *$м^2$ $г^{-1}$*
КС-0	-	0	-	0,53	294
КС-1	1	10	1:0.3	0,63	311
КС-2	1	50	1:0.43	0,88	261
КС-3	7	15	1:0.25	0,64	280

Сорбцию соединений урана (VI) проводили из комбинированного раствора, содержащего, ммоль/дм$^{-3}$: U(VI) 0.21; Fe(III) 4.5; HCl 20. С подобными растворами приходится сталкиваться в практике очистки разбавленных технологических растворов уранодобывающей промышленности. В исследуемых растворах уран (VI) находился преимущественно в виде уранил-иона.

Сорбцию UO_2^{2+} исследуемыми ионитами проводили в статических условиях при температуре 20±2°С в течении 1 – 72 часов при расходах сорбентов 2 и 10 г/дм^3. Содержание урана (VI) в растворах после сорбции определяли фотометрически в виде комплекса с арсеназо III. Об эффективности процесса судили по степени извлечения урана (S).

Проведенные исследования показали, что сорбция соединений урана (VI) из модельных растворов при расходе сорбентов 2 г/дм^3 протекает недостаточно эффективно – степень извлечения составляет 30–50 % (табл. 2), причем для этого необходимо значительное время (2-3 сут). Установлено, что для улучшения сорбционных и кинетических свойств исследуемых сорбентов по отношению к ионам UO_2^{2+}, находящихся в железосодержащих растворах необходимо увеличить расход сорбентов до 10 г/дм^3. При этом можно повысить степень извлечения урана до 94-99,5 % (табл.2) при уменьшении времени сорбции до 8 ч (в ряде случаев до 30 ч). При расходе сорбента 2 г/дм^3 наибольшая степень сорбции катионов уранила из железосодержащих растворов в начальный период протекания процесса (0,5-5 ч) найдена для сорбентов *КС-1* и *КС-0*, а после 12 ч – для сорбента *КС-3*, содержащего частицы ГФЦ размером порядка 100 нм и характеризующегося минимальным мольным соотношением Zr:P (табл. 1). Наименьшая скорость сорбции найдена для образца *КС-2*, содержащего частицы микронных размеров.

Табл. 2. Влияние времени сорбции (t) на степень сорбции (S) катионов UO_2^{2+} из комбинированных растворов

t, *ч*	S, *%*				t, *ч*	S, *%*			
	КС-0	*КС-1*	*КС-2*	*КС-3*		*КС-0*	*КС-1*	*КС-2*	*КС-3*
Расход сорбента, 2 г/дм^3					Расход сорбента, 10 г/дм^3				
0,5	12	17	5	8	1	85	84	20	15
1	14	18	6	10	2	90	91	28	30
2	16	20	8	16	3	91	92	36	45
3	17	21	9	20	4	92	92	47	60
5	18	22	10	21	5	93	92	54	70
12	25	28	17	30	6	94	92	64	78
18	28	31	22	38	7	95	93	70	81
24	30	33	26	44	8	95	94	94	81
48	30	35	33	50	24	95	97	95	94
72	30	39	37	50	30	95	99,5	95	96

При расходе сорбента 10 г/дм^3 в начальный период времени наблюдаются аналогичные закономерности, однако при приближении к времени установления сорбционного равновесия природа сорбента оказывает незначительное влияние на эффективность сорбции. В целом необходимо отметить, что для всех органо-неорганических композитов достигается более высокая избирательность при сорбции соединений урана (VI) из железосодержащих растворов по сравнению с образцом сравнения *КС-0*.

РОЗКЛАДАННЯ ПЕРОКСИДУ БЕНЗОЇЛУ НА ПОВЕРХНІ АКТИВОВАНОГО ВУГІЛЛЯ

Галярник Д. М., Дем'яненко Є. М., Бакалінська О. М., Гребенюк А. Г., Куць В. С., Картель М. Т.

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

daryna288@rambler.ru

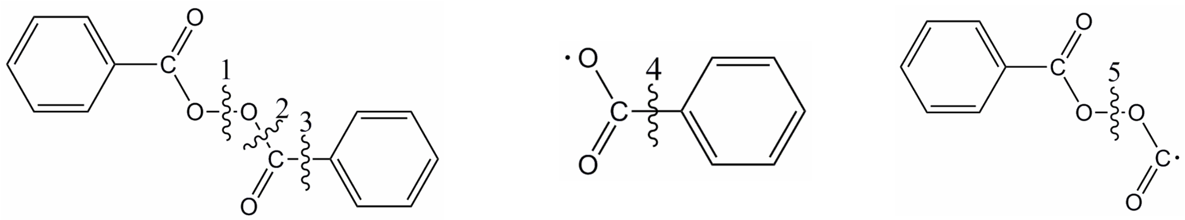
Вуглецеві матеріали (ВМ) широко використовуються в гетерогенному каталізі. Крім цього, нанопористі ВМ здатні впливати на різноманітні біологічно важливі процеси, тобто вони виявляють ензимоподібні властивості. Розкладання пероксиду бензоїлу (ПБ) на поверхні ВМ можна розглядати як модель для вивчення ензимоподібних властивостей останніх. Метою даної роботи є експериментальне дослідження процесу розкладання ПБ зразками ВМ і їх модифікованими формами та порівняння з результатами квантовохімічного моделювання гомолітичної деструкції молекули ПБ, взаємодії радикала пероксидбензоїлу з модельними графітоподібними площинами.

В роботі використали природне активоване вугілля (АВ) КАУ та його модифіковані форми (окиснене – КАУо і азотовмісне - N-КАУ) та ензим каталаза. Досліджені зразки охарактеризовано визначенням: площі питомої поверхні ($S_{пит}$) та середнього радіуса пор ($r_{пор}$) - методом низькотемпературної адсорбції-десорбції азоту; об'єму сорбційних пор (Vs) - ексикаторним методом за бензолом, елементного складу - методами Прегля та Дюма. Функціональні групи на поверхні зразків визначали їх титруванням за Бьомом. Волюмометричний метод використовували для визначення каталітичної активності ВМ. Для аналізу, кількісної оцінки та порівняння каталітичної активності досліджуваних об'єктів, були розраховані константи Міхаеліса (K_M, ммоль) з кінетичних даних.

Методом PCM/B3LYP-D3/6-31G(d,p) проведено оптимізацію структури та розраховані енергетичні параметри молекули ПБ і можливих продуктів її розпаду. Середовище розчинників моделювалось в наближенні континуальної моделі. Механізм впливу електронної будови ВМ та його модифікованих форм на розкладання ПБ проводили квантово-хімічними розрахунками енергетичних параметрів взаємодії радикалів бензоїлпероксиду із графітоподібною площиною модельних нанокластерів у програмі US GAMESS методом теорії функціоналу густини з обмінно-кореляційним функціоналом B3LYP із залученням дисперсійної поправки та базисним набором 6-31G(d,p). Вільну енергію фізичної адсорбції ($\Delta G_{фс}$) розраховували як різницю повної енергії фізично-адсорбованих комплексів і суми повних енергій окремо взятих радикалів бензоїлпероксиду та графітоподібних нанокластерів. Знайдені енергетичні мінімуми і перехідні стани перевіряли згідно з теорією Маррела–Лейдлера розрахунком матриці Гессе, що дозволяє встановити термодинамічні (вільні енергії фізичної ($\Delta G_{фс}$) та хімічної ($\Delta G_{хс}$) сорбції) і кінетичні (вільна енергія активації Гіббса ($\Delta G_{акт}$)) характеристики реакції при 298 К.

Аналіз експериментально визначених величин K_M дозволяє розташувати досліджені каталізатори за здатністю розкладати ПБ у послідовності: N-КАУ > каталаза > КАУ > КАУо. Встановлено, що введення в вуглецеву матрицю Нітрогену збільшує, а модифікування Оксигеном - знижує каталітичну активність ВМ. Каталазна активність N-КАУ у неводному середовищі на порядок перевищує активність нативної каталази. Визначено, що каталітична здатність досліджених ВМ корелює не з їх структурно-сорбційними параметрами ($r_{пор}$, $S_{пит}$, Vs), а із наявністю в структурі ВМ гетероатомів (O, N).

Було проведено моделювання розкладання ПБ. Оптимізовано структуру та розраховані енергетичні параметри молекули ПБ і всіх можливих продуктів розпаду. Показано, що найлегше розривається зв'язок (1 O—O), внаслідок чого утворюються два радикала PhCOO$^\bullet$. Значно міцнішим є зв'язок (3 C—C). Найміцніший виявився зв'язок (2 O—C, рис. 1 *а*). Радикал PhCOOOCO$^\bullet$ (рис. 1 *в*) локалізувати не вдалось - він розпадається на радикал PhCOO$^\bullet$ та молекулу CO_2. Таким чином, наймовірніше при розпаді ПБ утворюються три продукти (молекула CO_2 та вільні радикали PhCOO$^\bullet$ і Ph$^\bullet$), які можуть приймати участь у взаємодії з поверхнею ВМ. Результати розрахунків підтверджуються експериментальними ТПД МС спектрами, в яких наявні компоненти розкладання ПБ з масовими числами 122, 105, 77, 44 а.о.м. Відсутність на ТПД масспектрі піку з масовим числом 165 пояснюється теоретично передбаченою термодинамічною нестійкістю відповідного радикала.



а *б* *в*

Рис. 1. Можливі розриви ковалентних зв'язків бензоїлпероксиду (*а*), та продуктів його розпаду (*б, в*) за гомолітичним механізмом

Взаємодію ПБ із зразками ВМ змодельовано вуглецевими нанокластерами складу: $C_{16}H_{10}$ (КАУ) та подібних до нього - $C_{14}N_2H_{10}$ (N-КАУ) і $C_{14}O_2H_8$ (КАУо), в яких атоми вуглецю заміщені атомами азоту або кисню. Встановлено, що взаємодія графітоподібної площини ВМ з радикалом PhCOO$^\bullet$ відбувається у два етапи: утворення фізично-адсорбованого комплексу, та формування хімічного зв'язку між реагентами після подолання енергетичного бар'єру перехідного стану. Результати розрахунків показали, що найлегше (кінетично і термодинамічно) вільний радикал пероксидбензоїлу взаємодіє з азотвмісною АВ–N графітоподібною площиною, ніж з вихідним АВ та функціоналізованим гетероатомами кисню АВ-О вуглецевими нанокластерами, оскільки для цього необхідна найнижча енергія активації. Встановлено, що і термодинамічні ($\Delta G_{фс}$, $\Delta G_{хс}$), і кінетичні ($\Delta G_{акт}$) характеристики взаємодії радикала бензоїоксиду з вуглецевими кластерами АВ–N, АВ та АВ–О в полярних розчинах визначаються їх електрон-донорною здатністю (потенціалом іонізації).

СОВМЕСТНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРЕДЕЛЬНЫХ МОЛЯРНЫХ ПРОВОДИМОСТЕЙ И КОНСТАНТ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ КАТИОНОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ В НЕВОДНЫХ РАСТВОРАХ С НЕЙТРАЛЬНЫМИ ЛИГАДАМИ

Головизнина Е. В., *Калугин О. Н.*

Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина

kate.goloviznina@gmail.com

Кондуктометрия является одним из наиболее универсальных методов исследования равновесий в водных, неводных и смешанных растворителях. Простой и надежный эксперимент позволяет рассчитывать константы данных процессов и предельные молярные проводимости электролитов. В то же время, получение значений предельных молярных проводимостей отдельного сорта ионов является затруднительным и трудоемким [1], оставаясь актуальной задачей современной физической химии.

В работе впервые предложен метод совместного определения предельных молярных проводимостей и констант комплексообразования катионов щелочных металлов в неводных растворах с нейтральными лигандами, основанный на оригинальной математической обработке соответствующих кондуктометрических данных.

В основе данного метода лежит применение метода нелинейной многомерной оптимизации и расширенного уравнения Ли-Уитона для симметричных, несимметричных и смешанных электролитов к экспериментальным данным по электропроводности растворов солей щелочных металлов, содержащих также нейтральные лиганды, образующие комплексы с катионом. Метод включает две последовательные стадии. Первая – обработка кондуктометрических данных растворов солей щелочных металлов в неводных растворителях (без лиганда) для получения предельной молярной проводимости электролита (Λ°), констант ионной ассоциации электролита (K_a) в соответствии с равновесием (1)

$$\mathrm{Kt^+ + L = KtL^+},\ K_a \tag{1}$$

и параметра наибольшего сближения ионов (R). Вторая стадия – обработка кондуктометрических данных растворов солей щелочных металлов с нейтральными лигандами в неводных растворителях с учетом параметров, полученных на первой стадии, с целью получения предельной молярной проводимости катиона металла $\lambda^\circ\left(\mathrm{Kt^+}\right)$ и константы комплексообразования (K_f) согласно равновесию (2)

$$\mathrm{Kt^+ + L = KtL^+},\ K_f. \tag{2}$$

Данный метод позволяет учесть, при необходимости, также образование ионного ассоциата с участием комплексного катиона

$$\mathrm{\left[KtL\right]^+ + An^- = \left[KtL\right]An},\ K_{a2}. \tag{3}$$

Предложенный метод был успешно апробирован на примере экспериментальных кондуктометрических данных для растворов перхлоратов щелочных металлов с краун-эфирами и криптандами в ряде неводных растворителей. В качестве примера в таблице 1 приведены результаты определения предельных молярных проводимостей и констант комплексообразования катионов щелочных металлов с криптандами [221] и [222] в растворах $LiClO_4$, $NaClO_4$ и $KClO_4$ в ацетонитриле при температуре 25 °C, полученные с использованием разработанного метода по экспериментальным данным [2,3].

Табл. 1. Предельные молярные проводимости и константы комплексообразования катионов щелочных металлов с криптандами [221] и [222] в растворах их перхлоратов в ацетонитриле при температуре 25 °C, полученные с использованием разработанного метода по экспериментальным данным [2,3]

Система	$\lambda^{\circ}\left(\mathrm{Kt}^{+}\right)$, См·см^2/моль	$\lg K_f$
$LiClO_4$ – [221]	69.7	3.38
$LiClO_4$ – [222]	69.5	8.24
$NaClO_4$ – [221]	76.7	12.2
$NaClO_4$ –[222]	76.8	8.54
$KClO_4$ – [221]	84.2	8.17
$KClO_4$ – [222]	84.0	12.0

Анализ таблицы 1 показывает, что рассчитанные нами значения предельных молярных проводимостей катионов щелочных металлов в ацетонитриле достаточно хорошо согласуются с литературными данными [3], полученными с использованием дополнительного эксперимента по числам переноса. Таким образом, предложенный нами метод позволяет в дополнение к константам комплексообразования исключительно из кондуктометрических данных без применения дополнительного эксперимента по числам переноса определять предельные молярные проводимости катионов щелочных металлов в неводных растворителях.

[1] Mauro V., D’Aprano A., Croce F. and Salomon M. Direct determination of transference numbers of $LiClO_4$ solutions in propylene carbonate and acetonitrile. J. Power Sources, 2005, Vol. 141(1) , p. 167–170.
[2] D’Aprano A., Salomon M. and Mauro V. Solvent Effects on Complexation of Crown Ethers with $LiClO_4$, $NaClO_4$ and $KClO_4$ in Methanol and Acetonitrile. J. Solution Chem., 1995, Vol. 24(7), p. 685–702.
[3] D’Aprano A., Salomon M., Sesta B. and Mauro V. Complexation of Li^+, Na^+ and K^+ Ions by [222], [222D], [221], [221D] Cryptands in Acetonitrile at 25 °C: Conductometric Determination of the True Thermodynamic Formation Constants, 1999, Vol. 35, p. 451–465.

КІНЕТИКА КАТОДНОГО ПРОЦЕСУ ПРИ ЕЛЕКТРОХІМІЧНОМУ ВИЛУЧЕННІ ЦИРКОНІЮ З ОКСИДНО-ХЛОРИДНИХ РОЗПЛАВІВ

Грицай Л. В., *Омельчук А. О.*

Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського,
Національна академія наук України,

grytsayl@i.ua

Цирконій та сплави на його основі завдяки своїм унікальним фізико-хімічним властивостям є основою багатьох функціональних матеріалів, що знайшли та знаходять використання в найрізноманітніших галузях сучасної науки та техніки.

На жаль, станом на сьогоднішній день, Україна в основному продає за кордон природну цирконієву сировину, власного виробництва цирконію, чи сполук та сплавів на його основі Україна не має, не зважаючи на високу рентабельність переробки природної сировини.

В даному повідомленні представлені результати досліджень кінетики електродних процесів при електрохімічному вилученні цирконію з його діоксиду відповідно до FFC Cambridge процесу.

Однією з необхідних умов реалізації даного процесу є наявність підходящої розплавленої електролітної композиції, що містить достатню кількість розчиненого оксиду кальцію або лужного металу для забезпечення відновлення оксиду тугоплавкого металу та розряду аніонів кисню на аноді. З огляду на це досліджена розчинність оксиду кальцію в хлоридних розплавах різного катіонного складу на основі $CaCl_2$. Встановлено, що найвищий рівноважний вміст оксиду кальцію (до 29,1 мол.% при 1023 К) досягається в системі CaO-$CaCl_2$-$LiCl$, найменший (6,18 мол.%) в розплаві CaO-$CaCl_2$-KCl.

На відміну від відомого FFC Cambridge процесу відновлення ZrO_2 запропоновано здійснювати на рідкому галієвому катоді.

При катодній поляризації на рідкому галієвому катоді з хлоридно-оксидного розплаву виділяється кальцій, який розчинюється у галії, утворюючи з ним інтерметалідні сполуки $4Ga^0 + Ca^0 = CaGa_4$ ($\Delta G = -5{,}393$ кДж/моль). Електрохімічне відновлення оксиду цирконію відбувається за участю інтерметалідів кальцію. Кисень у кількості, еквівалентній відновленому на катоді цирконію, переходить в розплавлену хлоридно-оксидну суміш та розряджається на аноді. Продуктами електрохімічного відновлення є цирконій та кисень. Компоненти оксидно-хлоридного розплаву не витрачаються на відновлення діоксиду цирконію.

Визначено вплив умов електролізу на ступінь відновлення діоксиду цирконію. При витримці ZrO_2 у галій-кальцієвому сплаві після відключення струму протягом 2 годин вміст кальцію зменшується від 8 до 4,5% мас.

За результатами вольтамперометричних досліджень відновлення кальцію з досліджених розплавів як на молібденовому, так і на галієвому електроді, відбувається необоротно, але в останньому випадку супроводжується значною деполяризацією внаслідок утворення інтерметалідних сполук кальцію та галію.

Виконані нами дослідження показали, що деполяризація розряду іонів кальцію на галієвому електроді в розплаві, що містить NaCl по відношенню до молібденового за одних і тих же умов складає 380 мВ. Відмічено, що існує певна кореляція між деполяризацією розряду іонів кальцію та кислотною силою оксидно-хлоридного розплаву. Вона тим більша, чим більша кислотна сила розплаву.

Деполяризація розряду йонів кальцію в розплаві, що містить LiCl на галієвому катоді порівняно з молібденовим складає 600мВ, а в розплаві на основі KCl – 300мВ (рис.).

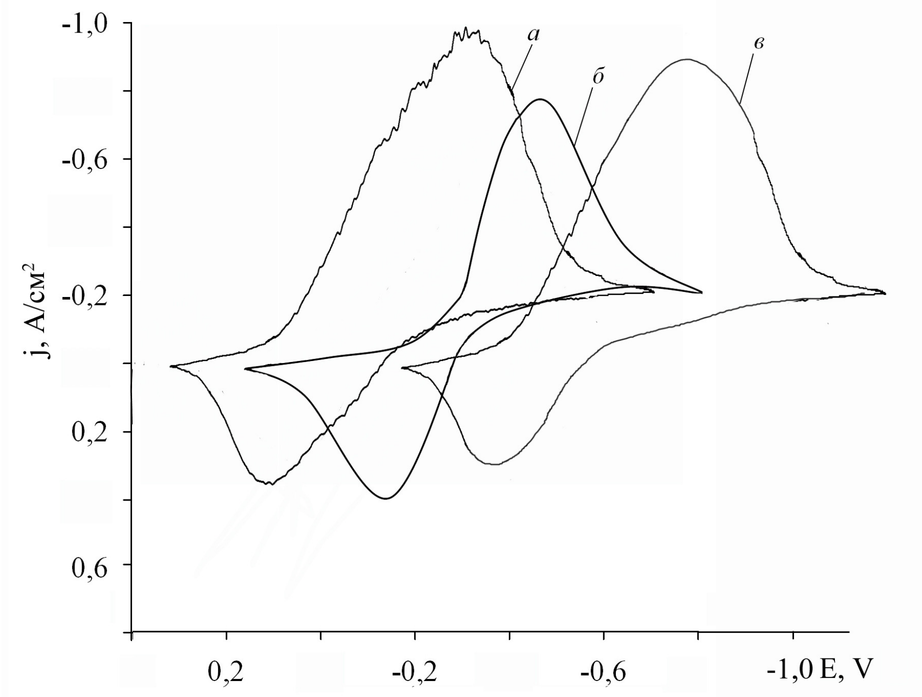


Рис. Вольтамперограми галієвого катоду в розплавах: *а*) CaO(5,0) – {$CaCl_2$ – NaCl}$_{евт.}$(95,0), *б*) CaO(5,0)–{$CaCl_2$–KCl}$_{евт.}$(95,0) та *в*) CaO(5,0)–{$CaCl_2$–LiCl}$_{евт.}$(95,0) при 923 К. ν = 100 мВ/с

Розплав, що містить йони літію дозволяє мінімізувати питомі витрати електроенергії, але ступінь вилучення цирконію з даного розплаву нижчий порівняно з розплавом, що містить йон натрію або калію.

Цирконій виділяється на катоді у дрібнодисперсному стані. Завдяки більшій питомій вазі, ніж у галію, він не накопичується на поверхні рідкого катоду, не блокує його поверхню та не стає на заваді відновленню вихідного діоксиду. Занурення відновленого цирконію у галій забезпечує його захист від взаємодії з розплавленим електролітом.

Методом сорбції-десорбції азоту (БЕТ) виконана оцінка площі питомої поверхні отриманих електролізом зразків цирконієвого порошку.

Відмічено, що середній радіус часток отриманого цирконієвого порошку, питомий об’єм мікропор та його питома поверхня зменшуються зі збільшенням густини струму.

КОРОЗІЙНА ТРИВКІСТЬ АМОРФНИХ СПЛАВІВ НА ОСНОВІ Fe ЛЕГОВАНИХ РЗЕ

Даниляк М.–О.М.[1], *Бойчишин Л. М.*[1], *Пандяк Н. Л.*[2]

[1]Львівський національний університет імені Івана Франка
[2] Національний лісотехнічний університет України

danuliak-olena@ukr.net

Аморфні метали та сплави – це один із видів нових конструкційних матеріалів, які не мають кристалічної будови, тобто не містять комірок, дефектів між кристалами тощо [1]. Завдяки особливостям структури аморфних металевих сплавів (АМС), які зумовлюють низку цінних властивостей, вони проявляють аномально високу корозійну стійкість в агресивних середовищах порівняно з однаковими за хімічним складом кристалічними матеріалами [2].

Останніми роками АМС на основі Fe щораз ширше застосовують в авіакосмічній техніці, електронній та електротехнічній промисловості як магнітом'які матеріали у високочутливих датчиках, корозійностійкі конструкційні матеріали, каталізатори, що зумовлено їхнім структурним станом і можливістю комбінації елементного складу [3].

Корозія звичайних кристалічних металевих матеріалів починається на тих ділянках поверхні, де з'являється хімічна неоднорідність [4]. Крім металевих компонентів, важливу роль у підвищенні антикорозійних властивостей відіграє також тип і кількість металоїду – аморфізатора. Вплив аморфізатора на реакційну здатність АМС можна пояснити зміною електронної будови сплаву та активності його поверхні [5].

З урахуванням того, що різнорозмірні атоми металів у композиції теж сприяють стабілізації аморфного стану і водночас суттєво підвищують їхні магнітні, антикорозійні та каталітичні властивості, аморфні сплави на основі перехідних металів легують рідкісноземельними елементами (РЗЕ) [6].

В даній роботі проведено дослідження корозійної тривкості АМС $Fe_{84-x}Nb_2B_{14}РЗЕ_x$, що містять ніобій, який стабілізує аморфну матрицю, аморфізатор B і легувальні РЗЕ − Y, Gd, Tb, Dy, якими заміщалось 2 ат. % Fe вихідного сплаву $Fe_{84}Nb_2B_{14}$.

Електрохімічними методами досліджено вплив легування РЗЕ на корозійну тривкість АМС-електродів у 0,05 М розчині натрій хлориду. Методом циклічної вольтамперометрії в межах ±50 мВ, для того щоб не порушити ПЕШ Штерна [7], визначено потенціали ($E_{кор.}$) та струми ($i_{кор.}$) корозії, а також коефіцієнти рівняння Тафеля (b_c, b_a). Як видно із результатів наведених в табл. 1 часткова заміна Fe на 2 ат. % Y, Gd або Tb приводить до зсуву потенціалу корозії АМС-електродів на 0,1 В в анодний бік, а швидкість окиснення, яка відповідає коефіцієнту рівняння Тафеля *b* є найвищою для АМС $Fe_{82}Nb_2B_{14}Y_2$ і становить 10 мВ.

Табл. 1 Електрохімічні параметри окиснення АМС в 0,3 % розчині NaCl

Склад АМС	$i_{кор.}$, $А/см^2$	$E_{кор.}$, В	b_c, В	b_a, В	R_p, $Ом/см^2$	R_s, Ом	R_{ct}, Ом
$Fe_{84}Nb_2B_{14}$	$2{,}5\cdot10^{-6}$	-0,68	0,006	0,005	$2{,}3\cdot10^{2}$	45,16	480,8
$Fe_{82}Nb_2B_{14}Y_2$	$1{,}4\cdot10^{-6}$	-0,58	0,010	0,010	$7{,}7\cdot10^{2}$	48,60	676,2
$Fe_{82}Nb_2B_{14}Gd_2$	$3{,}2\cdot10^{-7}$	-0,57	0,006	0,005	$1{,}9\cdot10^{3}$	48,74	1454,0
$Fe_{82}Nb_2B_{14}Tb_2$	$1{,}4\cdot10^{-7}$	-0,58	0,004	0,005	$3{,}6\cdot10^{3}$	76,56	1515,0
$Fe_{82}Nb_2B_{14}Dy_2$	$1{,}1\cdot10^{-6}$	-0,62	0,009	0,008	$8{,}5\cdot10^{2}$	30,51	452,6

Легування АМС-елетродів 2 ат. % Gd або Tb спричиняє зменшення струмів корозії в ~ 10 разів у порівнянні з іншими досліджуваними сплавами, при цьому на порядок зростає опір поляризації (R_p) і становить $1{,}9\cdot10^3$ та $3{,}6\cdot10^3$ $Ом/см^2$, відповідно. Стійкість АМС-електродів до корозії вивчали методом електрохімічної імпедансної спектроскопії (ЕІС). Опір на межі розчин-електрод (R_s) та опір перенесення заряду через межу поділу фаз (R_{ct}) визначені із кривих Найквіста наведено в табл. 1. Ці значення також вказують на те, що опір перенесення заряду через межу поділу фаз АМС-електрод / 0,3 % розчин NaCl у зразках легованих Gd та Tb є найвищим і зростає до 1,5 кОм. Ймовірно, мікролегування РЗЕ зумовлює формування поверхневих захисних оксидних шарів, стійких до високих частот, які виникають при дослідженні методом ЕІС. Присутність поверхневих багатокомпонентних плівок з участю РЗЕ сприяє підвищенню корозійної тривкості необхідної для практичного застосування.

[1] McHenry E. Michael. Amorphous and nanocrystalline materials for applications as soft magnets / Michael E. McHenry, Matthew A. Willard, David E. Laughlin // Progress in Materials Science. – 1999. – Vol. 44. – P. 291–433.
[2] Герцик О. Вплив Ітрію на корозійну стійкість аморфного металевого сплаву Al–Gd–Ni / О. Герцик, М. Ковбуз, Л. Бойчишин, Т. Переверзєва // Вісник Львів. університету. Сер.хім. – 2011. – Вип. 52. – С. 311–316.
[3] Шпак А.П., Маслов В.В., Носенко В.К. Ресурсозберігаючі технології виробництва нанокристалічних прецизійних магнітних матеріалів як складова інноваційного розвитку енергетичної та електротехнічної галузей промисловості України // Наука та інновації. - 2005. - № 1. - С. 92−111.
[4] Gostin P.F., Gebert A., Shultz L. Comparison of the corrosion of bulk amorphous steel with conventional steel // Cor. Sci. - 2010. - Vol. 52. - P. 273–281.
[5] Flis-Kabulska I., Zakroczymski T. Flis J. Accelerated entry of hydrogen into iron from NaOH solutions at low cathodic and low anodic polarisations // Electrochimica Acta. – 2007. – Vol. 52. – P. 2966–2977.
[6] Rosalbino F. Fe-Mo-R (R – rare earth metal) crystalline alloys as a cathode material for hydrogen evolution reaction in alkaline solution / F. Rosalbino, D. Maccio, A. Saccone, E. Angelini, S. Delfino // Internaional journal o f hydrogen energy. – 2011. – Vol. 3 6. – P. 1965–1973.
[7] Герцик О. Електрохімічна оцінка реакційної здатності поверхневих шарів аморфних сплавів $Fe_{84-x}Nb_2B_{14}РЗЕ_x$ / О. Герцик, Л. Бойчишин, М. Ковбуз, Б. Котур // Вісник Львів. Університету. Серія хім. – 2013. – Вип. 54 Ч. 2. С. 383–388.

КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА И АНАЛЬГЕТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ 3-АЛКИЛОКСИ-1,4-БЕНЗДИАЗЕПИН-2-ОНОВ

Дидух А. И.[1], *Халимова Е. И.*[2], *Семенишина Е. А.*[1]

[1] Одесский национальный политехнический университет
[2] Физико-химический институт им. А.В. Богатского НАН Украины

annufka94@gmail.com; medchem_department@ukr.net

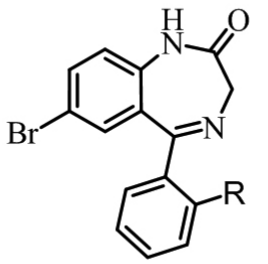
Кислотно-основные свойства лекарств регулируют их растворимость в воде, липофильность, дипольный момент и другие физико-химические параметры. Регулирование физико-химических свойств во многом определяет способность лекарственных веществ преодолевать различные физиологические барьеры организма человека и взаимодействовать с биологическими мишенями (ферментами, рецепторами и др.).

В Физико-химическом институте им. А.В. Богатского НАН Украины на протяжении многих лет ведутся исследования в области QSAR среди производных 1,4-бенздиазепин-2-онов. В плане этих исследований в работе [1] было показано, что кислотно-основные свойства (pK_a) производных 1,4-бенздиазепин-2-онов (основность атома азота N4 и кислотность амидного фрагмента производных 1,4-бенздиазепин-2-онов **I** коррелируют с электронными свойствами заместителей в седьмом положении (константа Гаммета $\sigma_м$ и $\sigma_п$), а также с фармакологической активностью этих соединений.

В продолжении этих исследований нами был синтезирован ряд 3-алкилокси-1,4-бенздиазепин-2-онов **II**, среди которых обнаружены вещества, обладающие высокой анальгетической активностью (табл.), например, соединение **5**, активность которого ($ЕД_{50}$ = 0,31±0,09) значительно выше, чем у широко применяемых препаратов индометацин и диклофенак-натрий. Изучение анальгетической активности проводили на модели периферической боли, в основе которой лежит химическое болевое раздражение, вызванное внутрибрюшинным введением уксусной кислоты, что приводит к возникновению невольных сокращений брюшных мышц живота. Анальгетическую активность оценивали по способности соединений уменьшать количество корчей в опытной группе животных по сравнению с контролем [2, 3].

Для изучения связи между химическим строением соединений **II** и их основностью измерены pK_a для атома азота N4 спектрофотометрическим методом (табл.). В результате проведенных исследований было установлено, что введение алкилокси заместителя в третье положение (ряд **II**) снижает основность на 2,16 единицы pK_a (соединения **2** и **4**, табл.).

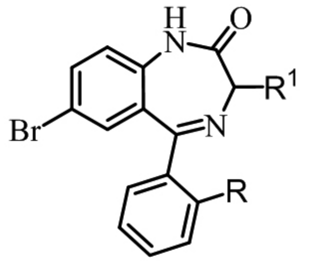
Длина алкильного радикала в заместителе в третьем положении практически не влияет на величину pK_a (соединения **4** и **5**, табл.). Введение атома хлора в *орто*-положение 5-фенильного кольца снижает основность на 1,11 и 0,91 единиц pK_a (соединения **1** и **2**, **3** и **5** соответственно, табл.).



1 R = H

2 R = Cl

I



3 R = H, R^1 = OEt

4 R = Cl, R^1 = OMe

5 R = Cl, R^1 = OEt

II

Рис. Химические формулы соединений **1** – **5**

Табл. Основность и анальгетическая активность соединений **I**, **II**

№ соединений	Ряд	R	R^1	$pK_a(\pm 0{,}05)$	$ЕД_{50}$, мг/кг
1	**I**	H	H	3,53*	-
2	**I**	Cl	H	2,42*	**-**
3	**II**	H	O-Et	1,13	0,57 ± 0,15
4	**II**	Cl	O-Me	0,26	1,69 ± 0,42
5	**II**	Cl	O-Et	0,22	0,31 ± 0,09
Индометацин		-	-	-	1,50 ± 0,26
Диклофенак-натрий		-	-	-	10,00 ± 1,80

* pK_a соединений измерены ранее [1].

Интересно отметить, что у соединений ряда **I** отсутствует анальгетическая активность. Однако, при введении 3-алкилокси радикала в третье положение (ряд **II**) она возникает. Возможно, что снижение pK_a для соединений ряда **II** вносит определенный вклад (наряду с другими факторами, например, липофильность) в изменение спектра фармакологического действия.

[1] А.В. Богатский, С.А. Андронати, С.П. Смульский и др. Вопросы прогнозирования фармакологической активности транквилизаторов производных 1,4-диазепин-2-онов. Сб. Успехи квантовой химии и квантовой биологии. (труды международной конференции часть II), Издательство Наукова Думка Киев, 1980, стр.33.
[2] V.I. Pavlovsky, O.V. Tsymbalyuk, V.S. Martynyuk, T.A. Kabanova, E.A. Semenishyna, E.I. Khalimova, S.A. Andronati Analgesic Effects of 3-Substituted Derivatives of 1,4-Benzodiazepines and their Possible Mechanisms // Neurophysiology. 2013. - V. 45, N 5/6 P. 427-432.
[3] В.И. Павловский, Т.А. Кабанова, Е.И. Халимова, С.А. Андронати Анальгетические и противовоспалительные свойства новых 3-алкокси-1,2-дигидро-3H-1,4-бенздиазепин-2-онов / Вісн. Одеськ. нац. ун-ту. Сер. хімія. - 2013. - Т. 18, № 3 (47). - С. 28 - 37.

ФИЗИКО- ХИМИЧСКИЕ И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЦЕОЛИТОВ ZSM-5 МОДИФИЦИРОВАННЫХ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫМИ МЕТАЛЛАМИ В РЕАКЦИИ ДИСПРОПОРЦИОНИРОВАНИЯ И ЭТИЛИРОВАНИЯ ЭТИЛБЕНЗОЛА.

Эминова С. Ф., Сафаров В. М., Гахраманов. Т. О.

Бакинский Государственный Университет
Az-1148,Ул. З.Халилова, г Баку, Азербайджан

taleh_bdu@mail.ru

Высококремнеземные цеолиты типа ZSM-5 широко используются как перспективные катализаторы для получения паразамещенных алкилароматических углеводородов в процессах изомеризации, алкилирования и диспропорционирования ароматических углеводородов[1,2]

Каталитическая активность и селективность цеолитов типа ZSM-5 в реакции превращения алкилароматических углеводородов тесно связаны с распределением по силе кислотных центров расположенных внутри каналов структуры и на внешней поверхности кристаллов. Для стабилизации структуры и направленного регулирования молекулярно-ситовых и кислотных свойств с целью повышения параселективности цеолитных катализаторов широко применяется химическое модифицирование [3]. Целью представлен-ной работы является изучение влияния модифицирования HZSM-5 редкоземельными металлами (РЗМ) на его физико-химические и каталитические свойства в реакции диспропорционирования и этилирования этилбензола.

Для исследования использовали высококремнеземный цеолит типа ультрасила с мольным отношением SiO_2/Al_2O_3=61, который путем ионного обмена переводили в NH_4- форму. Н-форму цеолита получали термическим разложением NH_4-формы при 500°С в течение 4 ч. Катализаторы, модифицированные 1.0-10.0 мас % РЗМ, получали пропиткой Н-форм цеолита раствором нитратов РЗМ при 80°С в течение 6 ч. Образцы сушили в сушильном шкафу при 110°С и прокаливали 4 ч. в муфельной печи при 550°С. Для исследования катализаторов применяли химический и адсорбционный методы анализа. Кислотные свойства модифицированных цеолитов изучали методом термодесорбции аммиака [4]. Опыты проводили на установке проточного типа со стационарным слоем катализатора объемом 4 $см^3$ в реакторе идеального вытеснения при атмосферном давлении в присутствии водорода в интервале температур 300-400 °С, объемной скорости подачи сырья $1ч^{-1}$. при мольном отношении C_7H_8 :C_2H_5OH :H_2, равном 2:1:2.

Показано, что введение РЗМ в количестве 1,0-10 мас.% в состав HZSM-5 приводит к существенному изменению каталитических и физико-химических свойства катализаторов: снижается их активность в реакциях алкилирования и диспропорционирования этилбензола и возрастает селективность образова-ния *n*-диэтилбензола (ДЭБ)

Установлено, что природа РЗМ влияет на параселективность цеолита. В интервале концентраций 1,0-10,0 мас.% РЗМ наиболее высокую параселективность проявляют Cd и La-HZSM-5. На Cd и La-HZSM-5 селективность по *n*-ДЭБ составляет 79-81%.

Экспериментальные данные подтверждают, что модифицирование сопровождается химическим взаимодействием модификатора с цеолитом, что приводит к воздействию модификатора на доступность каналов структуры цеолитных катализаторов. Это подтверждается уменьшением сорбционной ёмкости образцов с увеличением содержания в их составе лантана. Увеличение концентрации лантана в H-ZSM-5 до 10,0 мас % приводит к снижению адсорбционной ёмкости цеолита по отношению к н-гептану с 0,164 до 0,068 г/см^3.

Введение лантана в количестве 1,0 мас.% в состав HZSM-5 снижает концентрацию кислотных центров в 1,7 раза. При повышении содержания лантана в цеолите до 5,0 мас% происходит резкое снижение кислотности катали-затора: уменьшение концентрации кислотных центров более чем в 4,5 раза и смещение низкотемпературного и высокотемпературного пиков десорбции аммиака соответственно до 175 и 280°С. Увеличение содержания лантана в цеолите до 10,0 мас% сопровождается дальнейшим уменьшением силы и концентрации кислотных центров. Причем наиболее резкому снижению подвергаются сильные кислотные центры. Концентрация сильных кислотных центров на цеолите 10% La-HZSM-5 минимальна и составляет всего 26 мкмоль·г$^{-1}$.

Таким образом, в результате химического модифицирования H-ZSM-5 РЗМ происходит существенное уменьшение концентрации сильных кислотных центров и адсорбционной ёмкости цеолитов, что и обусловливает повы-шение селективности катализатора по п-ДЭБ.

[1] Мамедов С.Э., Ахмедов Э.М., Керимли Ф.Ш., Махмудова Н.И Влияние содержания фосфора на физико-химические и каталитические свойства Н-пентасила в реакции изомеризации м-ксилола и метилирования толуола // Журнал прикладной химии, 2006, Т.79, №10, с. 1741-1743.
[2] Angelescu E., Constantinescu F., Gargel R., C. Investigation of phosphorus location on P-ZSM-5 zeolites related to their shape selektivity// Prog.Catal. 1996, v.5, №1, p.25-30
[3] Nai Y. Personal prespektive of the development of para selective ZSM-5 catalysts // Ind Ing.Chem. Res. 2001. v. 40. p. 4157-4161
[4] ЮщенкоВ.В. Расчет спектров кислотности катализаторов по данным термопрограммированной десорбции аммиака // Журнал физической хи-мии,1997, Т.71, №4,с 628-632.

ОКИСНЮВАЛЬНА ПОЛІКОНДЕНСАЦІЯ АНІЛІНУ У ВОДНИХ РОЗЧИНАХ ПОЛІВІНІЛОВОГО СПИРТУ ТА ПОЛІМЕТАКРИЛОВОЇ КИСЛОТИ

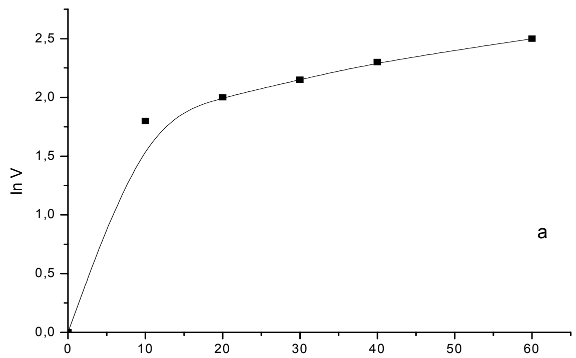
Заставська Г. М.

Львівський національний університет імені Івана Франка

gzastavska@gmail.com

Електропровідні полімер – полімерні матеріали ЕППМ володіють комплексом цінних властивостей, тому їхньому одержанню та вивченню фізико-хімічних властивостей приділяється значна увага. Особливу роль при одержанні цих полімерів грає сумісність обох типів макромолекул і можливість кожного з компонентів проявляти свої кращі якості. Такі ППМ можна отримувати проводячи окиснювальну полімеризацію похідних аніліну за наявності водорозчинних полімерів. Дослідники значну увагу приділяють вивченню композитів на основі (ПВС) та поліметилметакрилату (ПММА) протягом багатьох років. Композити з діелектричними матрицями перспективні для використання у якості мембран для розділення газів головна роль відводиться сама електропровідним властивостям одержаних композитів. Електропровідні полімер-полімерні композити на основі ПВС володіють унікальними плівкоутворюючими властивостями, що дає змогу повністю дослідити структуру і фізико-хімічні властивості утвореної плівки.

В цій роботі досліджено особливості одержання електропровідних полімер-полімерних композитів на основі полівінілового спирту (ПВС) та поліметакрилової кислоти (ПМАК). Ці композити містять полімерні поліаміноарени, які здатні змінювати забарвлення і відповідно спектральні характеристики під дією електричного поля або температури та мають добрі плівкоутворюючі властивості та хороші фізико-хімічні властивості. Важливою стадією процесу одержання ППМ є підготовка розчинів водорозчинних полімерів, які застосовують при окиснювальній поліконденсації. Так першою стадією розчинення ПВС і ПМАК є процес набрякання полімерної матриці. Кінетика набрякання полімерних матриць у буферних розчинах наведена на рис.1.



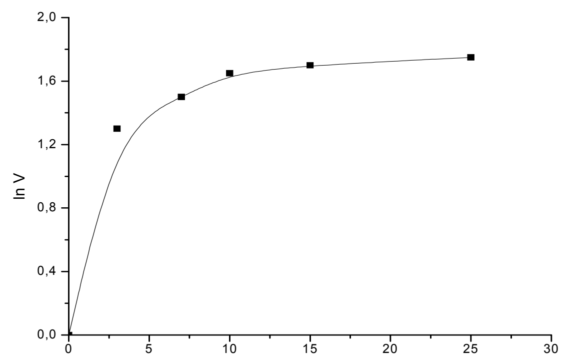


Рис. 1. Кінетика набрякання поліметакрилової кислоти (а), полівінілового спирту (б). при pH = 6,78.

Вивчення кінетики процесу набрякання підтверджує наш висновок. Так перша стадія набрякання триває від 25 до 45 хв. Надалі при інтенсивному перемішуванні утворюється в'язкий полімерний розчин, додавання до нього аніліну та пероксидисульфату амонію дозволяє формувати полімер-полімерні комплекси. Оскільки ПМАК та ПВС містять карбоксильні та гідроксильні групи, тому слід очікувати впливу *pH* середовища на першу стадію процесу набрякання досліджуваних полімерів. Криві набрякання, наведені мають вигляд класичних залежностей з виходом на ділянку «плато», яка відповідає максимальному ступеню набрякання. Досліджувані полімери мають різний ступінь набрякання (*H*), причому найбільше значення (*H)* має ПВС, яке рівне 10,5 мл/г, при *pH* 6,78 тоді як для ПМАК ступень набрякання значно нижчий і складає 3,99 мл/г відповідно.

Враховуючи отримані ступені набрякання матриць ПМАК і ПВС, саме ці полімери були обрані для формування композитів з електропровідним полімером – ПАн. Отримані результати свідчать про можливість взаємодії полімерна матриця – анілін (Ан).

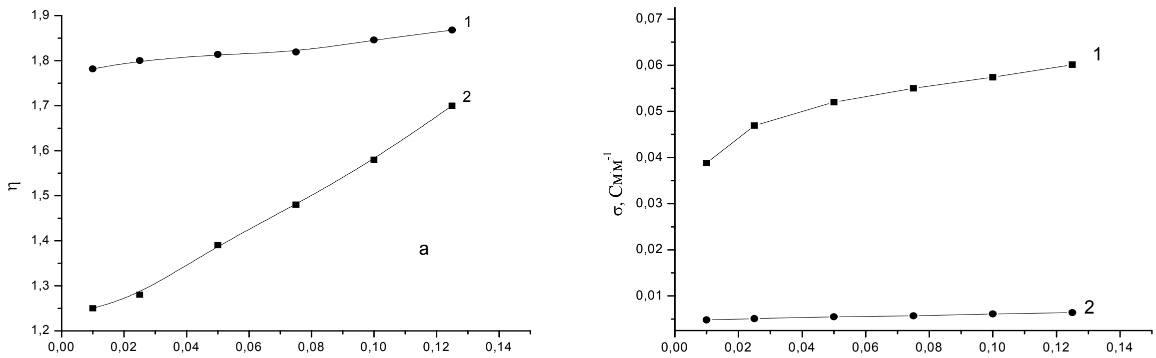


Рис. 2. Залежність вязкості (η) а) 1-ПВС-Ан, 2-ПМАк-*Ан* і електропровідності (σ) *б)* 1-ПМАк-Ан, 2-ПВС-Ан полімеру від концентрації аніліну.

Дослідження в'язкості та електропровідності вихідних полімер-полімерних композицій при різному вмісту аніліну підтверджують висновок про взаємодію між молекулами полімерних матриць та мономеру Ан. В'язкість розчинів ПВС-Ан – висока і слабо зростає з ростом концентрації мономеру. У випадку розчину ПМАК-Ан зростання концентрації аніліну приводить до значного росту η, що вказує на значну взаємодію між макромолекулами полімеру та мономеру. Електропровідність розчинів ПВС-Ан невисока і слабо росте з ростом вмісту Ан, а ПМАК-Ан більша. Числові значення σ для розчинів ПМАК-Ан значно вищі, ніж для розчинів ПВА-Ан.

Вивчено закономірності синтезу та дослідженно в'язкість і електропровідність водних розчинів ПМАК та ПВС з аніліном, які вказують на взаємодію мономеру з полімерною матрицею. В ході окислювальної поліконденсації аніліну за наявності ПВС та ПМАК отримуються полімер-полімерні композити, які мають електропровідні та плівкоутворюючі властивості.

ПРОБЛЕМА ИЗМЕНЕНИЯ РЕФЕРЕНСНОГО ДЕТЕРМЕНАНТА В РАСЧЕТАХ ПОВЕРХНОСТИ ПОТЕНЦИАЛЬНОЙ ЭНЕРГИИ В МУЛЬТИРЕФЕНЕНСНОЙ ТЕОРИИ СВЯЗАННЫХ КЛАСТЕРОВ

Запорожец И. А., *Иванов В. В.*

Харьковский национальный университет имени В. Н. Каразина

1z-irina@rambler.ru

Теория связанных кластеров (Coupled clusters, CC) широко применяется в квантово-химических исследованиях для изучения свойств молекулярных систем средних размеров. Группа методов, базирующихся на этой теории, позволяет учесть большую часть как динамических, так и нединамических электронных корреляций. Важной особенностью теории CC является размерная экстенсивность энергии, что делает метод привлекательным в задачах связанных с расчетами поверхности потенциальной энергии (ППЭ).

В случае равновесной геометрии систем с замкнутой электронной оболочкой метод продемонстрировал высокую точность. Однако, при изучении систем с неравновесной геометрией, возникают проблемы, связанные со сложностью описания квазивырожденных состояний. В этом случае приходится отказываться от монореференсных вариантов в пользу мультиреференсной теории CC. В частности, в мультиреференсной теории связанных кластеров в полном активном пространстве с учетом однократных и двукратных возбуждений (CASCCSD) волновая функция представляется в виде

$$\left|\Psi_{CASCC}\right\rangle = e^{T_1+T_2}(1+\sum C_i)\left|0\right\rangle, \qquad (1)$$

где T_1 и T_2 – операторы, генерирующие однократные и двукратные возбуждения относительно референсного состояния $|0\rangle$. В качестве последнего выбирается детерминант, вносящий наибольший вклад в волновую функцию. Было замечено, однако, что в процессе растяжения связи доминирующий детерминант, в разных точках ППЭ, может меняться. Это приводит к появлению точек разрыва на ППЭ, что затрудняет дальнейший расчет параметров системы, в частности колебательных спектров в негармонических приближениях.

В настоящей работе на примере двух- и трехатомных систем было показано, что переход от базиса канонических CASSCF орбиталей к базису натуральных орбиталей приводит к монотонному изменению пространства конфигураций при движении по линии на ППЭ (см. [1]). Такой подход приводит к минимизации эффектов смены референсного детерминанта, а в ряде случаев и к полному устранению разрывов на ППЭ. Кроме того, наш подход позволяет сократить пространство активных орбиталей за счет исключения конфигураций реализованных на орбиталях с малыми числами заполнения.

[1] I. A. Zaporozhets, V. V. Ivanov, D. I. Lyakh, L. Adamowicz. J. Chem. Phys. – 2015. – V. 143, № 2.– P. 024109.

ВПЛИВ СТРУКТУРИ ПОЛІАНІЛІНУ ОТРИМАНОГО В ПРИСУТНОСТІ ІОНІВ d–ЕЛЕМЕНТІВ НА ЙОГО АНТИКОРОЗІЙНУ АКТИВНІСТЬ

Базиляк Л. І.[1], *Калін Д. О.*[2], *Зінь Я. І.*[3], *Киця А. Р.*[1], *Решетняк О. В.*[2]

[1] Відділення фізико–хімії горючих копалин Інституту фізико–органічної хімії і вуглехімії ім. Л. М. Литвиненка Національної академії наук України, м. Львів
[2] Кафедра фізичної та колоїдної хімії
Львівського національного університету імені Івана Франка
[3] Фізико–механічний інститут ім. Г. В. Карпенка НАН України, м. Львів

kalin.d.o@mail.ru

Одним з перспективних напрямків досліджень в теорії і практиці захисту металів від корозії є створення та вивчення властивостей електропровідних полімерів як інгібіторів корозії металів та захисних покриттів. На думку багатьох дослідників, такі речовини можуть з часом замінити токсичні пасивуючі пігменти на основі хроматів. Згідно з результатами досліджень Los Alamos National Laboratoty, покриття на основі поліаніліну (ПАн) та його похідних характеризуються найкращими протекторними властивостями серед найбільш відомих електропровідних полімерів. Так, вже на сьогодні окремими відомими промисловими пігментами на основі ПАн є Versicon® (*Allied–Signal, Ink.*, USA), Ormecon® (*Ormecon Chemie Gmbh*, Germany) та інш. Водночас, перспективним напрямком використання ПАн при захисті металів від корозії є введення його до складу лакофарбових композицій як антикорозійного пігменту. При цьому, основною вимогою до таких пігментів є їх висока дисперсність – розмір частинок не повинен перевищувати 100 – 200 нм. Таким чином, на антикорозійні характеристики ПАн має вплив також форма отримуваних в процесі поліконденсації агломератів. Тому метою даної роботи було дослідити антикорозійну активність ПАн залежно від їх структури.

ПАн різної структури (аморфні глобули, пластинки, нанострижні), отримані за методом окиснювальної поліконденсації аніліну в присутності іонів d–елементів у водному розчині оцтової кислоти. Як окисник використаний пероксидисульфат амонію. Встановлено, що за присутності в реакційному середовищі іонів Zn^{2+} формуються нанопластинки ПАн, в присутності іонів Co^{2+} і Ni^{2+} утворюються нанострижні, тоді як в присутності іонів Cu^{2+} – глобули діаметром 200 – 400 нм (рис. 1), при чому такі метали не входять до складу кінцевого продукту (табл. 1). Даний факт дозволяє припустити, що такі іони відіграють роль каталізаторів або інгібіторів поліконденсації аніліну. За методом потенціодинамічної поляризації визначені значення струмів корозії алюмінієвого сплаву Д16 в середовищі синтетичного кислого дощу з добавками синтезованого ПАн і виявлено, що такі значення залежать від морфології отримуваного продукту.

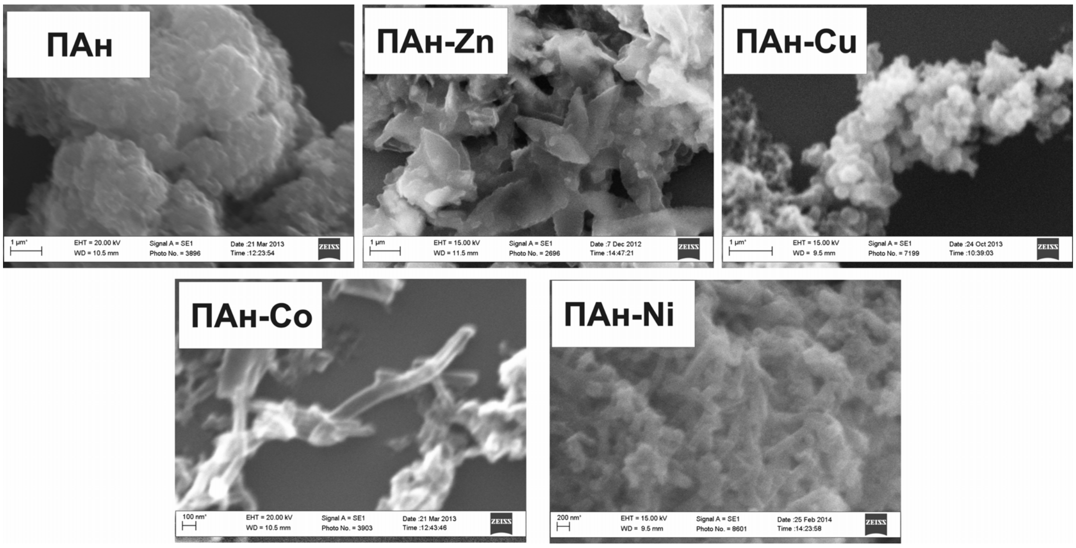


Рис. 1. СЕМ–зображення ПАн, отриманого у відсутності металів *d*–елементів та в присутності іонів Zn^{2+}, Cu^{2+}, Co^{2+} та Ni^{2+}.

Табл. 1. Розмір агломератів і вміст металів в ПАн, отриманого в присутності іонів Cu^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+} та Zn^{2+} та значення струмів корозії (I) сплаву Д16 в середовищі кислого дощу за присутності синтезованих зразків.

Зразок	Форма агломератів / розмір, μм	Вміст металу, % мас.	I, μA
—	—	—	50
ПАн	Глобули / 0,5÷1,5	—	5
ПАн–Zn	Пластинки / (1,0÷3,0)Ч(2,0÷5,0)Ч(0,05÷0,10)	0,03	25
ПАн–Cu	Глобули / 0,2÷0,4	0,61	24
ПАн–Co	Стрижні / (0,05÷0,30)Ч(0,5÷2,0)	0,03	0,25
ПАн–Ni	Стрижні / (0,15÷0,20)Ч(0,7÷1,0)	0,06	0,19
Actirox	Глобули / 0,5÷1,0		0,11

На основі співставлення результатів потенціодинамічних досліджень з даними електронної мікроскопії встановлено, що антикорозійна активність ПАн зростає залежно від його форми в послідовності: «пластинки < глобули < нанострижні», при чому, в присутності зразка ПАн–Ni значення I наближається до такого, як і у випадку промислового цинкмолібдатного антикорозійного пігменту *Actirox* 106 (Nubiola USA, Inc.), тобто 0,19 і 0,10 μA для ПАн–Ni та *Actirox* 106 відповідно.

ЙОННІ РІВНОВАГИ СУЛЬФОФТАЛЕЇНОВИХ БАРВНИКІВ У ВОДНИХ РОЗЧИНАХ КАТІОННОГО КАЛІКСАРЕНУ, МОДИФІКОВАНОГО ІМІДАЗОЛІЄВИМИ ГРУПАМИ

Калмикова А. В., *Чейпеш Т. О.*

Харківський національний університет імені В.Н.Каразіна

anastasija.kalmykova@outlook.com

Останнім часом інтенсивно досліджуються розчини, що містять нанорозмірні частинки на основі порожнинних молекул, зокрема каліксаренів. Це зумовлено перспективністю їх застосування як переносників різних молекул та йонів. Тому актуальним є вирішення питання стосовно впливу цих сполук на властивості зв'язаних речовин.

В даній роботі визначені показники уявних констант іонізації, pK_a^a, сульфофталеїнових барвників: бромфенолового синього (БФС) та бромтимолового синього (БТС) у водних розчинах калікс[4]арену (CX6), що містить катіонні імідазолієві групи на широкому ободі та гексильні групи на вузькому (рис. 1). Константи відповідають рівновазі депротонування гідроксильної групи барвників, схема якої наведена на рис. 2.

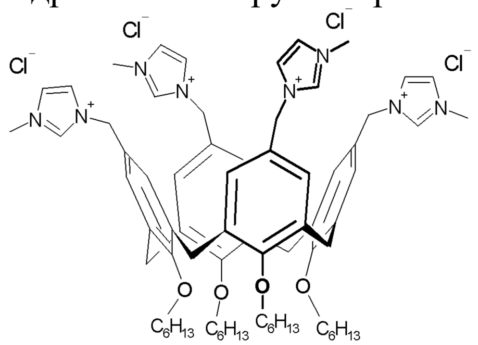


Рис. 1. Структура катіонного каліксарену

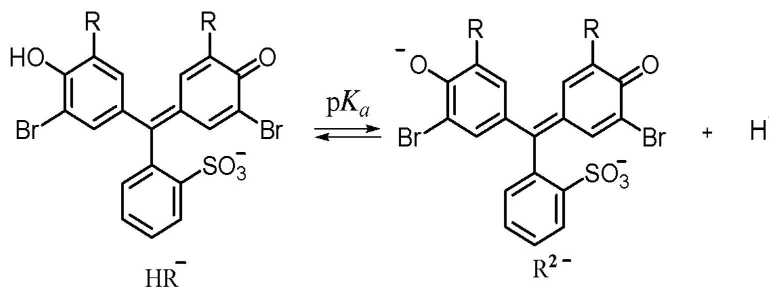


Рис. 2. Схема дисоціації сульфофталеїнових барвників. R = Br для БФС, R = *ізо*-C_3H_7 для БТС

Значення pK_a^a барвників у водних розчинах CX6 отримані із спектрофотометричних даних з одночасним потенціометричним визначенням pH розчинів при постійному значенні йонної сили, I = 0,05 моль/л, яка досягалася додаванням необхідної кількості солі NaCl для серії розчинів з різним значенням pH. Кислотність середовища створювали за допомогою розчинів HCl відповідної концентрації. При розрахунках використовували найбільш інформативні довжини хвиль поблизу максимумів форм R^{2-}.

Як видно із рис. 3, спектри поглинання діаніону БФС не залежать від концентрації каліксарену в діапазоні 3 – 0,5 ммоль/л. При цьому максимуми смуг поглинання збільшуються на 15 нм у порівнянні з відповідними значеннями у воді. При подальшому зменшенні концентрацій CX6 відбувається суттєве зниження інтенсивності смуги поглинання, що є типовим проявом утворення доміцелярних агрегатів та змішаних міцел [1]. У системах, з приблизно однаковою концентрацією каліксарену та барвника, спостерігалося утворення осаду.

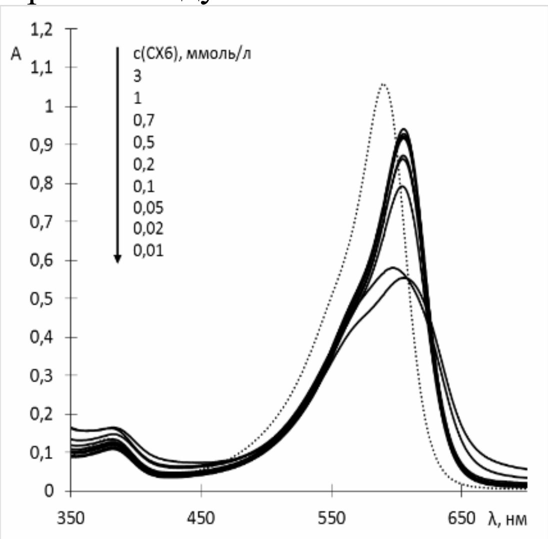


Рис. 3. Спектри поглинання діаніону БФС при варіюванні концентрації каліксарену. Пунктиром позначено спектр форми R^{2-} у воді

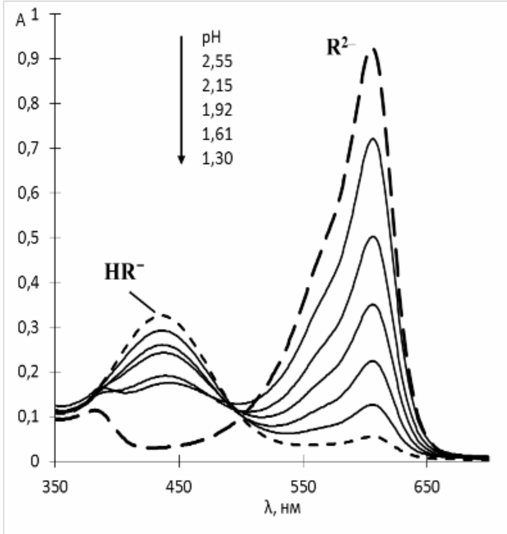


Рис. 4. Спектри поглинання БФС при варіюванні pH середовища в присутності CX6 (c = $7 \cdot 10^{-4}$ моль/л), пунктиром позначені крайні йонні форми барвника

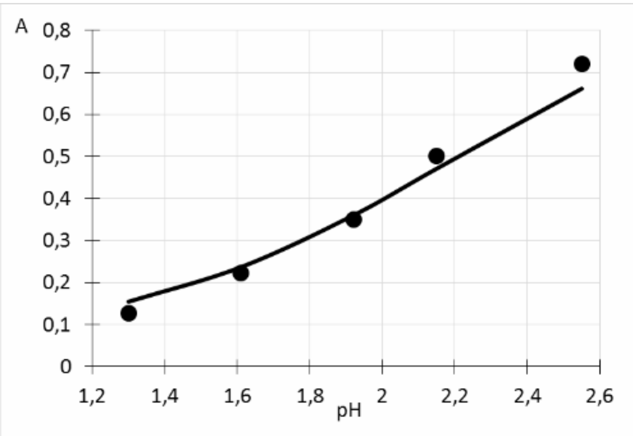


Рис. 5. Залежність оптичного поглинання розчинів бромфенолового синього від pH в присутності CX6 (c = $7 \cdot 10^{-4}$ моль/л)

Вплив каліксарену на параметри кислотно-основних рівноваг досліджених барвників виявляється в істотному зниженні значень pK_a^a, що зумовлено наявністю позитивного електричного потенціалу в області локалізації агрегатів. Так, для БФС значення pK_a^a складає 2,2 ± 0,2, що відповідає зниженню показника константи на 1,8 одиниць у порівнянні з водними розчинами.

Автори висловлюють подяку к.х.н. Р.В.Родіку та чл.-кор. НАН України В.І.Кальченку (Інститут органічної хімії НАН України) за наданий препарат каліксарену.

[1] S. A. Shapovalov, V. L. Koval, T. A. Chernaya, A. Y. Pereverzev, N. A. Derevyanko, A. A. Ishchenko, N. O. Mchedlov-Petrossyan. Xanthene Dyes in Water // J. Brazil Chem. Soc. – 2005. – Vol. 16 – No 2 – 232–240 P.

ОСОБЛИВОСТІ ФОРМУВАННЯ ПЕО-ПОКРИВІВ НЕСТЕХІОМЕТРИЧНИМИ ОКСИДАМИ МАНГАНУ ТА КОБАЛЬТУ

Каракуркчі Г. В., Сахненко М. Д., Ведь М. В., Горохівський А. С.

Національний технічний університет “Харківський політехнічний інститут”

anyutikukr@gmail.com

Плазмово-електролітичне оксидування (ПЕО) вентильних металів та сплавів широко використовується у багатьох галузях промисловості (хімічній, машино- та приладобудуванні, медичній, аерокосмічній і т. і.) завдяки можливості суттєво підвищити функціональні властивості конструкційних матеріалів. Модифікована поверхня набуває досконалих показників зносо- та корозійної стійкості, діелектричних та теплозахисних характеристик, а також каталітичної активності. Враховуючи зазначене, одним із перспективних є напрям використання ПЕО-покривів для підвищення паливної економічності двигунів внутрішнього згоряння (ДВЗ) та зниження токсичності їх газових викидів. Кількість каталітичних систем, які можуть ефективно використовуватись у камерах згоряння (КЗ) ДВЗ, є доволі обмеженою, що обумовлено високим температурним режимом роботи КЗ ДВЗ та наявністю каталітичних отрут.

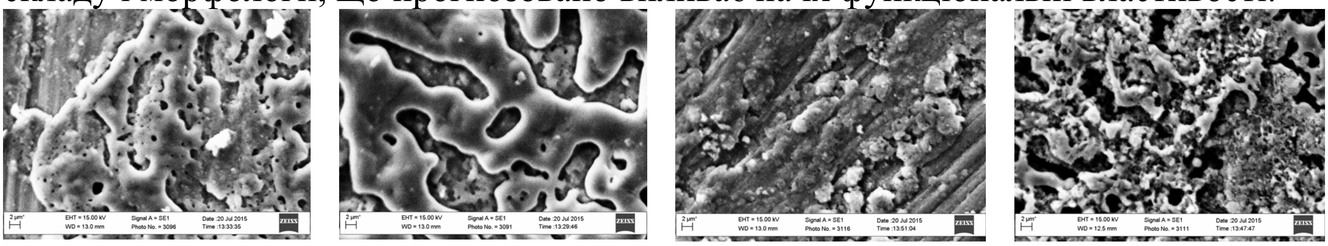
З урахуванням результатів, отриманих для каталітичних нестехіометричних оксидів мангану [1–3], було поставлено задачу розробки електроліту та способу формування оксидних кобальтвмісних покривів на ливарних сплавах Al-Si, зокрема АЛ25, з якого виготовлені деталі поршневої групи ДВЗ. Особливістю указаних сплавів є значний вміст Si, що ускладнює перебіг процесів оксидування поверхні та знижує функціональні властивості одержаних матеріалів.

Оксидні покриви формували на зразках сплаву АЛ25 площею 0,2 дм^2 в режимі ПЕО з використанням лабораторної установки, що складається із промислового стабілізованого джерела постійного струму Б5-50, електролітичної комірки з примусовим охолодженням та магнітної мішалки для перемішування робочого розчину. Для досліджень використовували електроліти варійованої концентрації кобальто-пірофосфатний, г/л: $K_4P_2O_7$ – 66,0…297,0; $CoSO_4$ – 7,5…46,5 та лужно-перманганатний, г/л: NaOH – 0,2…50,0; $KMnO_4$ – 7,0…120,0 з pH 10,5…11,5. Температуру робочих розчинів підтримували в інтервалі 20…25°C. Покриття формували при густині струму 2,0…20,0 А/дм^2 протягом 30…60 хв, кінцева напруга формування становила 150…240 В. Підготовка поверхні зразків включала шліфування наждачним папером, знежирення, травлення із достатньою кількістю промивань гарячою та холодною водою.

За результатами проведених досліджень встановлено, що в ПЕО-режимі на зразках сплаву АЛ25 із електролітів указаного складу можна одержувати щільні кермамікоподібні покриття з високою адгезією до підкладки. На перебіг процесів оксидування впливають тип та склад електроліту, стартова густина струму та напруга формовки, час оксидування зразків. Встановлено, що механізм оксидування поверхні сплаву АЛ25 у кобальто-пірофосфатних електролітах суттєво відрізняється від ПЕО у лужно-перманганатних розчинах. Густина струму оксидування у кобальто-пірофосфатних розчинах не перевищує 10 А/дм^2, в той час як оксидування у лужно-перманганатних електролітах більш ефективно можна проводити при $j > 10$ А/дм^2. Напруга іскріння $U_\text{і}$ у кобальтвмісних електролітах становить 125…135 В, а кінцева напруга $U_\text{к}$ формовки 150..160 В, а у манганвмісних $U_\text{і}$=150…160 В і $U_\text{к}$=220…235 В.

Покриття змішаними оксидами обох перехідних металів (Co, Mn) одержані шляхом послідовного оксидування у кожному з електролітів. Найбільш ефективним для формування покриттів з більшим вмістом допантів є двостадійний режим, згідно якого на I стадії ПЕО проводять у кобальто-пірофосфатному електроліті, а на II стадії – у лужно-перманганатному. Режими оксидування на кожній стадії відповідають наведеним вище.

Встановлено, що морфологія (рис. 1) та склад одержаних ПЕО-покривів, допованих оксидами кобальту та мангану, залежать від концентрації компонентів електроліту, густини струму, напруги та часу формування. Варіювання умов технологічного процесу дозволяє формувати покриття різного складу і морфології, що прогнозовано впливає на їх функціональні властивості.



Al|Al_2O_3, CoO_x — Al|Al_2O_3, CoO_x, Mn_xO_y

а б в г

Рис. 1. Морфологія ПЕО-покривів на сплаві АЛ25, j, А/дм^2: а, в – 5; б, г – 10.

Сформовані покриви є щільними та рівномірними, мають розвинену поверхню та вміст нестехіометричних оксидів Co та Mn до 30 мас.% (у перерахунку на метал). Склад та морфологія поверхні обумовлюють високі каталітичних властивості синтезованих матеріалів, що підтверджено результатами тестування покривів в реакціях окиснення CO, знешкодження NO_x, а також витрати палива на різних режимах роботи двигуна.

[1] Ведь М.В. Формирование каталитически активных покрытий на рабочих поверхностях камер сгорания ДВС/ М.В. Ведь, Н.Д. Сахненко, Д.С. Андрощук, Т.П. Ярошок // Двигатели внутреннего сгорания, 2014. – № 2. – С. 73–76.
[2] Андрощук Д.С. Формування покривів оксидами мангану на високолегованих сплавах алюмінію / Д.С. Андрощук, М.Д. Сахненко, М.В. Ведь, Т.П. Ярошок // Вопросы химии и химической технологи, 2015. – № 1. – С. 38–43.
[3] Sakhnenko N. D. Formation of Coatings of Mixed Aluminum and Manganese Oxides on the AL25 Alloy / N. D. Sakhnenko, M. V. Ved’, D. S. Androshchuk, S. A. Korniy // Surface Engineering and Applied Electrochemistry, 2016. – Vol. 52, No. 2. – Pp. 145–151.

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ИОННОЙ СИЛЫ НА СОСТОЯНИЕ МАКРОИОНОВ ПОЛИ (4-СТИРОЛСУЛЬФОНАТА НАТРИЯ) В ВОДНОМ РАСТВОРЕ С ПОМОЩЬЮ ИНДИКАТОРНОГО ЗОНДА

Клочанюк О. Р., Харченко А. Ю.

ХНУ им. В. Н. Каразина

triumfaria12@mail.ru

Полиэлектролиты – высокомолекулярные соединения, макромолекулы которых содержат ионогенные группы. Растворы полиэлектролитов в «хороших» растворителях принадлежат к термодинамически устойчивым коллоидно-дисперсным системам, в которых макромолекулы образуют псевдофазу. Заряженные индикаторные красители за счет электростатических сил концентрируются в примолекулярном пространстве макроиона, что меняет протолитические свойства красителя (так называемая «коллоидная» ошибка). Конформация макроиона зависит от солевого фона. При уменьшении ионной силы раствора макроионы принимают более вытянутую конформацию [1]. Соответственно протолитические свойства красителя в растворе полиэлектролита также будут изменяться с ионной силой. Целью данной работы является исследование влияния ионной силы раствора на свойства системы краситель 1,1-диэтил-2,2-цианин иодид (псевдоизоцианин, ПИЦ) – поли (4-стиролсульфонат натрия). Средняя молекулярная масса полиэлектролита составляла 70×10^3 г/моль.

Измерить рН в псевдофазе затруднительно, поэтому нами определены «кажущиеся» («apparent») константы ионизации красителя, K_a^a. Выражение для кажущейся константы представлено ниже (ур. (1)):

$$-\lg K_a^a \equiv \mathrm{p}K_a^a = \mathrm{pH}_w + \lg\frac{[HB]_t}{[B]_t}, \qquad (1)$$

где $[HB]_t$, $[B]_t$ − концентрации протонированной и депротонированной формы красителя в молях на литр всего раствора. Значение pH_w объемной фазы раствора определяли потенциометрически с помощью стеклянного индикаторного электрода и хлорсеребряного электрода сравнения.

Краситель ПИЦ выбран ввиду простоты работы с ним, так как он является одноцветным индикатором, и его значение $\mathrm{p}K_a^a$ находится в удобной для работы области, где значение рН можно создавать с помощью хлороводородной кислоты. Положительный заряд ионов ПИЦ предположительно обеспечивает полноту связывания его с полиэлектролитом. Максимум оптического поглощения его водного раствора достигается при $\lambda = 492\pm1$ нм [2]. Значение $\mathrm{p}K_a$ ПИЦ в воде, $\mathrm{p}K_a^w$, составляет 3.76±0.04.

Соотношение концентраций полиэлектролита и красителя, [P]/[D], для определения всех значений $\mathrm{p}K_a^a$ составляло 100 во избежание взаимного влияния молекул индикатора. При этом концентрацию полиэлектролита выражали в молях мономеров на литр раствора. Концентрация ПИЦ составляла

$1 \cdot 10^{-5}$ М. Рабочие растворы различались по значениям pH, которые создавались с помощью хлоридной кислоты. Было приготовлено 3 серии растворов с различной ионной силой: 0.2, 0.05 и 0.01 М (NaCl + HCl). Схема протолитического равновесия красителя ПИЦ представлена ниже:

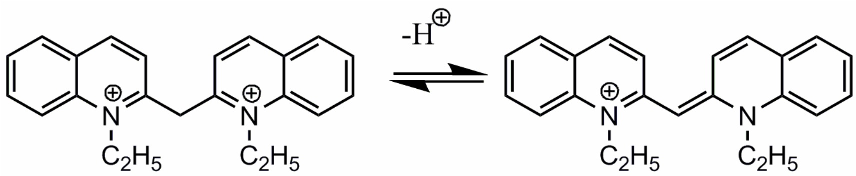


Рис. 1. Схема протолитического равновесия ПИЦ.

Расчет индикаторного соотношения, $[HB]_t/[B]_t$, проводился по спектрофотометрическим данным при длине волны максимума поглощения депротонированной формы. Примеры полученных спектров представлены на рис. 2.

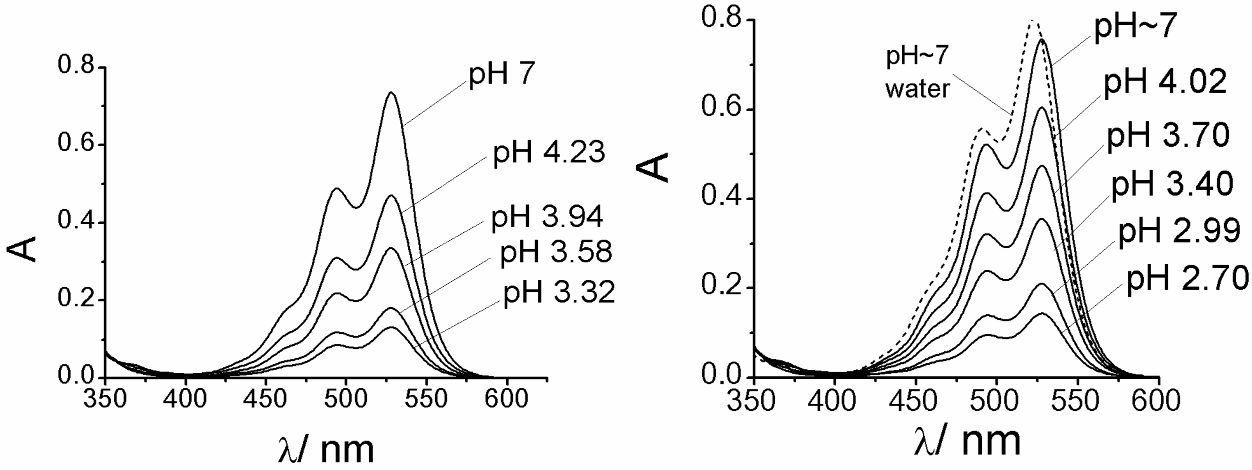


Рис. 2. Спектры поглощения растворов ПИЦ при $I = 0.01$ М (слева) и $I = 0.2$ М (справа), [P]/[D] = 100.

В результате были получены следующие показатели кажущихся констант ионизации: $pK_a^a = 3.42 \pm 0.05$ ($I = 0.2$ М), $pK_a^a = 3.56 \pm 0.03$ ($I = 0.05$ М), $pK_a^a = 4.01 \pm 0.06$ ($I = 0.01$ М). Таким образом, с уменьшением ионной силы pK_a^a растет, что особенно заметно при переходе от $I = 0.05$ М до $I = 0.01$ М. Увеличение pK_a^a согласуется с увеличением электрического потенциала поверхности при более низкой ионной силе за счет расширения диффузной части ионной атмосферы. Кроме того, рост pK_a^a может быть связан с частичным разворачиванием макроиона при снижении ионной силы раствора, что приводит к уменьшению неводного характера микроокружения молекул красителя.

[1] Oosawa F. Polyelectrolytes/ F. Oosawa. – J. : Institute of Molecular Biology. – 1971. – p. 168.
[2] M.-L. Horng, E. L. Quitevis // J. Chem. Educ. – 2000. – Vol. 77. – p. 637-639.

КВАНТОВО-ХІМІЧНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ МЕХАНІЗМУ ПЕРЕНОСУ ПРОТОНА У МІНІСПІРАЛІ d(GpGpG) B-ДНК

Зубатюк Т. О., Кукуєв М. О.

Відділ хімії функціональних матеріалів НТК Інституту монокристалів НАН України, м. Харків

max.kukuiev@gmail.com

Молекула ДНК – біополімер, що здатний існувати в цілому ряді структурних форм (структурні сімейства A, BI, BII, C, Z тощо), і навіть в рамках одного структурного сімейства, спіраль ДНК виявляє значну структурну різноманітність в залежності від складу, середовища, наявності інших хімічних речовин. Отож, незважаючи на значні успіхи експериментальних структурних методів (рентгенівської дифракції, ядерного магнітного резонансу), що дають в значній мірі усереднену структуру, дослідження тонкощів будови і властивостей ДНК поки що експериментально нездійсненне.

У даній роботі на основі моделі гомополімерної мініспіралі довжиною у три нуклеотиди методом теорії функціоналу густини (ТФГ) із застосуванням функціоналу M06-2x, та базисного набору 6-31G(d,p) було досліджено процес переносу протона між комплементарними парами азотистих основ – «горизонтального» переносу. Розрахункова модель враховує дисперсійні взаємодії, що грають ключову роль у формуванні водневого зв'язку, і при цьому є досить економною, що дозволило застосувати її до великих систем. Для врахування ефекту середовища – води, було застосовано модель поляризованого континууму [1].

Дослідження показало, що подвійний перенос протону в мініспіралі d(GpGpG) B-конформації відбувається у дві стадії з утворенням проміжного цвіттер-йонного інтермедіату за наступною схемою:

канонічна форма ⍰ прехідний стан ПС (І) ⍰ інтермедіат ⍰ перехідний стан ПС (ІІ)

Отримані моделі молекул відповідають структурним параметрам ДНК B-сімейства за усіма ключовими параметрами: конформація рибози, спіральне закручення (Twist) та інші [2]. Найважливіші параметри центральної пари основ наведено у табл.1. Правильність віднесення структур до мінімума чи до сідлової точки (перехідного стану) було верифіковано розрахунком нормальних коливних мод за стандартних умов.

Для досліджуваного процесу було визначено термодинамічні параметри: зміна вільної енергії реакції, зміна ентальпії реакції, величина активаційного бар'єру і оцінена швидкість прямого/зворотного процесу і константу рівноваги. З одного боку активаційні бар'єри (табл. 2) на шляху подвійного переносу досить низькі, тобто вірогідність довільного перебігу процесу досить висока. З іншого боку – продукти переносу обох стадій не дають помітного виграшу в енергії системи, тому очікувані рівноважні концентрації продуктів низькі. Константа рівноваги за першою стадією процесу $1.3 \cdot 10^{-5}$, за другою $1.2 \cdot 10^{-5}$.

Табл. 1. Деякі геометричні параметри центральної пари мініспіралі

форма	R	α_1	α_2	Opening	Propeller twist	Buckle
канонічна	10.7	53.8	53.6	-0.45	-20.83	-2.8
ПС(І)	10.5	51.5	51.6	-1.67	-32.13	-4.97
інтермедіат	10.7	51.5	50.4	-3.22	-27.13	-5.31
ПС (ІІ)	10.7	52.6	49.2	-7.11	-18.28	-9
рідкісна	10.8	53	49.7	-5.97	-18.96	-8.92

Табл. 2. Розраховані відносна повна та вільна енергія Гіббса подвійного переносу протона

форма	ΔE(ккал/моль)	ΔG (ккал/моль)
канонічна	0.00	0.00
ПС(І)	6.83	6.83
інтермедіат	5.70	6.69
ПС (ІІ)	9.28	7.40
рідкісна	8.86	9.33

[1] Tomasi, J. Quantum Mechanical Continuum Solvation Models. / Tomasi, J., Mennucci, B., Cammi, R. //Chemical Reviews.– 2005. – № 105.– С. 2999–3094
[2] Zubatiuk, T. A. B-DNA characteristics are preserved in double stranded d(A)3·d(T)3 and d(G)3·d(C)3 mini-helixes: conclusions from DFT/M06-2X study. / Zubatiuk, T. A., Shishkin, O. V., Gorb, L., Hovorun, D. M., Leszczynski, J.// Physical Chemistry Chemical Physics.– 2013.– №15.– С. 18155.

Автор висловлює подяку проф. Л. Г Горбу за постановку задачі і наукове керівництво дослідженням.

ВЛИЯНИЕ РАСТВОРИТЕЛЯ НА КИНЕТИКУ НУКЛЕОФИЛЬНОГО ПРИСОЕДИНЕНИЯ ГИДРОКСИД ИОНА К ТРИФЕНИЛМЕТАНОВЫМ КРАСИТЕЛЯМ

Лагута А. Н., Ельцов С. В.

Харьковский Национальный университет им. В. Н. Каразина

laguta-anna22@yandex.ru

Эффекты растворителя в кинетике химических реакций обусловлены изменением энергии Гиббса активации, которая меняется за счет изменения энергии сольватации реагентов и активированного комплекса, происходящего при замене растворителя. В общем случае, для количественного описания влияния смешанного растворителя на константу скорости реакции (k) необходимо нахождение зависимости типа $k=f(Y, P, E, B\ldots)$, где Y, P, E, B – параметры, характеризующие свойства среды.

Исследовано влияние состава водно-органических систем на скорость нуклеофильного присоединения гидроксид иона к ионам некоторых трифенилметановых красителей (фенолфталеин, фуксин кислый, кристаллический фиолетовый, динитрофенолсульфофталеин и тетранитрофенолсульфофталеин). В качестве органического компонента смешанного растворителя были использованы этанол, ацетон и ацетонитрил.

Установлено, что наблюдается резкое снижение константы скорости реакции нуклеофильного присоединения OH^- к анионным красителям при возрастании содержания органического растворителя в смеси до мольной доли ≈ 20 %. При дальнейшем увеличении содержания органического компонента константа скорости практически не меняется. Исключением из этой закономерности является система вода–ацетон для реакции с участием $(ДНФСФ)^{2-}$, где наблюдается ускорение при увеличении содержания ацетона. В случае взаимодействия катиона $КФ^+$ с OH^- константа скорости реакции в целом увеличивается при возрастании доли неводного компонента в смеси.

Количественная оценка полученных зависимостей скорости реакции была проведена по уравнению Скетчарда, учитывающего только влияние диэлектрической проницаемости растворителя, а также на основе корреляционных уравнений, учитывающих вклад сольватохромных параметров полярности растворителя Райхардта или Камлета–Тафта. Результаты расчетов свидетельствуют, что для описания влияния состава смешанного растворителя на скорость реакции одной лишь диэлектрической проницаемости, как характеристики полярности растворителя, учитывающей только неспецифическую сольватацию, недостаточно. Установлено, что полученные зависимости констант скорости удовлетворительно описываются корреляционными уравнениями на основе сольватохромных параметров полярности растворителя Райхардта или Камлета–Тафта. Анализ коэффициентов этих уравнений показал, что влияние состава смешанного растворителя на изменение скорости реакций в основном определяется вкладом специфической сольватации.

СТРУКТУРА КОМПОЗИТІВ ГЛАУКОНІТ/ПОЛІАНІЛІН

Макогон В. М., Максимів Н. І., Яцишин М. М.

Львівський національний університет імені Івана Франка

viktorymakogon@gmail.com

Поліанілін (ПАн) технологічно важливий електропровідний полімер (ЕПП) представник нового класу полімерів. В якості типового електропровідного полімеру ПАн володіє багатьма корисними властивостями для використання в пристроях нано і мікроелектроніки [1]. Його здатність змінювати властиві для нього форми-стани під дією різних фізичних і хімічних чинників, використовується дослідниками для створення чутливих шарів електрохромних дисплеїв, електрохімічних датчиків різного роду сенсорів, окисно-відновних конденсаторів, електромагнітних екранів, хімічних джерел струму тощо [1,2]. Однак, для ПАн властива висока крихкість, що значно обмежує його застосування. З метою покращання технологічності ПАн використовують різні технічні підходи, одним із яких є створення композитних матеріалів на основі ПАн і природних мінералів – гібридних композитів.

Синтез ПАн та композитів Гл/ПАн здійснювали окисненням аніліну (Ан) амоній пероксодисульфатом у водних розчинах яблучної кислоти (ЯК) за різних концентрацій (0,1, 0,5 і 1,0 М) та співвідношенні Гл : Ан 1 : 1.

Отримані зразки охарактеризовані рентгенофазовим (Дифрактометр ДРОН-3 (Cu-Kα випромінювання, λ = 1,54060 Å) у режимі пропускання) та ІЧ-ФП-спектральним (Спектрофотометр марки NICOLET IS 10 у режимі відбивання, який пізніше трансформували в режим пропускання) аналізами.

Дифрактограми зразків зображені на рис. *а*. Як видно, для зразка Гл (рис. *а, крива 7*) характерна полікристалічна структура. Найбільш інтенсивними є піки при 2θ = 8,3^o 19,6^o, 24,3°, 26,7°, 29,0°, 34,7°, 55,5° і 61,3°. Наявність такого великого числа піків зумовлена складністю будови мінералу глауконіту.

Для дифрактограми ПАн (рис. *а, криві 1-3*) властива наявність вираженого аморфного гало в межах 2θ = 10 – 35^o та трьох характеристичних піків при 2θ = 15,1^o, 20,7 та 26,2^o, які відповідають частково кристалічній формі ПАн [3]. Всі композити містять деяку кількість кристалічної фази. Про наявність неорганічних частинок мінералу у структурі синтезованого композиту засвідчує наявність дифракційних піків характерних для Гл, які простежуються на дифрактограмах синтезованих композитів ПАн/Гл.

Форма ІЧ-ФП спектра ПАн (рис. *б*, *криві 1-3*) в діапазоні 4000–500 см$^{-1}$ і набір характеристичних смуг відповідає речовині – поліаніліну [3]. Інтенсивна смуга на ІЧ-ФП спектрі Гл при ~949 см$^{-1}$ (рис. *б, крива 7*), зумовлена зміщенням унаслідок накладання смуг Si–O і *Me*=O груп, де *Me* = Mg, Al, Fe та ін.

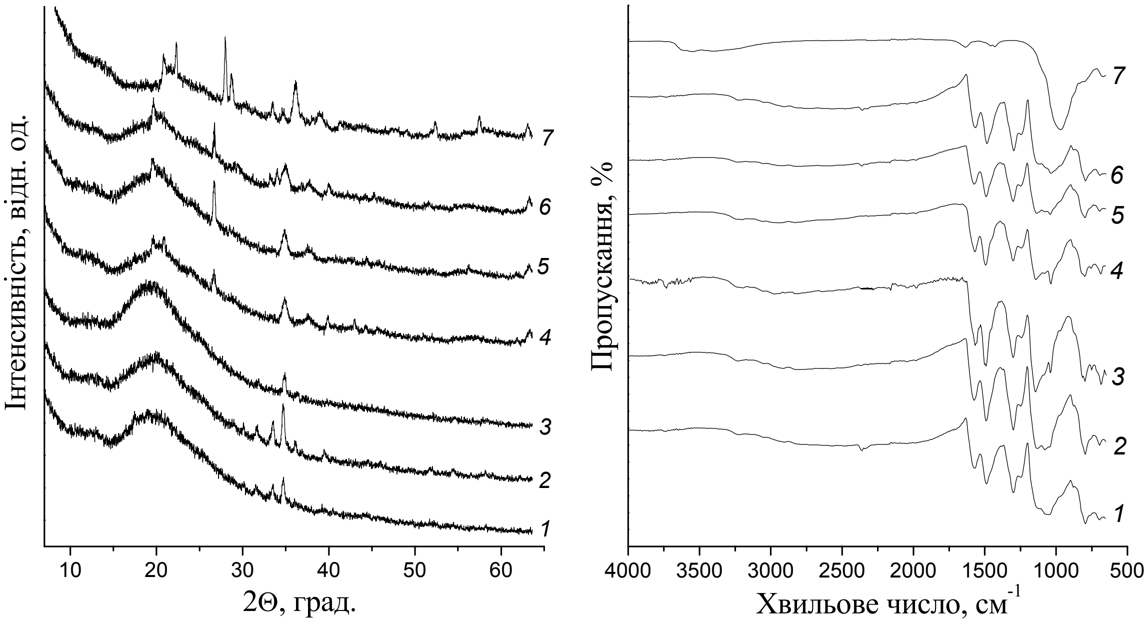


Рис. Дифрактограми (*а*) та ІЧ-ФП спектри (*б*) зразків: *1, 2, 3* – ПАн, *4*, *5*, *6* – Гл/ПАн, *7* – Гл та за $C_{ЯК}$, М: *1, 4* – 0,1; *2, 5* – 0,5; *3, 6* – 1,0.

Як видно з рис. *б, криві 4-6* на ІЧ-ФП спектрах зразків композитів Гл/ПАн наявні характеристичні смуги при довжинах хвиль ~3724 ± 11, 2956 ± 30, 1614 ± 40, 1436 ± 20, 1205 ± 10, 759 ± 11 см$^{-1}$. Смуги в межах 1089–871 см$^{-1}$ відносять до площинних деформаційних коливань С–Н зв’язку а смуга при ~797 см$^{-1}$ відповідає позаплощинним С–Н деформаційним коливанням бензеноїдних циклів, які підтверджують *пара*-приєднання мономерних молекул у полімерному ланцюгу.

Структура поліаніліну відповідає аморфно-кристалічному стану з 1-4-з’єднанням молекул аніліну в макромолекулярному ланцюгу. Полімеризат є композитом, який складається з частинок глауконіту з нанесеним шаром поліаніліну. Проведення порівняльних синтезів ПАн та Гл/ПАн композитів та їхній фізико-хімічний аналіз за допомогою сучасних високоточних методів дає підстави стверджувати, що можна досягти оптимальної кристалічності, провідності, та інших характеристик композитів на основі поліаніліну та глауконіту.

[1] Bhadra S., Khastgir D., Singha N.K., Lee J.H. Progress in preparation, processing and applications of polyaniline // Prog. Polym. Sci. 2009. Vol. 34. Is. 8. P. 783–810.
[2] Ćirić-Marjanović G. Recent advances in polyaniline research: Polymerization mechanisms, structural aspects, properties and applications // Synth. Met. 2013. Vol. 177. P. 1–47.
[3] Yatsyshyn M.M., Reshetnyak O.V., Dumanchuk N.Ya., Kulyk Yu.O., Fartushok N.V., Stadnyk Yu.V. Hybrid mineral-polymeric composite materials on the basis of the polyaniline and glauconite-silica // Chem. Chem. Technol. 2013. № 4. P. 441–444.

ПРОТОЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕТИЛОВОГО ЖЕЛТОГО В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ПОЛИ (4-СТИРОЛСУЛЬФОНАТА НАТРИЯ) РАЗЛИЧНЫХ КОНЦЕНТРАЦИЙ

Марфунин Н. А., Харченко А. Ю.

ХНУ им. В. Н. Каразина

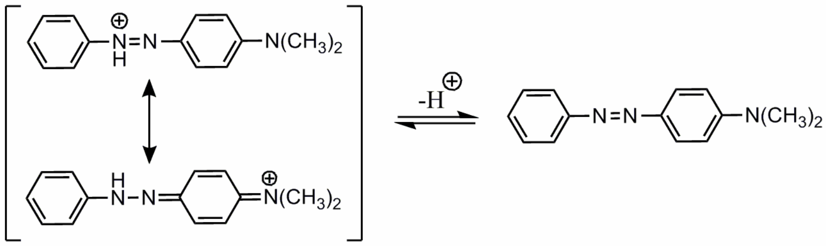
1_spamer_1@mail.ru

Полиэлектролиты – полимерные соединения, звенья которых содержат функциональные группы, способные к отщеплению малых ионов (катионов или анионов). В работе использовался сильный анионный полиэлектролит – поли (4-стиролсульфонат натрия) (NaПСС) со средней молекулярной массой 70 000 г/моль. Растворы полиэлектролитов в «хороших» растворителях являются термодинамически устойчивыми ультрамикрогетерогенными системами. Протолитические свойства индикаторных красителей в таких системах изменяются по сравнению с водными растворами, что приводит к «коллоидным» ошибкам. Состояние макроионов в растворе является функцией концентраций полиэлектролита и низкомолекулярной соли. «Коллоидные» ошибки указывают на (частичное) связывание красителей (в качестве противоионов) полиэлектролитом, что также может отражаться на состоянии макроионов. Тогда по изменению «кажущихся» («apparent») констант диссоциации красителя, K_a^a, (формула (1) [1]) можно сделать вывод о взаимном влиянии концентраций красителя и полиэлектролита на свойства системы:

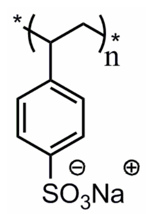
$$-\lg K_a^a \equiv \mathrm{p}K_a^a = \mathrm{pH}_w + \lg \frac{[\mathrm{HR}_m^z]}{[\mathrm{R}_m^{z-1}]} \qquad (1)$$

Значение pH_w определялось в объёмной фазе потенциометрически, а соотношение концентраций протонированной и депротонированной формы, $[\mathrm{HR}_m^z]/[\mathrm{R}_m^{z-1}]$, – по стандартной спектрофотометрической методике.

В качестве катионного красителя выбран п - диметиламиноазобензол (метиловый желтый, далее МЖ), концентрация которого в рабочих растворах составляла $1{\cdot}10^{-5}$ М. Исходный раствор МЖ был приготовлен при pH 2. Протолитическое равновесие МЖ показано на рис. 1 [2]. Протонированная форма МЖ существует в виде двух таутомеров, находящихся в равновесии. Значение $\mathrm{p}K_a$ МЖ в воде, $\mathrm{p}K_a^w$, составляет 3.01 ± 0.01 [2].



а)



б)

Рис. 1. Равновесие протонированной и депротонированной форм МЖ (а) и структура мономера NaПСС (б).

Концентрация NaПСС изменялась от $1\cdot10^{-5}$ до 0.01 М (моль мономеров на литр раствора), что соответствует изменению соотношения равновесных концентраций NaПСС и МЖ ([P]/[D]) от 1 до 1000. Пример спектров поглощения представлен на рис. 2 (слева). Необходимые значения pH создавались с помощью хлороводородной кислоты либо с помощью ацетатного буфера. Исследования проводились при постоянной ионной силе $I = 0.05$ М, которая, вероятно, способствует поддержанию постоянной конформации макроионов при изменении концентрации NaПСС. Рассчитанные значения $\mathrm{p}K_a^a$ МЖ при различных [P]/[D] представлены в табл. 1 и на рис. 2 справа.

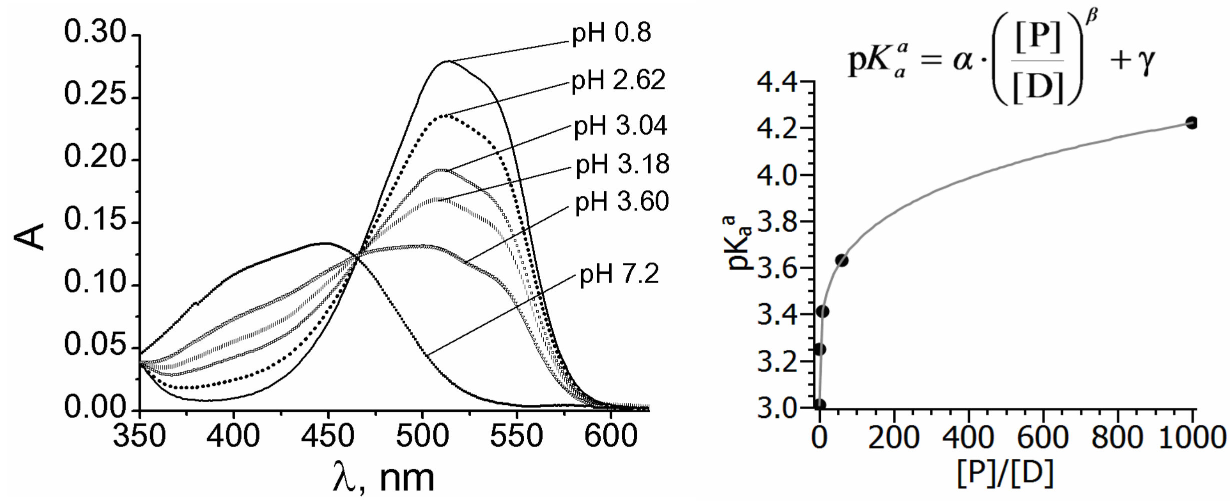


Рис. 2. Спектры поглощения растворов МЖ в среде NaПСС с [P]/[D] = 10 при $I = 0.05$М и различных значения pH (слева); график зависимости значений $\mathrm{p}K_a^a$ от [P]/[D] (справа), α, β, γ – параметры функции, $\alpha = 0.233 \pm 0.005$, $\beta = 0.238 \pm 0.003$, $\gamma = 3.011 \pm 0.005$, $\chi^2 = 2.778$, $R^2 = 0.9999$.

Табл. 1. Зависимость $\mathrm{p}K_a^a$ от [P]/[D] в водном растворе.

[P]/[D]	1	10	60	1000
$\mathrm{p}K_a^a$	3.25±0.04	3.41±0.05	3.63±0.05	4.22±0.03

Таким образом, значительное увеличение $\mathrm{p}K_a^a$ при возрастании [P]/[D] может свидетельствовать как об изменениях состояния полииона, так и о различном характере связывания молекул МЖ при разных концентрациях NaПСС. В дальнейшем, зная вид зависимости значений $\mathrm{p}K_a^a$ от [P]/[D] для системы МЖ – NaПСС, можно будет описывать системы с другими красителями и/или полиэлектролитами, что можно использовать для их изучения.

[1] Водолазкая Н.А., Исаенко Ю.В., Гога С.Т. Ультрамикрогетерогенные системы. –Учеб.-метод. пособие – Х.: ХНУ имени В.Н. Каразина, 2006.
[2] K. M. Tawarah, H. M. Abu-Shamleh // Dyes and Pigments. – 1991. – Vol.16. – p. 241-251.

ПРОТОЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КАТИОННЫХ КРАСИТЕЛЕЙ В СРЕДЕ ПОЛИ (4-СТИРОЛСУЛЬФОНАТА НАТРИЯ) КАК ИНСТРУМЕНТ ДЛЯ ОЦЕНКИ СОСТОЯНИЯ МАКРОИОНОВ

Москаева Е. Г., Марфунин Н. А., Харченко А. Ю.

ХНУ им. В.Н.Каразина

buka_nana@ukr.net

Растворы полиэлектролитов в воде являются термодинамически устойчивыми коллоидно-дисперсными системами, как и мицеллярные растворы коллоидных поверхностно-активных веществ [1]. Для таких систем характерно влияние псевдофазы на спектры оптического поглощения и кислотно-основную ионизацию растворенных красителей. Сдвиг протолитического равновесия красителей обуславливает так называемую «коллоидную» ошибку. Влияние полиэлектролитов вызвано их двойственным характером как электролитов и цепных молекул. Следовательно, электрический потенциал в приповерхностном слое макромолекулы и изменение характера сольватации красителя влияет на его свойства. В свою очередь свойства макроионов зависят от их конформации, которая определяется ионной силой раствора и концентрацией полиэлектролита. Макроионы вытягиваются при уменьшении концентрации полимера или низкомолекулярной соли. Однако достаточно высокая ионная сила поддерживает конформацию практически постоянной при изменении концентрации полиэлектролита [2]. Следовательно, «кажущиеся» («apparent») константы ионизации красителей, K_a^a, должны зависеть от концентрации компонентов коллоидной системы.

Целью данной работы было определение изменений $\mathrm{p}K_a^a$ нейтрального красного (НК, показатель константы ионизации в воде $\mathrm{p}K_a^w$ (НК) = 6.5) и метилового желтого (МЖ, $\mathrm{p}K_a^w$ (МЖ) = 3.01) в среде поли (4-стиролсульфоната натрия) (NaПСС) при варьировании соотношения концентраций [Полиэлектролит]/[Краситель] ([P]/[D]), а также при различной ионной силе. Концентрация красителей в рабочих растворах была равна $1{\cdot}10^{-5}$ М. Средняя молекулярная масса NaПСС составляла 70×10^3 г/моль. Кажущаяся константа ионизации красителей определялась по стандартной спектрофотометрической методике (с потенциометрическим контролем pH_w водной фазы) [1]. Растворы, которые содержали кислотно-основные формы красителя в разных соотношениях, готовили путем варьирования pH объемной фазы в пределах $\mathrm{p}K_a^a \pm 1$ с шагом 0.2-0.4 единицы (пример спектров приведен на рис. 1. а).

Баумгартнер и др. [3] определяли $\mathrm{p}K_a^a$ НК в растворе NaПСС (со средней молекулярной массой 500×10^3 г/моль) для соотношений [P]/[D] в пределах от 0 до 9, и было показано, что в диапазоне [P]/[D] от 2 до 9 значения $\mathrm{p}K_a^a$ выходят на плато. Мы исследовали влияние NaПСС на значения $\mathrm{p}K_a^a$ в более широком интервале концентраций полиэлектролита ([P]/[D] от 1 до 1000) при ионной силе $I = 0.05$ М. Кроме того, НК проявляет метахроматические свойства, которые обусловлены агрегацией молекул красителя, связанных с полиэлектролитом, при [P]/[D] близких к единице. Это приводит к значительным изменениям в спектрах (рис. 1. б), что подтверждает связывание красителя.

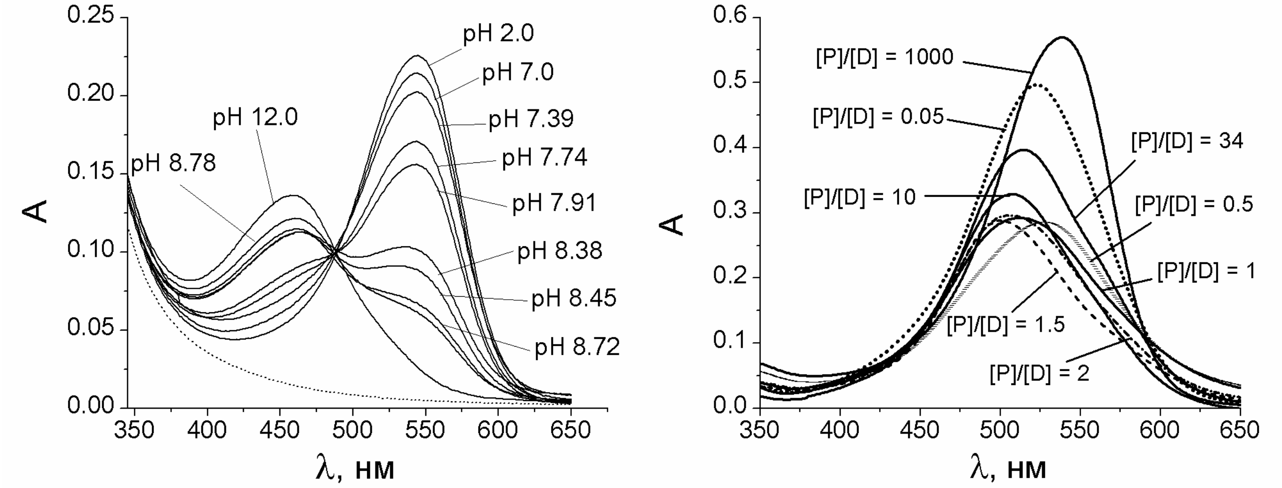


Рис.1. Спектры поглощения НК в среде NaPSS, при [P]/[D] = 1000, $I = 0.05$ М (слева, а); спектры поглощения кислой формы НК в среде NaPSS для разных значений [P]/[D], $I = 0.15$ М, pH = 2.0 (справа, б).

В результате были обнаружены положительные сдвиги ΔpK_a^a (таблица 1), что свидетельствует о менее выраженной ионизации красителей из-за электростатического взаимодействия с полиэлектролитом.

Табл. 1. Значения pK_a^a катионных красителей в среде NaПСС

[P]/[D]	pK_a^a (НК)	$\Delta pK_a^a = pK_a^a - pK_a^w$	pK_a^a (МЖ)	$\Delta pK_a^a = pK_a^a - pK_a^w$
1 (I = 0.05 M)	7.55 ± 0.08	1.05	3.25 ± 0.04	0.24
60 (I = 0.05 M)	7.95 ± 0.08	1.45	3.62 ± 0.04	0.61
1000 (I = 0.05 M)	8.18 ± 0.06	1.68	4.22 ± 0.05	1.21

Из данных таблицы 1 видно, что значения ΔpK_a^a в случае НК выше, чем для МЖ. Это может быть вызвано взаимодействием связанных с полиэлектролитом молекул красителя НК между собой. В случае систем с $I = 1$ М ΔpK_a^a значительно меньше (pK_a^a (НК) = 7.24 ± 0.02), что свидетельствует о влиянии ионной силы на конформацию макромолекулы и на взаимодействие полиэлектролита с красителем.

[1] Водолазкая Н. А. Ультрамикрогетерогенные системы / Н. А. Водолазкая, Ю. В. Исаенко, С. Т. Гога. – Х. : ХНУ имени В. Н. Каразина, 2006. – 64 с.
[2] Oosawa F. Polyelectrolytes/ F. Oosawa – J. : Institute of Molecular Biology. – 1971. – P. 168.
[3] E. Baumgartner, R. Fernandez-Prini, D. Turyn // J. Chem. Soc. Faraday. Trans. 1 – 1974. –Vol.70. – P. 1518 – 1526.

ВИЛУЧЕННЯ МЕТИЛЕНОВОГО СИНЬОГО МЕТОДОМ УЛЬТРАФІЛЬТРАЦІЇ, ПОСИЛЕНОЇ ПОЛІЕЛЕКТРОЛІТАМИ

Нетруненко В. В., Барицька І. В., Колесник І. С., Коновалова В. В., Бурбан А. Ф.

Національний університет «Києво-Могилянська академія»

i_kolesnik@yahoo.com

Стічні води, які містять барвники, становлять екологічну загрозу, так як їх токсичний вплив на навколишнє середовище та здоров'я людини є значущим. Вилучення барвників проводять в першу чергу за рахунок адсорбції з використанням різних адсорбентів, також використовують окиснення, нанофільтрацію, хімічну коагуляцію тощо. В останні роки інтерес вчених зосереджених на вивченні полімер-органічних комплексів. Видалення органічних речовин шляхом їх зв'язування з полімерами є привабливою альтернативою. Особливо цікавими є поліелектроліти, які можуть утворювати комплекси з різними забруднювачами, такими як поверхнево-активні речовини, пептиди, іони металів, барвники тощо. Застосування поліелектролітів для видалення барвників методом ультрафільтрації, посиленої поліелектролітами, має великий потенціал, так як видалення речовин з низькою молекулярною масою можливо за допомогою тільки таких баромембранних процесів як нанофільтрація та зворотний осмос. Проте, ці процеси є енергоємними та неекономічними. Використання ж ультрафільтраційних мембран призводить до більш високої продуктивності процесу.

Для вилучення барвника метиленового синього з водних розчинів використовували такі негативно заряджені поліелектроліти з сульфогрупами: κ- та ι-карагінани, та з карбоксильними групами: натрій карбоксиметилцелюлозу, гіалуронову кислоту та натрій альгінат. Процес комплексоутворення між позитивно зарядженим барвником і поліелектролітами вивчали фотоспектрометрично.

Взаємодія катіонного барвника метиленового синього з поліаніонами відбивається на спектрах поглинання. Такий ефект пояснюють утворенням аґреґатів барвників внаслідок його підвищеної локальної концентрації, оскільки подібне явище (метахромізм) спостерігається також в концентрованих водних розчинах барвника. Присутність молекул поліелектроліту в розчині веде до скупчення молекул барвника біля полімерних молекул, яке спричиняє взаємодію їх молекулярних орбіталей і, відповідно, зміну енергетичних характеристик електронних переходів. Для більшості катіонних барвників у присутності поліаніонів максимум в спектрі поглинання зсувається в ділянку коротших хвиль, у той же час поглинання на характерних для чистого барвника довжинах хвиль спадає. Нові смуги поглинання відносять до димерів, тримерів і вищих аґреґатів, які утворюються при збільшенні локальної концентрації барвника.

Вилучення метиленового синього на ультрафільтраційних целюлозних мембранах Nadir RM UC 005 T з cut-off 5 кДа вивчали при додаванні різної концентрації поліелектролітів (рис. 1).

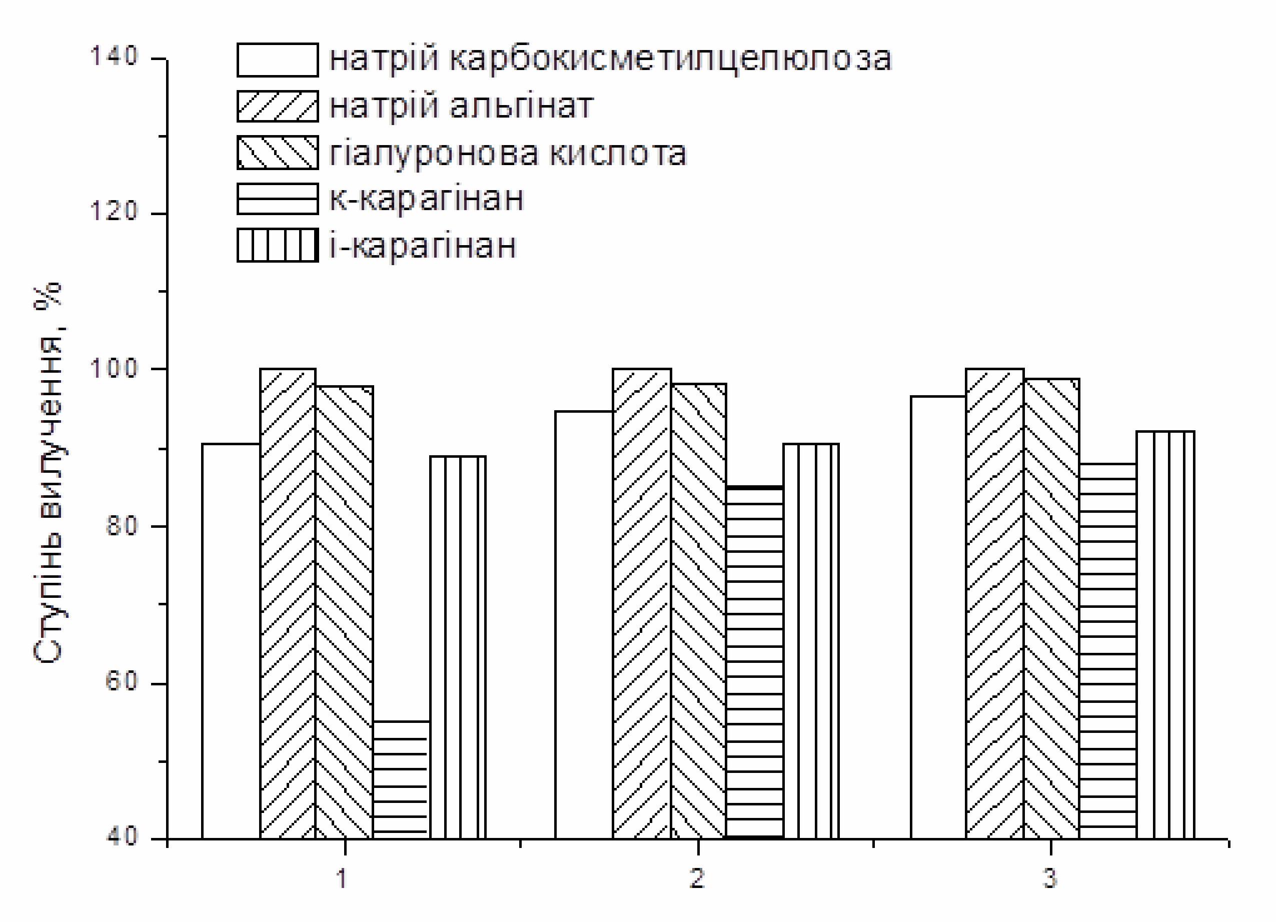


Рис. 1. Залежність ступеню вилучення метиленового синього ультрафільтрацією при додаванні різної концентрації поліелектролітів: 1 – 0,01 %; 2 – 0,025 %; 3 – 0,05 %.

Як видно з діаграми, найменшу ефективність має застосування к-каррагінану, так як ступінь вилучення найменший. Для натрій карбоксиметилцелюлози, ι-каррагінану та гіалуронової кислоти характерний високий ступінь вилучення метиленового синього на рівні 90-98 %, однак після ультрафільтрації такі розчини потребують доочищення. Повне вилучення барвника досягається тільки при використанні натрій альгінату.

СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ НИЗКООБЖИГОВОГО ГИПСА, ЗАТВОРЕННОГО ЖИДКИМИ ОТХОДАМИ ДООЧИСТКИ

Овчаренко Е. В., Круглицкая В. Я., Пахомова В. Н., Нудченко Л. А.

Национальный технический университет Украины
«Киевский политехнический институт»

xtkm@kpi.ua

Ухудшение качества воды в поверхностных источниках и повышение требований к воде, подаваемой для питьевых нужд населения, приводит к переходу на новые методы ее очистки во многих регионах Украины. В результате поиска новых решений для улучшения качества питьевой воды начали проводить замену традиционного коагулянта - сернокислого алюминия (СА) на оксихлорид алюминия (ОХА) и гидроксихлорид алюминия (ГОХА) [1]. Удельная масса использованного нами ГОХА равна 1,27 ± 0,03 кг/дм^3. В водном растворе коагулянта состава $Al_2(OH)_5Cl$ массовая доля алюминия составляет 10 ± 1%, массовая доля железа по Fe_2 O_3 – не более 0,01%, такое же количество нерастворимых в воде веществ, массовая доля As_2O_3 – не более 0,0001%, массовая доля хлоридов – 6,2 ± 0,5%.

ГОХА известен под различными наименованиями: полиалюминий гидрохлорид, хлоргидроксид алюминия, основной хлорид алюминия и др. и имеет общую формулу $Al(OH)_mCl_{3n-m}$. Коагулянты такого типа давно и вполне успешно применяются во многих странах - США, Германии, Японии, , Италии, Финляндии, России. Реагенты выпускают в жидком и сухом видах [1]. На Украине жидкий водоочиститель вышеуказанного состава под названием «Ива» выпускается фирмой «Ивас», г. Запорожье. Это улучшеный вариант высокоактивного коагулянта, состоящий из полиалюминийхлоридов различной основности, модифицированных кремнием.

В данном исследовании использовались жидкие отходы дооочистки водопроводной воды коагулянтом «Ива» вместо воды затворения.

На первом этапе были проведены физико-механические испытания строительного гипса, исходного и затворенного жидкими отходами водоочистки: нормальная густота гипсового теста; сроки схватывания; время кристаллизации; пределы прочности при изгибе и сжатии затвердевшего гипсового камня. Это дало возможность утверждать, что использование отходов не ухудшило строительно-технических свойств готового продукта. Введение отходов водоочистки несколько повышает предел прочности гипсовых образцов по сравнению с таковыми из исходного материала, причем прирост прочности на изгиб составляет 1,3 %. Анализируя прочностные показатели гипсовых образцов, полученных при сжатии, можно сказать, что использование отходов водоочистки повышает предел прочности при сжатии на 6,1 %.

На втором этапе использовались коллоидно-химические методы и методы физико-химической механики, в часности, исследование электрокинетических свойств и их влияние на процессы твердения низкообжигового гипса. Поскольку многие ученые считают, что механизм твердения вяжущих веществ начинается путем растворения их составляющих в жидкой среде, мы считаем целесообразным исследование электрических свойств в процессе перехода системы от коагуляционной к кристаллизационной (рис. 1).

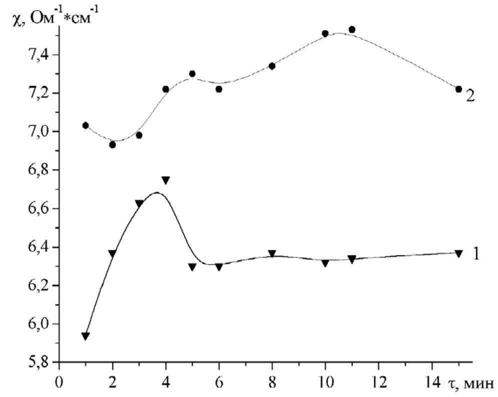


Рис. 1 Изменение электропроводности χ твердеющего полуводного сульфата кальция при затворении: 1 – водой; 2 – отходами водоочистки.

При введении для затворения полуводного гипса вышеупомянутых отходов водоочистки электропроводность системы выше, чем в случае использования чистой воды, что представлено на рис. 1 (кривая 2).

Можно предположить, что некоторые составляющие отходов водоочистки играют роль ускорителей растворения полуводного гипса с последующей гидратацией его в водном растворе до двуводного гипса и выпадении его в виде кристаллов. По-видимому, ускорители будут обеспечивать повышенную растворимость полуводного и двуводного сульфата кальция, и за счет этого ход кривой электропроводности имеет волнообразный характер до момента полной гидратации полуводного сульфата кальция через механизм растворения [2].

Что касается электропроводности, обусловленной дисперсными частицами, методами коллоидной химии она вполне измерима, ее величина составляет $1{\cdot}10^{-5}$ – $1{\cdot}10^{-6}$ Ом$^{-1}$ см$^{-1}$. Вторая составляющая – обусловленная электропроводностью ионов – значительно превосходит первую для представленных систем.

Таким образом, представленные материалы подтверждают возможность использования жидких отходов водоочистки для затворения низкообжигового гипса, при этом в дальнейшем целесообразно расширить круг использованных вяжущих веществ и композиционных материалов на их основе.

[1] Клочко В. А., Шутько А. П. Оксихлориды алюминия - эффективные коагулянты для очистки природних вод // Вестник АН УССР. -1978. -№10. -С 43-50.

[2] Отходы химической промышленности в производстве строительных материалов / Л. И. Дворкин, В. Л. Шестаков, И. А. Пашков, А.П. Демчук. - Киев: Будівельник, 1986. - 128 с.

ТЕСТОВЫЕ РАСЧЕТЫ КОНСТАНТ ДИССОЦИАЦИИ КИСЛОТ МЕТОДАМИ КВАНТОВОЙ ХИМИИ

Онижук Н. О., Иванов В. В., Холин Ю. В.

Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина

foxfixfax@mail.ru

С развитием компьютерных технологий появилась возможность теоретической оценки большого числа физико-химических параметров различных систем. Среди них практически важной величиной является кислотность молекул, которая характеризуется соответствующей константой диссоциации (K_a) в водной среде. Используя известную связь между K_a и изменением свободной энергии Гиббса в процессе диссоциации (ΔG_{aq}), можно получить соответствующую теоретическую оценку кислотности:

$$K_a = \exp(-\Delta G_{aq} / RT). \quad (1)$$

Таким образом, адекватность оценки константы диссоциации определяется точностью расчета ΔG_{aq}. Однако, данная задача не является столь простой, как это может показаться на первый взгляд. Величина ΔG_{aq}, являясь разностной характеристикой, может испытывать сильнейшие флуктуации точности даже при незначительных ошибках в расчете энергии отдельной молекулы. Второй проблемой является необходимость корректного учета сольватации частиц, так как существующие поляризационно-континуальные модели растворителей могут лишь грубо оценивать электростатическое эффекты среды, но специфические взаимодействия молекул растворителя с растворенным веществом остаются за пределами их возможностей. Еще одна проблема заключается в выборе квантовохимического метода расчета, который гарантировал бы адекватное описание искомых характеристик.

В связи с вышеперечисленным мы провели ряд тестовых квантово-химических расчетов pK_a ($pK_a = -\log(K_a)$) для систем с различной кислотностью (по экспериментальным оценкам, pK_a в интервале от 9.2 до -1). Были отобраны четыре системы HCN, HN_3, HNCO и HNCS. Для нахождения теоретических значений ΔG_{aq} использовалось четыре различных термодинамических цикла описывающих процесс диссоциации (рис. 1). Все расчеты проводились с помощью программы Gaussian.

Анализ результатов показал, что адекватная оценка pK_a может быть получена при использовании термодинамического цикла II и экспериментальных величин для энергии сольватации протона. Метод DFT/B3LYP с дважды валентно-расщепленным базисом дополненным набором диффузных и поляризационных функций, 6-31++G(d,p), продемонстрировал хорошую согласованность расчетных данных с экспериментальными, при умеренных вычислительных затратах. В этом случае возможно было добиться совпадения с экспериментом в пределах пол единицы pK_a. Некоторые из полученных величин pK_a представлены в табл. 1.

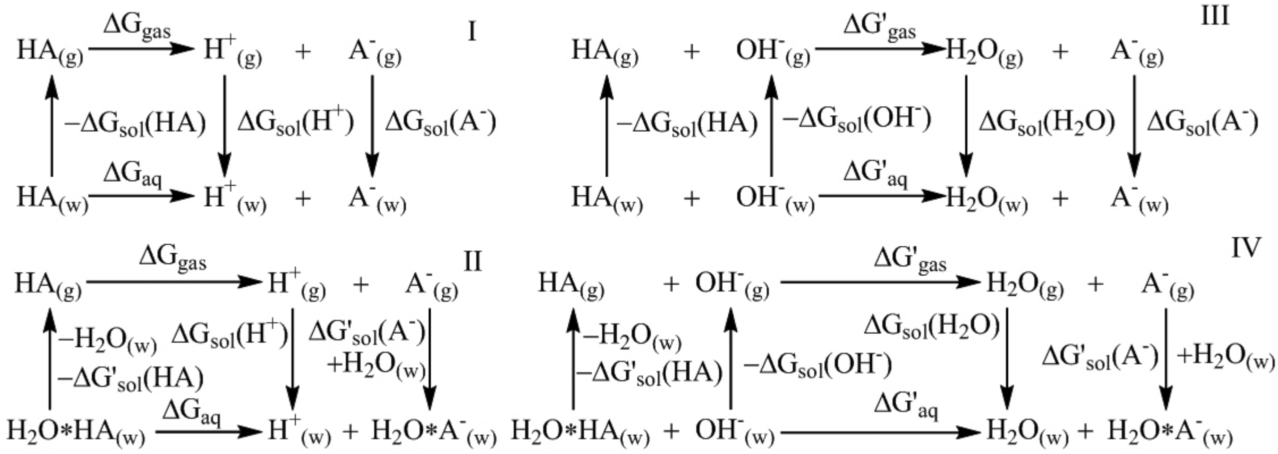


Рисунок 1. Термодинамические циклы для расчета ΔG_{aq}.

Таблица 1. Расчетные (метод B3LYP, термодинамический цикл II) и экспериментальные величины pK_a тестового набора кислот.

Базис	HCN	HN_3	HNCO	HNCS
6-31++G(d,p)	9.58	5.26	4.88	-2.90
6-311++G(d,p)	9.80	5.76	5.19	-3.32
6-311++G(2d,2p)	9.82	6.29	5.08	-1.99
Эксп.	9.21	4.74	3.47	-1.1, -1.85, -1.4

РЕГУЛИРОВАНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК СМАЧИВАНИЯ СУПЕРГИДРОФОБНОГО МАТЕРИАЛА

Придатко А. В.

Национальный технический университет Украины
«Киевский политехнический институт»

mesha-non@rambler.ru

За последнее время интерес к материалам, обладающим повышенной стойкостью к действию жидкостей стремительно развивается. Если ранние работы были посвящены изучению природных супергидрофобных материалов, то на сегодняшний день разработано множество методов, позволяющих получить такие покрытия [1]. Самым простым и масштабируемым способом, не требующим использования сложного оборудования, является производство композиционных материалов на основе полимерного связующего и наполнителей, регулирующих структуру поверхности.

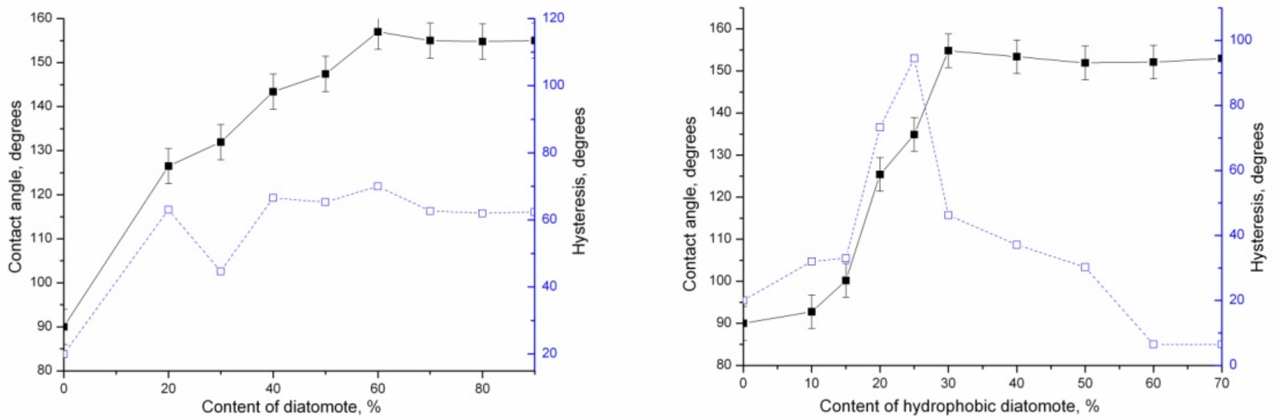
Однако существует ряд проблем, связанных с необходимостью вводить большое количество наполнителя, что бы обеспечить его равномерное распределение на поверхности. Это приводит к тому, что 1) падает механическая прочность покрытия [2]; 2) общая поверхностная энергия материала значительно повышается, так как наполнители, как правило, являются гидрофильным, а полимерного связующего недостаточно, что бы образовать пленку на поверхности частичек наполнителя. Для решения перечисленных проблем необходимо максимально снизить содержание наполнителя, сохраняя максимально развитую структуру поверхности композита, и обеспечить достаточно низкую поверхностную энергию.

Интересным наполнителем, характеризующимся неоднородной усложнённой геометрической конфигурацией частиц, является диатомит. Частицы диатомита, будучи микро-размерными на своей поверхности имеют также и наноразмерные элементы, что позволяет получить иерархическую структуру поверхности композиционного материала. Фотография диатомита приведена на рисунке 1.

Рис. 1. SEM-фоторгафия диатомита (х 1000).

Благодаря развитой поверхности самого наполнителя становится возможным получение покрытия с углом смачивания водой 160^0 при содержании диатомита в композиционном материале до 60%. Тогда как для получения структурированной поверхности композиционного материала на основе наполнителей с простыми формами частиц и микронными размерами (от 5 до 30мкм, таких как мел, тальк, волластонит и др.), их содержание должно достигать 80-90%.

Вторая задача, связанная с регулированием поверхностной энергии, решалась путем гидрофобизации наполнителя. В качестве модификатора поверхности, был использован силан. Как видно из графиков (рисунок 2 а, б), введение гидрофобизированного диатомита позволяет получить супергидрофобный материал с углом смачивания 164^0С и низким гистерезисом угла смачивания (рисунок 2 б). При использовании негидрофобизированного диатомита, минимальный гистерезис – 60^0, что характеризует динамику скатывания капли. То есть для композиции на основе гидрофобизированного диатомита, капля воды скатывается с поверхности уже при наклоне на 4^0, тогда как высокая поверхностная энергия композита на основе немодифицированного наполнителя, не позволяет капле стекать с поверхности.



а) б)

Рис. 2. Графики зависимости краевого угла смачивания (заштрихованные точки) и гистерезиса угла смачивания (незаштрихованные точки) от массового содержания а- немодифицированного диатомита; б – модифицированного диатомита.

Таким образом, был спроектирован композиционный супергидрофобный материал с иерархической структурой поверхности, обладающей высокой механической прочностью, на основе модифицированного наполнителя.

[1] Yan, Y.Y., Gao, N., Barthlott, W. Mimicking natural superhydrophobic surfaces and grasping the wetting process: A review on recent progress in preparing superhydrophobic surfaces / Y.Y. Yan, N. Gao, W. Barthlott // Advances in Colloid and Interface Science. – 2011. - 169. – P. 80-105.
[2] Бондалетова Л.И. Полимерные композиционные материалы (часть 1): учебное пособие / Л.И. Бондалетова, В.Г. Бондалетов. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2013. – 118 с.

ЭПОКСИДНЫЕ НАНОКОМПОЗИТЫ, НАПОЛНЕННЫЕ ДИОКСИДОМ ТИТАНА, И ИХ ЗАЩИТНЫЕ СВОЙСТВА

Сайфутдинова М. В., Лыга Р. И., Михальчук В. М.

Донецкий национальный университет

sayfutdinovam@list.ru

Эпоксидные композиционные материалы, наполненные диоксидом титана получили широкое применение в микроэлектронике, оптике и при изготовлении защитных покрытий. Среди различных способов получения таких материалов, золь-гель метод показал многообещающие результаты из-за его относительной простоты проведения и практически неограниченного количества возможностей для формирования материалов с улучшенными или новыми свойствами [1,2]. Целью данной работы было получить золь-гель методом прозрачные стеклообразные эпоксидно-титановые нанокомпозиты, изучить морфологию их структуры и оценить защитные свойства таких материалов.

Композиты были получены на основе эпоксидной смолы EPONEX 1510 и комплекса трифторида бора с бензиламином как катализатора катионной полимеризации в количестве 5 масс. % по отношению к смоле. Титаноксидный наполнитель, содержание которого в пересчёте на TiO_2 составляло 0,5–3 масс. %, был получен гидролитической поликонденсацией тетрабутоксида титана при использовании разных растворителей.

С использованием просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) установлено, что наночастицы TiO_2, синтезированные золь-гель методом, равномерно распределены в полимере на основе EPONEX 1510. Для немодифицированного эпоксидного полимера и полученных композитов характерна микроглобулярная структура. Но при использовании титаноксидного наполнителя наблюдается упорядочивание глобулярной структуры полимерной матрицы.

Использование титанового наполнителя оказывает пластифицирующее действие на эпоксидную матрицу, но при определенных условиях синтеза стало возможным формирование эпоксидно-титановых композитов катионной полимеризации, у которых густота сшивания полимерной матрицы находится на уровне сшивания ненаполненного сетчатого эпоксидного полимера. В частности, такой результат был достигнут при содержании титанового наполнителя не более 1 масс. %. Следует отметить, что время жизни образцов, по истечении которого композиты становятся непригодными для эксплуатации, при таких концентрациях TiO_2 превышает время жизни полимера на 21 – 42 %.

Эффект малых добавок проявился и при изучении защитных свойств полученных нанокомпозитов: в климатических испытаниях наилучшим образом показали себя системы, в которых было не более 1 масс. % TiO_2; композиты с содержанием 0,5 – 1,5 масс. % наполнителя проявили устойчивость к действию кислот, щелочей, а также к термоокислительной деградации по сравнению с немодифицированным полимером.

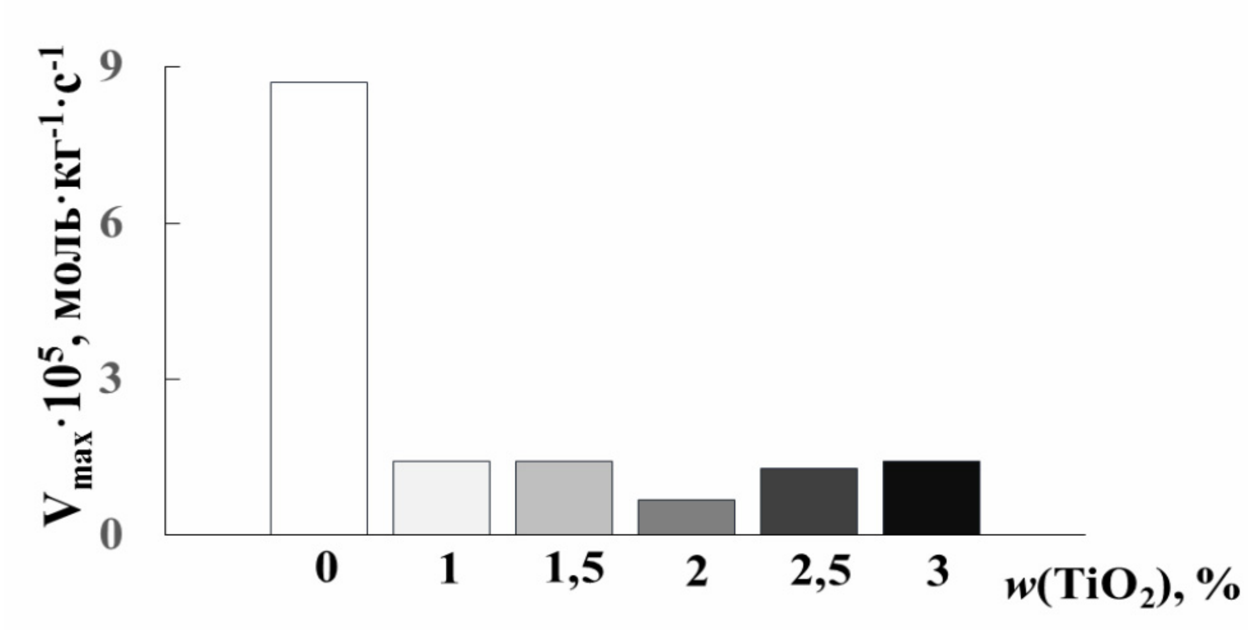


Рис. 1. Зависимость максимальной скорости поглощения кислорода (V_{max}) плёночными образцами эпоксидного полимера и композитов полученных с использованием этанола (кислотный гидролиз ТБТ, r = 1)

Кроме того, все композиты оказались более стойкими к высокотемпературному окислению кислородом (180°С) по сравнению с немодифицированным эпоксидным полимером катионной полимеризации.

[1] Brinker, C. J. Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing //Academic Press, Inc. 1990.
[2] Sakka, S. Handbook of sol-gel science and technology. Processing, characterization and applications // Sol-gel processing, Kluwer Academic Publishers. 2005, № 10 (42).

ЕЛЕКТРОХІМІЧНА ПОВЕДІНКА CdTe – ЕЛЕКТРОДУ В РОЗЧИНАХ Na_2S – NaOH

Сема О. В., Дійчук В. В., Кобаса І. М.

Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича

oksi-sema@mail.ru

Завдяки своїм оптичним, електронним та хімічним властивостям CdTe має важливе практичне використання в якості фотоелементів, що застосовуються для перетворення енергії сонячного випромінювання. Його електрохімічні властивості досліджені фрагментарно [1, 2]. Недостатня кількість експериментальних даних, які стосуються хімічної та електрохімічної поведінки CdTe в системах напівпровідник – електроліт, суттєво сповільнює створення на його основі низки нових фотоелектричних та оптичних пристроїв.

У даній роботі досліджена межа поділу CdTe – електроліт з метою встановлення імовірних механізмів процесів електрохімічного розчинення, сульфідування та виявлення умов одержання гетероструктур сульфід-CdTe в лужному середовищі.

Вольтамперограми, що відображають електрохімічну поведінку CdTe-електроду в розчинах Na_2S – NaOH подані на рис 1.

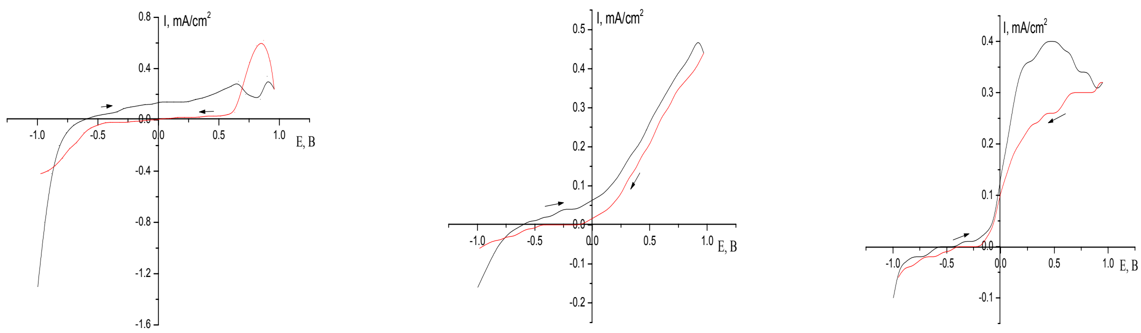


Рис. 1. Вольт-амперні криві CdTe-електроду в розчинах Na_2S – NaOH
Концентрація сульфід-іонів: $0{,}5\cdot10^{-2}$, $4{,}0\cdot10^{-2}$ та $8{,}0\cdot10^{-2}$ моль/дм^3

Аналіз отриманих результатів показує, що якісні та кількісні характеристики вольтамперограм залежать від концентрації Na_2S у досліджуваних розчинах. За найнижчої концентрації сульфід-іонів, в області катодних потенціалів, практично, відсутній гістерезис залежностей i=f(E). Це свідчить про відсутність процесів електрохімічного відновлення поверхні електроду, тобто на поверхні CdTe відсутні хімічні або хемосорбовані речовини, які катодно відновлюються в інтервалі від -0,2 В до -0,8 В. Зростання величини струму при потенціалі менше, ніж -0,8 В, зумовлене, імовірно, катодним відновленням водню. З підвищенням концентрації Na_2S на вольт-амперних кривих проявляється гістерезис і помітно зростає катодний струм, що свідчить про активізацію електрохімічних процесів на межі поділу CdTe – електроліт. Установлено, що для всіх досліджених концентрацій Na_2S зміщення потенціалу електроду в анодну область супроводжується зростанням величини струму. При цьому з підвищенням концентрації іонів S^{2-} ця тенденція послаблюється, але починають проявлятися пасиваційні процеси. За концентрацій $Na_2S \leq 4 \cdot 10^{-2}$ моль/дм^3 зростання анодних струмів, імовірно, пов'язано з електрохімічним селективним (за Телуром) розчиненням CdTe згідно з реакцією:

$$CdTe + 5OH^- = Cd(OH)_2 + TeO_3^{2-} + 3H^+ + 6e^-$$

Про посилення пасиваційних процесів, свідчить поява на вольт-амперних кривих ділянок, на яких величина струму практично не змінюється зі зміною потенціалу. Найяскравіше ця ділянка виражена на вольт-амперній кривій одержаній у розчині з концентрацією сульфід-іону, що дорівнює $8 \cdot 10^{-2}$ моль/дм^3. Область пасивації CdTe-електроду охоплює інтервал потенціалів розташований від -0,5 В до +0,5 В і може бути зумовлене утворенням поверхневих сульфідних плівок. Підтвердженням цьому припущенню є той експериментально встановлений факт, що з підвищенням концентрації Na_2S, область потенціалів пасивного стану електроду розширюється. Приймаючи до уваги результати роботи [3] та проведений термодинамічний аналіз реакцій в системі CdTe–S^{2-}–H_2O [2], можна стверджувати, що пасивація електроду зумовлена утворенням на його поверхні плівки CdS згідно з реакціями:

$$CdTe + HS^- + 3H_2O = CdS + TeO_3^{2-} + 7H^+ + 6e^-$$

$$CdTe + S^{2-} + 3H_2O = CdS + TeO_3^{2-} + 6H^+ + 6e^-$$

Отже, проведені експерименти по дослідженню електрохімічної поведінки CdTe-електроду в розчинах Na_2S–NaOH–H_2O, показали принципову можливість одержання гетероструктури $Cd(OH)_2$–CdTe та CdS–CdTe, які можуть бути використані для створення аналітичних датчиків.

[1] Волощук А.Г. Зависимость равновесных потенциалов реакций от pH для системы CdTe – H_2O / А.Г. Волощук, Н.И. Ципищук // Неорг. матер. – 2002. – Т.38, №11. – С.1320–1323.

[2] Волощук А.Г. Термодинамічний аналіз взаємодії кадмій телуриду з розчинами системи Na_2S – NaOH – H_2O / А.Г. Волощук, Е.М. Лук'янчук // Фізика і хімія твердого тіла. – 2004. – Т.5, №4. – С.425–428.

[3] Diychuk V.V. Electrochemical and thermodynamic investigation of the CdTe single crystals in the Na_2S – NaOH – H_2O solutions / V.V. Diychuk, A.G. Voloshchuk, V.V. Nechyporuk // Polish J. Chem. – 2009. – Vol.83. – P. 445–454.

МИКРОСТРУКТУРА И ДИНАМИКА СОЛЬВАТАЦИИ 1-БУТИЛ-3-МЕТИЛИМИДАЗОЛИЯ В ПРОПИЛЕНКАРБОНАТЕ

Степанюк Д. С., Коверга В. А., Рябчунова А. В., Калугин О. Н.

Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина

d.s.stepaniuk@gmail.com

Ионные жидкости (ИЖ) — жидкости, содержащие только ионы. Они находят свое применение в различных отраслях промышленности и науки. Ионные жидкости и их смеси с полярными апротонными растворителями широко используются в качестве электролитов в литий-ионных аккумуляторах, суперконденсаторах и солнечных батареях на основе синтетических красителей.

В настоящей работе с помощью программного пакета MDNAES (Molecular Dynamics of Non-Aqueous Solutions) проведено молекулярно-динамическое моделирование структурных и динамических свойств бесконечно разбавленного раствора 1-бутил-3-метилимидазолия $[BmIm]^+$ (рис. 1) в пропиленкарбонате (ПК).

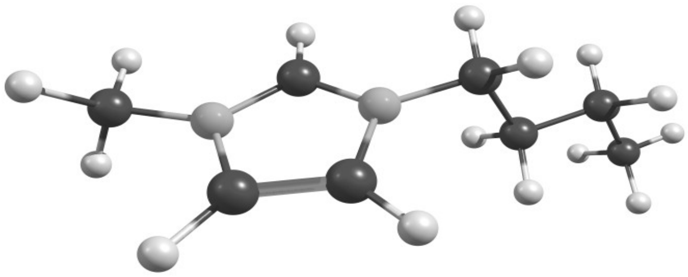


Рис. 1. Структура 1-бутил-3-метилимидазолия.

Для моделирования были использованы описанные в литературе полноатомная нежесткая модель $[BmIm]^+$ и жесткая 7-и центровая модель ПК. Валидацию использованных моделей потенциальных полей катиона и молекулы растворителя проводили путем сравнения коэффициента трансляционной самодиффузии (D_i) $[BmIm]^+$, полученного из автокорреляционной функции (АКФ) линейной скорости центра масс молекулы ПК

$$D_i = \frac{1}{3}\int_0^\infty C_{vv}\left(t\right)\mathrm{d}t\,, \tag{1}$$

и величины D_i, рассчитанной из экспериментального значения предельной ионной проводимости

$$D_i = \lambda_i^0\left(RT\big/z_i^2F^2\right). \tag{2}$$

Для изучения микроструктуры первой сольватной оболочки (ПСО) катиона $[BmIm]^+$ были использованы межатомные ион-молекулярные функции радиального распределения, распределение косинусов углов θ_1 (угол между направлением дипольного момента молекулы и вектором, направленным от координационного центра иона к координационному центру молекулы) и θ_2 (угол между характеристическим вектором молекулы и вектором, направленным от координационного центра иона к координационному центру молекулы) в ПСО катиона и зависимость средних косинусов этих углов от расстояния, а также мгновенные конфигурации ПСО. Установлено, что ПСО $[BmIm]^+$ состоит в среднем из 6 молекул ПК, ориентированных карбонильными группами к атомам водорода имидазольного кольца $[BmIm]^+$ (рис. 2).

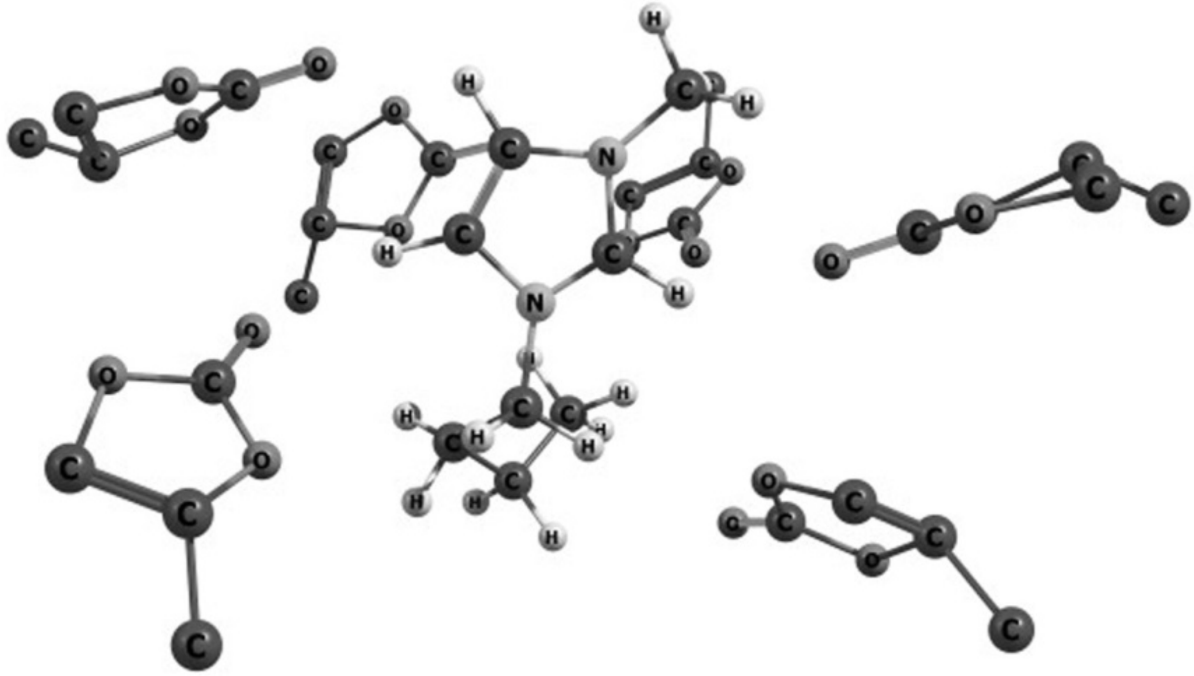


Рис. 2. Мгновенная конфигурация ПСО $[BmIm]^+$ с шестью молекулами ПК.

С целью описания динамики сольватации молекул ПК в ПСО катиона были использовали АКФ переориентации дипольных моментов молекулы ПК ($C_{\mu\mu}$), линейной (C_{vv}) и вращательной (C_{ww}) скоростей молекул, трансляционные коэффициенты диффузии, спектры заторможенных трансляций S_{vv} и либраций S_{ww}. Сравнение соответствующих функций и величин для молекул ПК в ПСО катиона и объемной части моделируемой системы показало, что вхождение молекул растворителя в первую сольватную оболочку $[BmIm]^+$ незначительно сказывается на трансляционных и вращательных степенях свободы молекул ПК, но приводит к заметному замедлению переориентации дипольных моментов молекул растовриителя.

ФОТОЛЮМІНЕСЦЕНЦІЯ ПЛІВОК ПОЛІАНІЛІНУ НА ПОЛІЕТИЛЕНОВИХ СУБСТРАТАХ

Стеців Ю. А., *Яцишин М. М.*

Львівський національний університет імені Івана Франка

yulya_hnisdyuch@ukr.net

Серед електропровідних полімерів поліанілін (ПАн) заслуговує особливої уваги завдяки його електронним та оптичним властивостям, а також високій хімічній і термічній стійкості за різних умов. Однією з цікавих оптичних властивостей ПАн є фотолюмінесценція (ФЛ) ПАн. Окрім досліджень ФЛ властивостей відновлених форм ПАн (лейкоемеральдину і емеральдину), наявні роботи, присвячені дослідженню ФЛ емеральдинових солей ПАн [1].

Синтез багатошарових композитних плівок ПАн на ПЕ субстратах (ПЕ/ПАн) *in situ* проводили шляхом окиснення 0,05 М аніліну амонійпероксодисульфатому водному розчині 0,5 М цитратної кислоти (ЦК). Умовне позначення зразків залежно від числа шарів (числа разів осадження ПАн): один шар – ПЕ/ПАн(1), два шари – ПЕ/ПАн(2), три шари – ПЕ/ПАн(3), чотири шари – ПЕ/ПАн(4) і п'ять шарів – ПЕ/ПАн(5). Фотоемісійні спектри записували за допомогою спектрофлюорометра СМ 2203 марки Solar.

Фотолюмінесцентні емісійні спектри плівок ПАн на ПЕ, збуджували світлом з довжинами хвиль (λ) 240 і 280 нм у діапазоні між 250–750 нм (рис. 1). Довжини хвиль ФЛ емісії вибрані в околі піка ~330 нм, зумовлененого $\pi \rightarrow \pi^*$ переходом в бензеноїдному циклі.

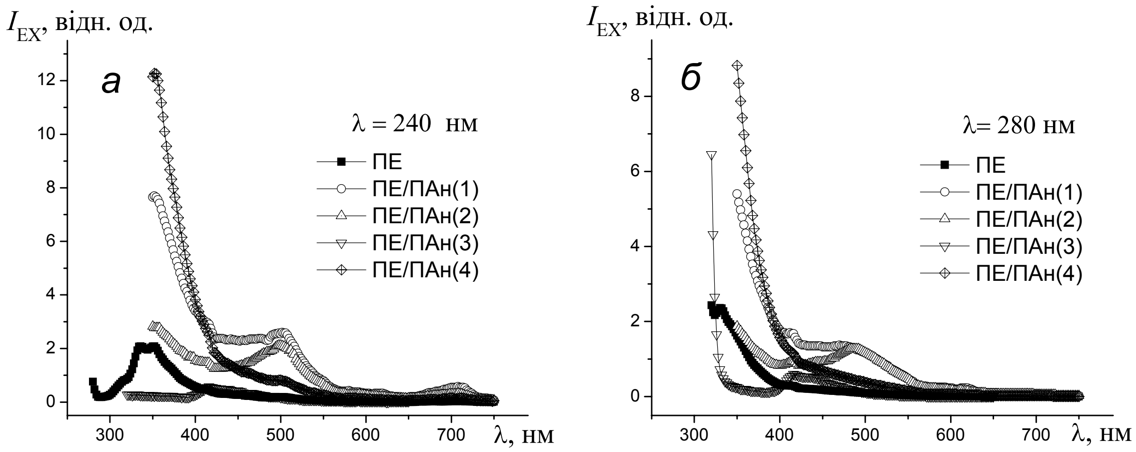


Рис. 1. Спектри фотолюмінесценції зразків ПЕ та ПЕ/ПАн при різних довжинах хвиль збудження, нм: *а* – 240 і *б* – 280

Слабкий пік (плече) ФЛ при $\lambda = \sim 412$ нм і піки при ~502 і ~706 нм відповідають $\pi \rightarrow \pi^*$ переходу, полярон $\rightarrow \pi^*$ і полярон$\rightarrow \pi$ переходу, відповідно [2]. Слабке світіння при $\lambda = \sim 412$ нм, очевидно, зумовлене наявністю у складі ПАн форми емеральдинової основи (ЕмО) [1], а світіння при ~502 і ~706 нм зумовлене наявністю форми емеральдинової солі (ЕмС) в складі плівки ПАн. В одно- і двошарових плівках інтенсивності ФЛ є вищими завдяки меншій товщині і щільніше згорнутим ланцюгам ПАн. При збільшенні числа шарів ПАн на ПЕ підкладці відбувається утворення агрегатів макромолекул ПАн із глобулярною "рихлою" морфологією, що сприяє гасінню бензеноїд-хіноїдного екситонного переходу в макромолекулах ПАн, як і у випадку ФЛ ЕмО [2].

Спектри збудження люмінесценції зразків при реєстрації люмінесценції λ = 430 і 490 нм зображені на (рис. 2). Широка смуга люмінесценції піками при 247 і 235 нм, яка простежуються на рис. 2 *а* і *б* відповідає біло-голубуватому свіченню ПЕ.

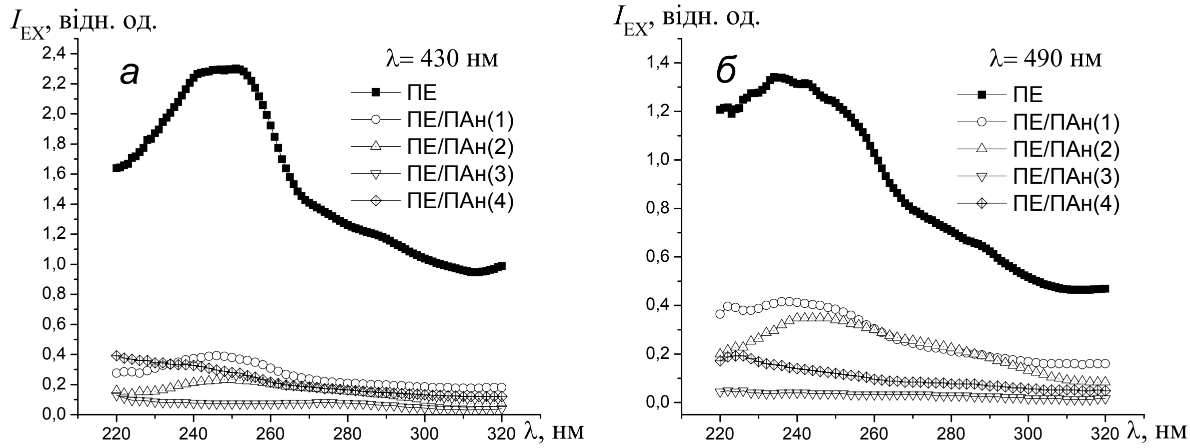


Рис. 2. Спектри збудження фотолюмінесценції плівок ПАн різної товщини на ПЕ підкладках при збудженні світлом з довжиною хвилі, нм: *а* – 430 і *б* – 490

Спектр люмінесценції одношарової плівки ПАн на ПЕ підкладці є спектром свічення ПЕ, пригашеного плівкою ПАн (рис. 2). Його інтенсивність приблизно в 6 разів менша за інтенсивність свічення чистого ПЕ (рис. 2 *а*). Інтенсивність свічення ПЕ з одно- і двошаровою плівкою ПАн при збудженні λ = 490 нм є практично такою ж як і свічення цих плівок при 430 нм. Вплив одно- і двошарової плівки ПАн на інтенсивність ФЛ ПЕ може засвідчувати про наявність у плівці незаповнених ПАн щілин між поруч розташованими його макромолекулярними агрегатами або про "щіткоподібну" будову цих плівок ПАн. Три- і чотиришарові плівки ПАн повністю гасять свічення ПЕ. Таке гасіння свічення ПЕ зумовлено повним екрануванням його поверхні шарами ПАн. Відсутність піків ФЛ ПАн в трьох і чотирьох шарових плівках може бути також зумовлена великими мікророзмірними "рихлими" агрегатами макромолекул ПАн, сформованих як на поверхні плівки, так і на нанокристалітах ПАн в структурі плівки, які екранують квазікристалічні домени і гасять бензеноїдно–хіноїдний екситонний перехід в них [2].

Встановлено, що плівки ПАн, первинно допованого цитратною кислотою на ПЕ підкладках проявляють слабке фотолюмінесцентне свічення, інтенсивність якого залежить від кількості шарів ПАн на ПЕ субстратах.

[1] J. Y. Shimano, and A. G. MacDiarmid, *Synth. Met.*, **123**, No. 2, 251–262 (2001).
[2] O. P. Dimitriev, V. V. Kislyuk, and P. S. Smertenko, Org. Electron., **8**, Nos. 2–3, 286–291 (2007).

ОСОБЕННОСТИ КИСЛОТНО-ОСНОВНЫХ И ТАУТОМЕРНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ 5'-АМИНОФЛУОРЕСЦЕИНА В СИСТЕМАХ ВОДА – ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИД

Ушакова А. В., *Чейпеш Т. А.*

Харьковский национальный университет имени В. Н. Каразина

so.alena2015@yandex.ru

Производные флуоресцеина, в частности аминофлуоресцеин (АФ), являются распространенными зондами, которые применяются при исследовании наноразмерных частиц, в том числе и биологических систем. Введение дополнительных функциональных групп оказывает значительное влияние как на константы ионизации, так и на таутомерный состав флуоресцеинов.

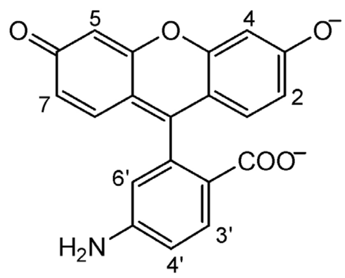


Рис. 1. Структура депротонированной формы 5'-АФ

Так, в случае 5'- АФ в диметилсульфоксиде (ДМСО), ацетонитриле и в меньшей степени в водно-этанольных смесях ранее были зафиксированы таутомерные формы, нетипичные для большинства производных: лактонный и фенолятный моноанион с депротонированной фенолятной группой [1]. Вывод об образовании данных таутомеров был сделан на основании анализа спектра поглощения моноанионной формы красителя.

В данной работе были определены кислотно-основные и спектральные характеристики 5'-АФ в смеси ДМСО – вода с содержанием органического растворителя 91.3 %. Депротонированная форма красителя представлена одним таутомером, изображенным на рис. 1.

Были определены константы диссоциации нейтральной молекулы, характеризующие превращение в одно- и далее в двухзарядный анион АФ:

$$H_2R \rightleftarrows HR^- + H^+, \quad K_{a1}$$

$$HR^- \rightleftarrows R^{2-} + H^+, \quad K_{a2}$$

Константы диссоциации 5'-АФ находили с помощью метода спектрофотометрии при постоянной ионной силе 0.005 моль/л, которая создавалась депротонированной формой компонентов бензоатных и верональных буферных

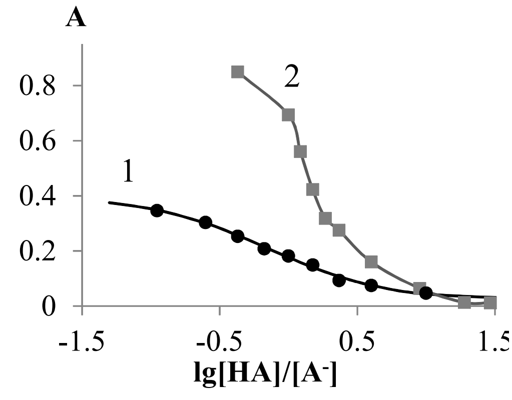


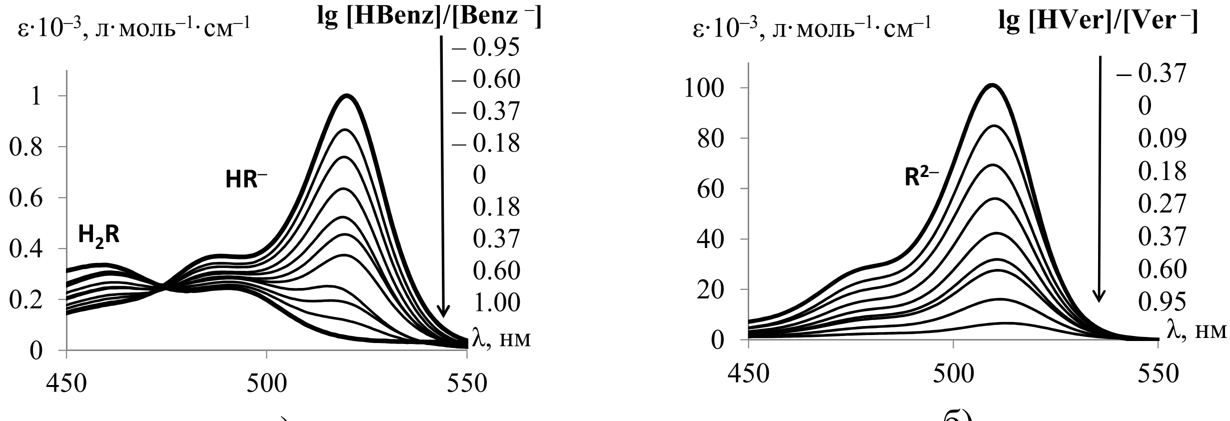
Рис. 2. Зависимости поглощения 5'-АФ от логарифма буферного отношения бензоатных при λ = 520 нм (1) и верональных при λ = 510 нм (2) буферных растворов в смеси вода – ДМСО с массовой долей ДМСО 91.3 %.

растворов. Значения pK_a бензойной и диэтилбарбитуровой кислот в смеси ДМСО–вода (91.3% масс.) составляют 8.05 и 10.74, соответственно [2]. Спектрофотометрические данные обрабатывали при постоянных значениях концентрации 5’-АФ и длине поглощающего слоя. Типичные зависимости поглощения (A) от логарифма отношения концентраций сопряженной кислоты и основания показаны на рис. 2. Для расчета значений pK_{a1} и pK_{a2} красителя использовали поглощения 8 – 9 растворов в интервале длин волн (λ) 510 – 531 нм и 500–520 нм для бензоатных и верональных буферных растворов, соответственно.

Табл. 1. Термодинамические значения pK_a 5’-АФ в смеси вода – ДМСО (массовая доля ДМСО 91.3 %, 25 °C).

Растворитель	pK_{a2}	pK_{a1}
ДМСО – вода	10.90±0.15	8.22±0.15

Результаты расчетов приведены в табл.1, откуда видно, что значения показателей констант различаются более чем на 2.5 единицы. Это позволяет достоверно определить спектр моноаниона красителя (рис. 3). Совпадение по форме спектров ди- и моноаниона говорит об идентичности хромофорных систем, а батохромный сдвиг полосы последнего на 10 нм указывает на то, что группа COOH моноаниона не диссоциирована. Низкая интенсивность спектра формы HR^- вызвана преобладанием бесцветного лактонного таутомера, сосуществующего с окрашенным таутомером моноаниона.



а) б)

Рис. 2. Спектры поглощения 5’-АФ в бензоатных (а) и верональных(б) буферных растворах при варьировании буферного отношения в смеси вода – ДМСО с массовой долей ДМСО 91.3 %. Жирные линии соответствуют спектрам поглощения индивидуальных форм, полученных в растворах 0.01 M салициловой кислоты (H_2R), 0.01 M бензоата калия (HR^-), 0.005 M NaOH (R^{2-})

[1] Т. А. Чейпеш, С. В. Шеховцов, А. Д. Рошаль, Н. О. Мчедлов-Петросян XIX Укр. конф. з неорг. хімії за участю закордонних учених: тези доп. Одеса. 2014. С.259.

[2] N. O. Mchedlov-Petrossyan, R. S. Mayorga. J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1992. Vol. 88. No. 20. P. 3025 – 3032.

ИЗУЧЕНИЕ ЛОКАЛИЗАЦИИ ИОНА ТЕТРАПРОПИЛАММОНИЯ В МИЦЕЛЛЯРНОМ РАСТВОРЕ ДОДЕЦИЛСУЛЬФАТА НАТРИЯ МЕТОДОМ МД МОДЕЛИРОВАНИЯ

Фарафонов В. С., *Лебедь А. В.*

ХНУ им. В.Н. Каразина

zappper@yandex.ru

Многие свойства веществ изменяются при их попадании в мицеллярные растворы поверхностно-активных веществ. Характерными примерами являются константы диссоциации кислот и оснований и спектры поглощения красителей. Эти явления объясняются избирательной адсорбцией частиц на поверхностях мицелл и влиянием на них электрического поля мицелл. Однако экспериментальное изучение локализации молекул в мицеллах либо очень затруднено, либо невозможно. Поэтому для подробного изучения этого вопроса имеет смысл использовать молекулярно-динамическое моделирование.

В работе изучалось поведение иона тетрапропиламмония (NPr_4^+) в присутствии мицеллы додецилсульфата натрия (ДСН). Использовалась модель иона ДС$^-$, построенная в [1] (точечные заряды на атомах перечислены в [2]). Она полноатомная, и в ней предусмотрена возможность вращения частей молекулы вокруг ковалентных связей. Параметры иона Na^+, совместимые с этой моделью ДС$^-$, также взяты из [1]. Для воды применялась модель SPC/E.

Модель иона NPr_4^+ была построена отдельно по следующему алгоритму. Сначала была выполнена квантово-химическая оптимизация геометрии иона методом DFT с обменно-корреляционным функционалом B3LYP в базисном наборе 6-31G с применением модели PCM для учета влияния воды. Затем при оптимальной геометрии иона методом MP2 в базисном наборе 6-31+G(d) было получено распределение электростатического потенциала в занимаемом ионом пространстве. На основе этих данных методом RESP были вычислены точечные заряды на атомах. В конце атомам были назначены типы из силового поля AMBER. Это обеспечило совместимость модели иона NPr_4^+ с остальными моделями, поскольку они также были построены в рамках этого силового поля.

Моделирование проводилось в три этапа: самосборка мицеллы, уравновешивание и три продуктивных прогона. Использовался программный пакет GROMACS 5.0. На всех этапах использовались периодические граничные условия, временной шаг 2 фс, метод PME для расчета электростатических взаимодействий. Радиусы обрезания невалентных взаимодействий равнялись 1.0 нм. Температура поддерживалась равной 298 K. Исходная конфигурация системы представляла собой водой кубическую ячейку воды, в которой в форме прямоугольного двойного слоя были размещены 80 ионов ДС$^-$ и Na^+. Система моделировалась в течение 5 нс, что оказалось достаточным для самопроизвольной сборки ионов ДС$^-$ в мицеллу. На втором этапе были добавлены ионы NPr_4^+ и Cl^-, и система уравновешивалась в течение 1 нс при постоянном давлении. Из конечной конфигурации путем генерации случайных скоростей были получены еще две, которые затем также уравновешивались. Каждая из трех полученных конфигураций стала исходной для продуктивного прогона. Они проводились при постоянном объеме в течение 15–30 нс. Также при этих параметрах был промоделирован NPr_4^+ в чистой воде в течение 5 нс.

Чтобы выяснить локализацию иона относительно мицеллы, была построена зависимость наименьшего расстояния от иона до поверхности мицеллы от времени (рис. 1; показано для двух прогонов). Во всех прогонах ион приближается к мицелле и затем остается на расстоянии 0.21 нм от нее. Это расстояние близко к сумме ван-дер-ваальсовых радиусов двух атомов H (0,22 нм), следовательно, ион NPr_4^+ приближается к мицелле вплотную, без промежуточного слоя воды, что говорит об его адсорбции в слое Штерна мицеллы. В свою очередь то, что ион не десорбируется в течение длительного времени, указывает на значительную энергетическую выгодность адсорбции.

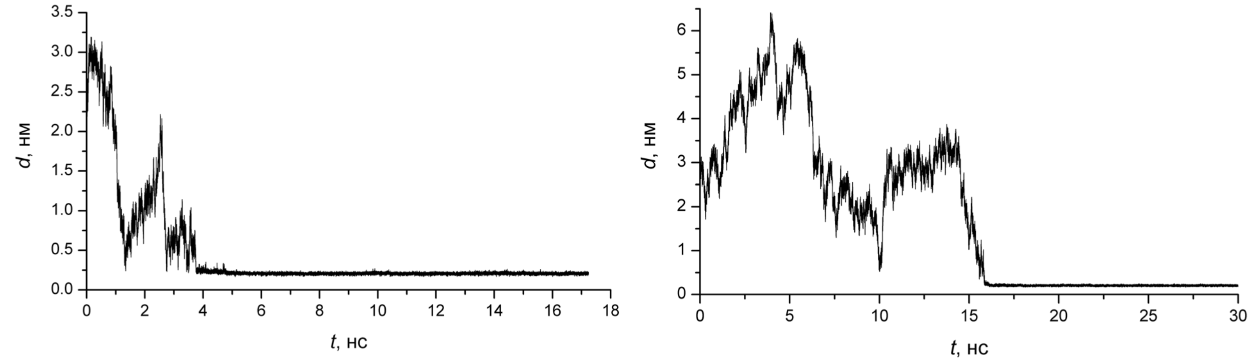


Рис. 1. Зависимость расстояния NPr_4^+ – мицелла от времени (два прогона).

Для оценки подвижности иона после адсорбции был вычислен его коэффициент диффузии и сопоставлен с таковым в чистой воде. Использовалось уравнение Эйнштейна. Результаты приведены в табл. 1.

Табл. 1. Коэффициенты диффузии иона NPr_4^+ в разных условиях.

Условия	Чистая вода	Раствор ДСН (до адсорбции)	Поверхность мицеллы
D, 10^{-9} м^2/с	1.2	1.0	0.2

Видно, что коэффициент диффузии иона в мицеллярном растворе до адсорбции близок к таковому в чистой воде, что свидетельствует о практически свободном движении иона. Некоторая разница объясняется наличием в растворе ионов Na^+ в большой концентрации. После адсорбции подвижность иона значительно снижается — коэффициент диффузии уменьшается в 5 раз.

[1] Yan H., Yuan S.L., Xu G.Y., Liu C.B. Effect of Ca2+ and Mg2+ Ions on Surfactant Solutions Investigated by Molecular Dynamics Simulation. // Langmuir. 2010. Vol.26, No.13. P.10448–10459.
[2] Roussel G., Michaux C., Perpete E.A. Multiscale molecular dynamics simulations of sodium dodecylsulfate micelles: from coarse-grained to all-atom resolution. // J. Mol. Model. 2014. Vol.20. P.2469.

ПРИРОДА ИММОБИЛИЗАЦИИ ФЕРМЕНТНОГО ПРЕПАРАТА *RAPHANUS SATIVUS L. VAR. NIGER* НА ВОДОНЕРАСТВОРИМЫХ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ПОДЛОЖКАХ

Ходыкина М.О.[1], Каздобин К.А.[1], Трунова Е.К.[1], Першина Е.Д.[2]

[1] Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского НАН Украины
[2] Межведомственное отделение электрохимической энергетики НАН Украины

chemistry89@mail.ru

Высокая реакционная активность ферментов осложняет их практическое использование, что приводит к необходимости их стабилизации. Наиболее эффективным приемом стабилизации является иммобилизация фермента на нерастворимом носителе. Методы иммобилизации классифицируются по механизму связывания фермента с подложкой. Это адсорбция, захват, сшивание белка неорганическим носителем и химическое взаимодействие (ковалентное связывание). Реализация определенного механизма связывания зависит от природы подложки, строения его поверхности и pH среды. Изменение этих параметров позволяет изменять механизм связывания и получать материалы с определенными физико-химическими и электрохимическими свойствам.

Одними из перспективных носителей, представляющих практический интерес, являются природные силикаты и алюмосиликаты (аэросил, каолин, бентонит и модифицированный фосфат-ионами бентонит).

Объектом исследования являлся нативный и иммобилизованный на водонерастворимых неорганических подложках ферментный препарат *Raphanus sativus L. Var. niger*.

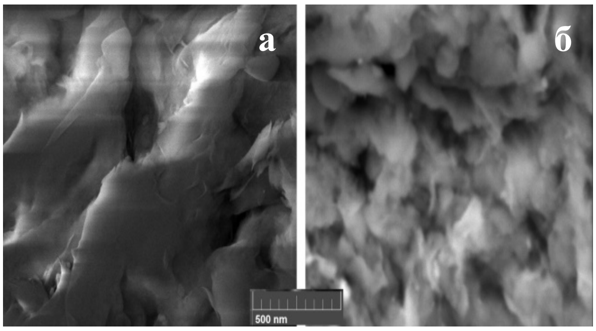
Компонентный состав ферментного препарата *Raphanus sativus L. Var. Niger,* определенный атомно-абсорбционным методом, обнаружил четыре основных иона металлов (железо, медь, никель и цинк), входящих в его состав.

Установлено, что природный бентонит селективно связывает ионы меди, модифицированный фосфат-ионами бентонит – ионы меди, железа, цинка, а аэросил и каолин – все четыре иона металла (железо, медь, никель и цинк).

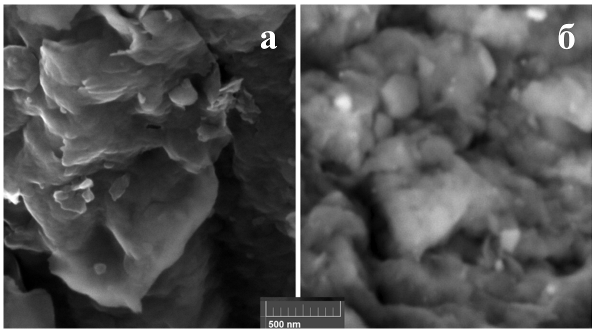
Наличие четырех основных ионов металлов в ферментном препарате свидетельствует о формировании различных каталитических и адсорбционных центров белковой молекулы.

Полученные SEM микрофотографии молекул иммобилизованного ферментного препарата подтвердили наше предположение.

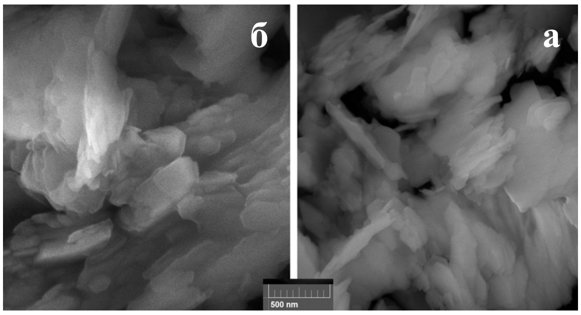
На основе современных представлений об активных центрах фермента можно выделить «карман» с разрывом «внешних» гликозидных связей, направленный вглубь белковой молекулы, структура которого не позволяет вместить более определенного числа мономерных звеньев субстрата, и «ложбину» с разрывом «внутренних» гликозидных связей на поверхности белковой молекулы фермента, вдоль которой и располагается субстрат [1].



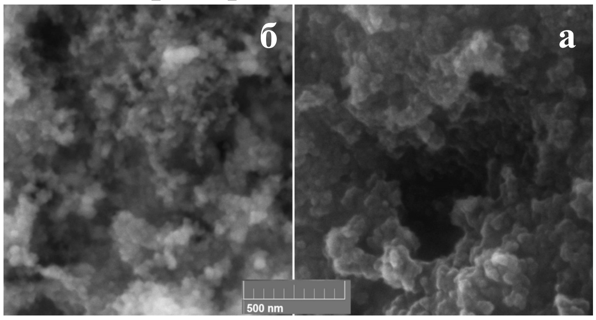
Бентонит



Модифицированный бентонит



Каолин



Аэросил

Рис. 1. SEM иммобилизованного ферментного препарата (а) и исходной поверхности неорганической подложки (б)

Так на бентоните и модифицированном бентоните формируется «ложбина»; на каолине, для которого характерно наличие кислых и щелочных центров формируется и ложбина и карман, что существенно снижает селективность подложки; на аэросиле происходит формирование кармана.

На основании исследования иммобилизации ферментного препарата *Raphanus sativus L. Var. Niger* на водонерастворимых неорганических подложках установлено изменение механизма связывания ферментов с носителем, что существенно влияет на увеличение его активности (табл.1).

Табл. 1. Активности иммобилизованных ферментных препаратов относительно субстрата $C_6H_4(OH)_2$

Препарат	Ā, е.а.
Нативный ферментный	0,1±0,01
Подложка - бентонит	0,7±0,01
Подложка - модифицированный бентонит	0,3±0,001
Подложка - каолин	0,12±0,001
Подложка - аэросил	0,42±0,001

[1] Dies G., Henrissat B. Structures and mechanisms of glycosyl hydrolases. *Structure.* **1995**. Vol 3 No 9. 853–859.

ВЛИЯНИЕ ПОЛИТИТАНОКСИДА НА КИНЕТИКУ ОБРАЗОВАНИЯ ВЗАИМОПРОНИКАЮЩИХ ПОЛИМЕРНЫХ СЕТОК

Цебриенко Т. В., Алексеева Т. Т.

Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины

mara8@ukr.net

В последнее десятилетие особенно перспективным является синтез органо-неорганических гибридных материалов. Этот интерес вызван улучшенными качествами полученных материалов за счет синергизма свойств исходных компонентов. Для контроля свойств конечного продукта необходимы сведения о кинетике протекания химических реакций образования гибридного материала. Было проведено большое количество исследований кинетики радикальной полимеризации органических составляющих в присутствии неорганического компонента, однако крайне мало изучена кинетика образования органо-неорганических взаимопроникающих полимерных сеток (ОН ВПС).

Органо-неорганические ВПС получены на основе сетчатого полиуретана (ПУ), полигидроксиэтилметакрилата (ПГЭМА) и полититаноксида $(\text{-TiO}_2\text{-})_n$.

Полититаноксид был синтезирован золь-гель методом реакцией гидролиз-конденсация изопропоксида титана (ИПТ) в среде полиоксипропиленгликоля (ПОПГ) с ММ=1000. Содержание ИПТ в ПОПГ варьировало от 0,5 до 10,0 мас.%. Количество воды в мольном соотношении к ИПТ, необходимой для протекания процесса гидролиза составляло 1:1 и 2:1 соответственно. Методом ИК-спектроскопии были выявлены полосы валентных колебаний O–Ti–O– групп с максимумами при 680 и 740 см$^{-1}$, характеризующие образования $(\text{-TiO}_2\text{-})_n$, а также полоса в области 1101 см$^{-1}$, соответствующая валентным колебаниям Ti–O–CH_2 групп, которые образуются в результате присоединения ИПТ к ПОПГ. На основе геля полититаноксида в ПОПГ получали полититансодержащий уретановый преполимер как компонент для синтеза ОН ВПС. Синтез ПГЭМА осуществлялся в среде полититансодержащего уретанового преполимера при термической полимеризации в присутствии инициатора 2,2-азо-бис-изобутиронитрил. Соотношение компонентов ПУ/ПГЭМА в органо-неорганических ВПС составляло 70/30 мас. %. Кинетические исследования проводили методом дифференциальной калориметрии на калориметре ДАК-1-1А при температуре 60 °С.

Проведенные исследования показывают, что $(\text{-TiO}_2\text{-})_n$ значительно катализирует реакцию уретанообразования, что в свою очередь существенно влияет на скорость радикальной полимеризации ГЭМА в системе ОН ВПС. При увеличении содержания $(\text{-TiO}_2\text{-})_n$ наблюдается значительное уменьшение скорости образования ПГЭМА (рис. 1, 2). Это связано с проявлением так называемого “клеточного” эффекта, который возникает в результате значительного нарастания вязкости в системе из-за высокой скорости уретанообразования в системе ОН ВПС. В вязкой реакционной среде повышается вероятность рекомбинации первичных радикалов и понижается эффективность инициирования, особенно при низких концентрациях мономера. Кроме того, наблюдается закономерное увеличение максимального значения приведенной скорости (W_{max}) радикальной полимеризации ПГЭМА в ОН ВПС, где (-TiO_2-) был получен при мольном соотношении воды к ИПТ равном 2:1 по сравнению с соотношением 1:1 (рис. 1, 2). Это, по-видимому, связано со структурными особенностями образованного (-TiO_2-)$_n$.

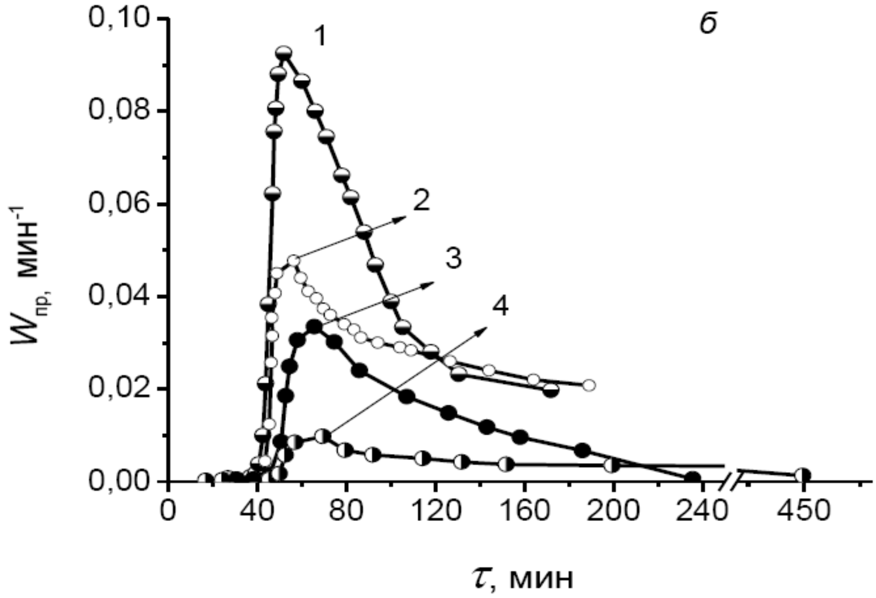


Рис. 1 Зависимость приведенной скорости ($W_{пр}$) полимеризации ГЭМА от времени в ОН ВПС при мольном соотношении ИПТ/H_2O = 1:1 и варьировании содержания ИПТ в ПОПГ, мас. %: 1 -0,5; 2 – 2,0; 3 -5,0; 4 – 10,0.

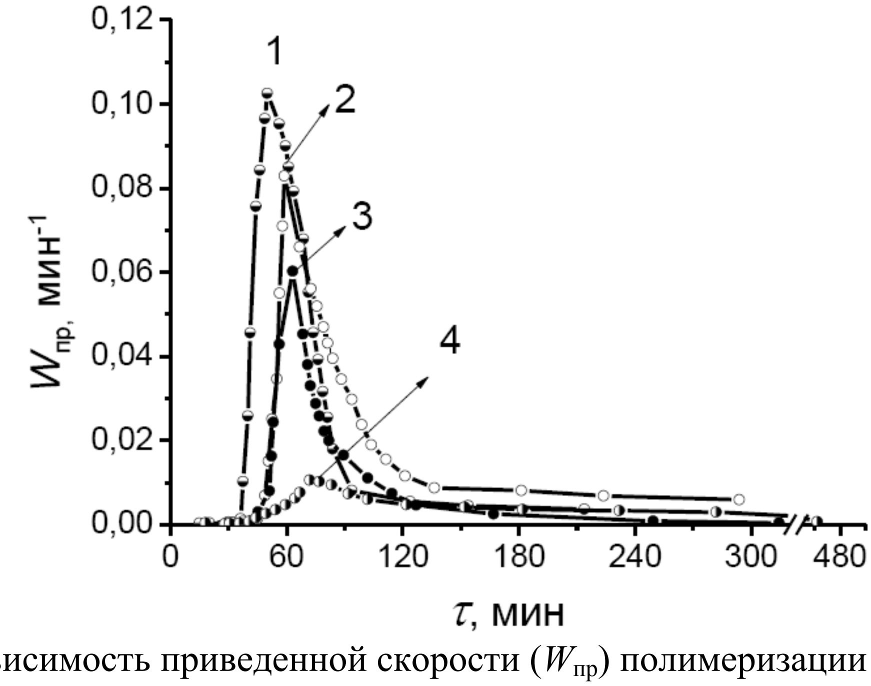


Рис. 1 Зависимость приведенной скорости ($W_{пр}$) полимеризации ГЭМА от времени в ОН ВПС при мольном соотношении ИПТ/H_2O= 1:2 и варьировании содержания ИПТ в ПОПГ, мас. %: 1 -0,5; 2 – 2,0; 3 -5,0; 4 – 10,0.

ТВЕРДОФАЗОВИЙ СИНТЕЗ ПОЛІАНІЛІНУ І КОМПОЗИТУ КАОЛІН/ПОЛІАНІЛІН

Ціко У. В., *Яцишин М. М.*

Львівський національний університет імені Івана Франка,

ulyana.ziko@gmail.com

Поліанілін (ПАн) – поліаміноарен, стехіометричний склад якого зазвичай представляють наступною формулою $[(-B-NH-B-NH)_y(B-N=Q=N)1-y]_x$, де B відповідає бензоїдним, а Q – хіноїдним циклам відомий, y – ступінь окиснення а x – число елементарних ланок в макромолекулярному ланцюгу [1]. Цей полімер є одним із найбільш досліджуваних та технологічно важливих електропровідних полімерів. В останні роки поєднанням властивостей ПАн і різних речовин нанорозмірного масштабу створюють гібридні композити (ГК). Окремою групою ГК є композитні матеріали на основі ПАн і природних мінералів (ПМ) як от галоїзит, монтморилоніт, клоїзит, каолін, глауконіт та багато інших мінералів-глин.

За результатами досліджень встановлено, що гібридні композиційні матеріали на основі поліаніліну і ПМ володіють синергічними властивостями, які є недосяжними для кожного окремо взятого компонета.

Найпоширенішими галузями застосування ГК є окисно-відновні конденсатори (суперконденсатори), електромагнітні екрани, акумулятори водню, хемосенсори, біосенсори, електрокаталітичні системи, електрореологічні рідини, компоненти антикорозійних покрить металів і сплавів, газорозділювальні і водоочищувальні мембрани, адсорбенти іонів важких металів, галогенід іонів, органічних речовин тощо. Основним з методів синтезу ПАн і композитів на його основі є хімічне окиснення аніліну (Ан) в розчинах різних кислот. Однак, ПАн і композити можна отримувати твердофазовим синтезом, помелом кристалічних солей Ан і окисників, а композитів – кристалічних солей Ан, окисників і ПМ. Нами запропоновано проводити твердофазовий синтез без перемелювання реагентів в статичних пневмохімічних умовах.

Для твердофазового синтезу ми використовували кристалічні: анілін сульфат $(C_6H_5NH_2)_2H_2SO_4)$, амоній пероксодисульфат $(NH_4)_2S_2O_8)$ і каолін (Кн). Пневмохімічний синтез проводили в тефлоновій пресформі. Після синтезу зразки подрібнювали, промивали дистильованою водою, ацетоном і сушили в ексикаторі над концентрованою H_2SO_4 впродовж 24 год, і досліджували за допомогою різних фізико-хімічних методів аналізу.

Дифрактограми зразків реєстрували за допомогою дифрактометра ДРОН-3 (Cu Kα, λ= 1,54060 Å). Ультра-фіолетовий (УФ-В) аналіз зразків у розчинах N-метил-2-пірролідінону в діапазоні 200 – 1000 нм проводили за допомогою спектрофотометра ULAB S 108UV. Інфрачервоний спектральний аналіз із Фур'є перетворенням (ІЧ-ФП) порошкоподібних зразків проводили в діапазоні 4000 – 650 $см^{-1}$ за допомогою спектрофотометра NICOLET IS 10. Морфологію і склад ПАн і композиту Кн/ПАн досліджували за допомогою скануючого електронного мікроскопа-мікроаналізатора РЕММА-102-02, обладнаного рентгенівським енерго дисперсійним аналізатором.

Структуру отриманих продуктів досліджували за допомогою рентгенівської (рис. 1 *а*), УФ-В (рис. 1 *б*) і ІЧ-ФП спектроскопії (рис. 2 *а*).

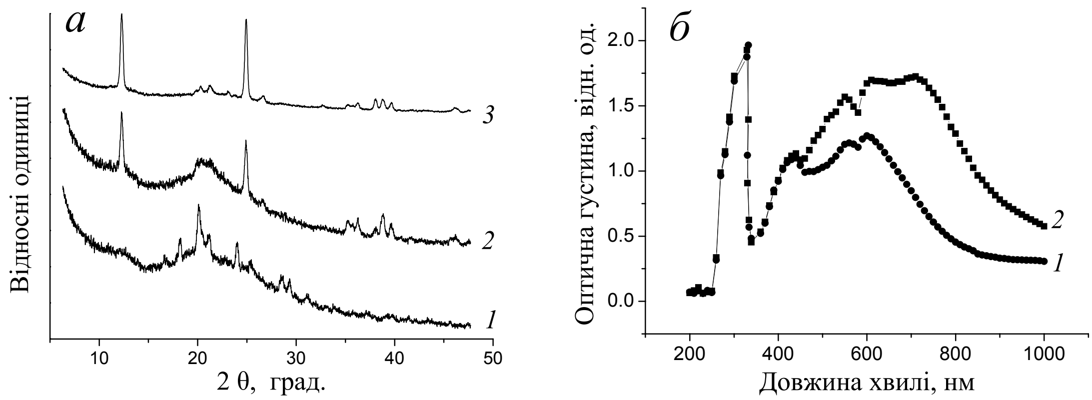


Рис. 1. Дифрактограми (*а*) і УФ-В спектри (*б*) зразків: ПАн – *1*, Кн/ПАн – *2* і Кн – *3*

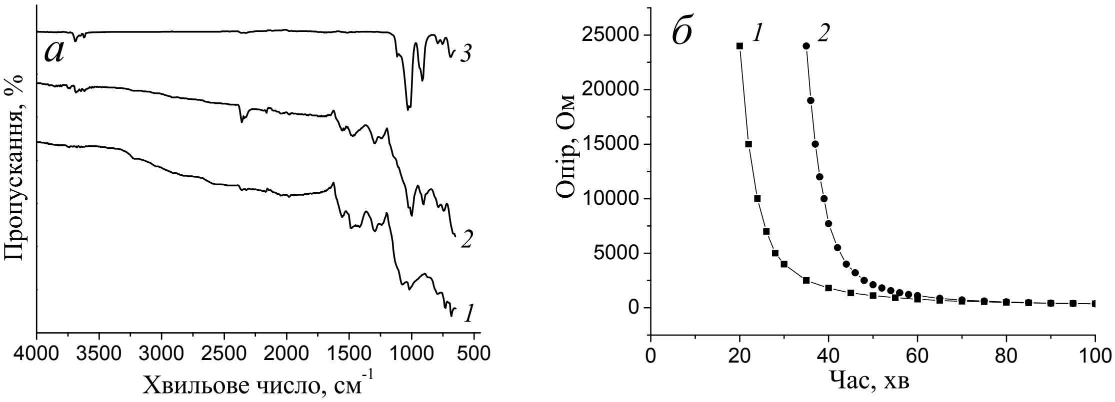


Рис. 2. *а* – ІЧ-ФП спектри ПАн (*1*), Кн/ПАн (*2*) і Кн (3). *б* – кінетика утворення ПАн (*1*) і Кн/ПАн (*2*) в процесі твердофазового синтезу

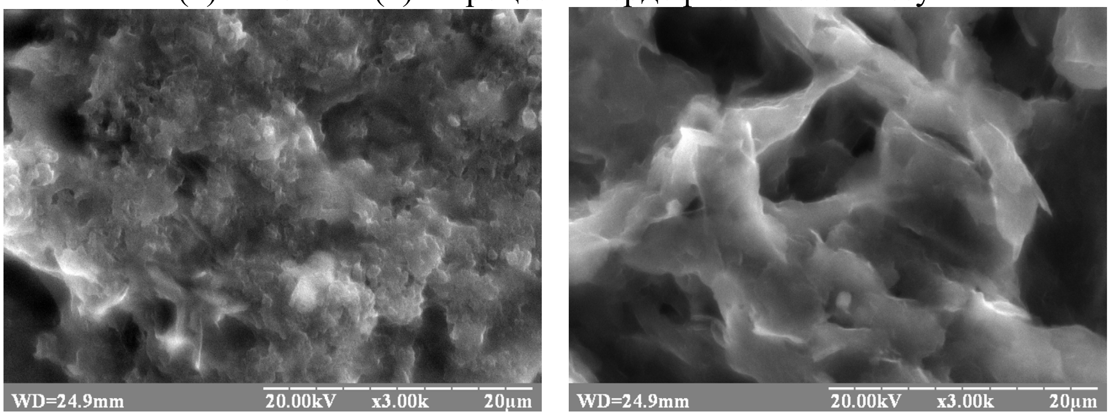


Рис. 3. СЕМ зображення зразків: *а*– ПАн і *б* – Кн/ПАн. × 3 000 разів

Дифрактограми і оптичні спектри засвідчують про утворення в процесі синтезу великої частки олігомерного ПАн в складі зразка чистого ПАн. Структура поліаніліну в зразку ПАн є дещо відмінною від його структури в зразку Кн/ПАн, що зумовлено впливом Кн. Для кінетичних кривих (рис. 2 *б*) притаманний індукційний період з різною тривалістю. Поліанілін в зразках загалом є аморфно-кристалічним (рис. 1 а, і рис. 3). Запропонований метод синтезу може бути використаний для синтезу олігомерних сполук ПАн.

[1] MacDiarmid A.G. Nobel Lecture: ‘‘Synthetic metals’’: A novel role for organic polymers // Rev. Modern Phys. 2001. 73(3). P. 701–712.

ПОЛІАНІЛІНОВИЙ ХЕМОСЕНСОР НА МЕТАНОЛ

Чернюх І. В., *Семенюк Ю. Я.*

Львівський національний університет імені Івана Франка

ihorcherniuh@gmail.com

Електрохімічне окиснення метанолу є важливим з погляду його використання в паливних елементах та сенсорах, тому необхідним є пошук ефективних каталізаторів цього процесу. Наноструктурований паладій та його композити з поліаніліном (ПАн) є перспективними в цій якості, тому метою роботи була апробація таких композитів як сенсори на метанол [1–2].

Осадження поліаніліну у формі лейкоемеральдину проводили потенціодинамічним методом з 0,5 М розчину аніліну в 1 М розчині сульфатної кислоти, скануючи потенціал від -0,1 до 1,2 В. Паладій осаджували хімічно одно- – п’ятиразовою експозицією поліанілін-модифікованого платинового електроду у 10^{-3} М розчині паладієвого прекурсору протягом заданого часу. Сенсорні властивості ПАн-Pd-модифікованих електродів досліджували методом циклічної вольтамперометрії. Розгортку потенціалу здійснювали від -0,1 до 1 В з швидкістю 50 мВ/с. Експеримент проводили в 1 М розчинах сульфатної кислоти з вмістом метанолу 0,5-2,0 моль/л.

Отримані циклічні вольтамперограмми (ЦВА) свідчать про те, що окиснення метанолу неможливо однозначно ідентифікувати на фоні окисно-відновних струмів поліаніліну. Це може бути зумовлено тим, що кількість осаджених наночастинок паладію є недостатньою для внесення визначального вкладу в електрохімічну поведінку системи. На ЦВА наявні тільки характеристичні піки поліаніліну, сила струму яких збільшується зі збільшенням вмісту паладію. Висота відповідних максимумів зменшується із збільшенням концентрації метанолу, положення максимумів поступово зміщується. Такі результати ЦВА пояснюються адсорбцією метанолу на поверхні поліаніліну з «блокуванням» активних окисно-відновних центрів. Тому надалі ступінь заповнення поверхні та кінетику адсорбції аналізували використовуючи рівняння ізотерми адсорбції Ленгмюра зі значень струмів піків переходів лейкоемеральдин/емеральдин (ЛМ/ЕМ) та пернігранілін/емеральдин (ПНАн/ЕМ) за відсутності та в присутності метанолу [3].

Як видно з рис. 1, ступінь заповнення поверхні зростає із збільшенням концентрації метанолу і становить 0,35 для 2 М CH_3OH для переходу ЛМ/ЕМ і 0,52 для 2 М CH_3OH для переходу ПНАн/ЕМ.

$$\frac{\theta}{1-\theta} = f(C_{CH_3OH})$$

є лінійною для переходів ЛМ/ЕМ та ПЕ/ЕМ і відповідні константи адсорбції становлять КЛМ/ЕМ = 0,244 та КПНАн/ЕМ = 0,512.

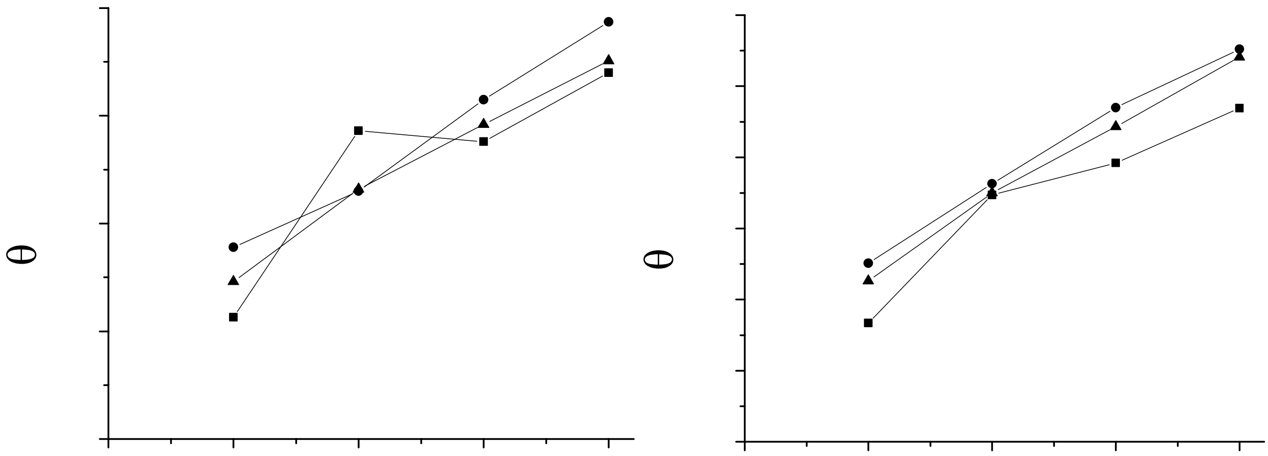


Рис. 1. Залежність ступеня заповнення поверхні робочого електроду з (1) однією, (2) трьома, (3) п'ятьма експозиціями від концентрації метанолу; (a) для переходу ЛМ/ЕМ, (b) для переходу ПНАн/ЕМ

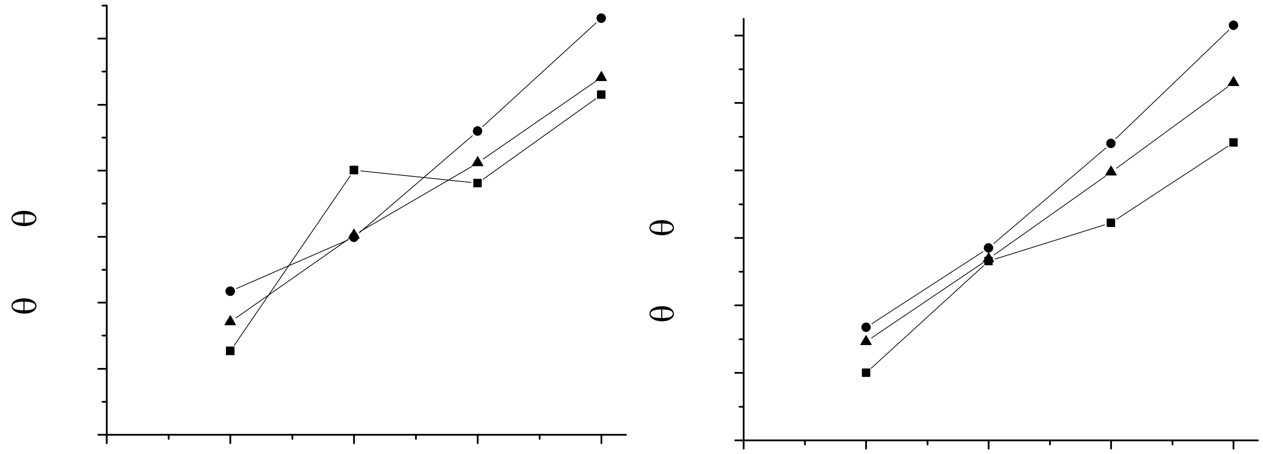


Рис. 2. Залежність $\frac{\theta}{1-\theta}$ від концентрації метанолу для робочого електроду з (1) однією, (2) трьома, (3) п'ятьма експозиціями; (a) для переходу ЛМ/ЕМ, (b) для переходу ПНАн/ЕМ

Тож, виходячи з отриманих результатів, можна стверджувати, що дані композити мають перспективу при використанні для експрес-визначення вмісту метанолу в промислових, технічних рідинах (лакофарбові вироби, технічний спирт, суміші та композити на їх основі).

[1] Athawale A. A., Bhagwat S. V., Katre P.P. *Sensors and Actuators* B **114** (2006) 263-267.
[2] Pandey R. K., Lakshminarayanan V. *J. Phys. Chem. C* **113** (2009) 21596-21603.
[3] Prasad K. R., Munichandraiah N. *J. Power Sources* **103** (2002) 300-304.

РАСЧЕТ ПАРАМЕТРОВ ИОННОЙ СОЛЬВАТАЦИИ ПО ДАННЫМ ЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОВОДИМОСТИ В РАСТВОРАХ ВОДНО-ДИОКСАНОВЫХ СМЕСЕЙ

Шевченко Ю. А., Ефимов П.В.

Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина

Juliash-ko@mail.ru

Предельная ионная подвижность в растворах является фундаментальным физико-химическим свойством электролитных растворов. На современном этапе теоретическое описание ионной подвижности сталкивается с определенными трудностями учета межчастичных взаимодействий. Существующие теории по-разному подходят к ключевой проблеме взаимодействия ион-растворитель.

Многие подходы в той или иной степени используют приближение в рамках хорошо известного закона Стокса.

Уравнение Стокса для ионной подвижности не предусматривает специфики межчастичного взаимодействия, однако четко выделяет основные факторы, влияющие на подвижность: заряд иона, радиус движущейся частицы, вязкость среды и граничные условия на поверхности сферы. Межчастичные взаимодействия могут оказывать влияние на три последних фактора.

Применение смешанных растворителей позволяет существенно расширить и разнообразить сферу применения неводных сред. Вариация смесей растворителей может соответственно варьировать и их свойства.

Были определены эмпирические параметры сольватационной способности растворителя из ионной подвижности водно-диоксановых и неводно-диоксановых систем.

Полученные величины характеризуют сольватационные особенности растворителей и содержат дополнительную информацию специфичную для ионной сольватации и могут быть использованы для прогнозирования физико-химических свойств электролитных систем. Использование данных эмпирических параметров имеет ряд преимуществ по сравнению с традиционными. Определяемые величины предельной молярной электрической проводимости достаточно точны и для многих систем нет необходимости проводить специальные исследования по определению искомых величин, можно использовать уже имеющиеся литературные данные.

АВТОРСЬКИЙ ПОКАЖЧИК

ЗМІСТ

НАУКОВЕ ВИДАННЯ

VIII Всеукраїнська наукова конференція студентів та аспірантів "Хімічні Каразінські читання - 2016" (ХКЧ'16)

Тези доповідей

18–20 квітня 2016 року

Відповідальні за випуск *Н. О. Леонова*

Комп'ютерна верстка *Я. В. Колесник*

Підписано до друку XX.04.12		Формат 60x84/16
Папір офсетний		Друк різограф
Друк. арк – ?????	Обл.-вид. арк. – ????	Наклад 150 прим.
Ціна договірна		Зам. ??? – ??

Видавець і виготовлювач
Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна,
61022, м. Харків, пл.. Свободи, 4.
Свідоцтво суб'єкта видавничої справи ДК №3367 від 13.01.2009

Видавництво ХНУ імені В.Н. Каразіна
Тел. : 707-24-32