

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ СПбГУ

СТУДЕНЧЕСКИЙ СОВЕТ ХИМИЧЕСКОГО ФАКУЛЬТЕТА СПбГУ

IV НАУЧНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ
СТУДЕНТОВ И АСПИРАНТОВ
ХИМИЧЕСКОГО ФАКУЛЬТЕТА
СПБГУ

*20–23 апреля, 2010 г.
Россия, Санкт-Петербург*

ТЕЗИСЫ ДОКЛАДОВ

Санкт-Петербург
ВВМ
2010

*Тезисы докладов
(печатаются в авторской редакции)*

Ч52 IV научная конференция студентов и аспирантов химического факультета СПбГУ. 20–23 апреля, 2010 г.: Тезисы докладов. — СПб.: ВВМ, 2010. — 216 с.

ISBN 978-5-9651-0439-0

ISBN 978-5-9651-0439-0

© Химический факультет СПбГУ,
2010

© Издательство «ВВМ», 2010

ОРГКОМИТЕТ КОНФЕРЕНЦИИ:

Билибин Александр Юрьевич, декан химического факультета, проф. —
председатель оргкомитета;

Шумилова Галина Ивановна, доцент —
зам. председателя оргкомитета;

Николаева Дина Николаевна, доцент;

Кинжалов Михаил Андреевич, студент;

Ростовский Николай Витальевич, студент

Секция 1. Неорганическая химия:

председатель — *Чежина Наталья Владимировна*,
секретарь — *Горбунов Артем*

Секция 2. Аналитическая химия:

председатель — *Родинков Олег Васильевич*,
секретарь — *Шишов Андрей*

Секция 3 Физическая химия:

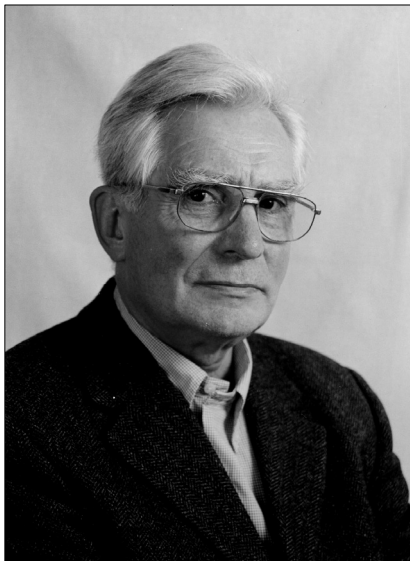
председатель — *Сизов Владимир Викторович*,
секретарь — *Старикова Анна*

Секция 4 Органическая химия:

председатель — *Костиков Рафаэль Равилович*,
секретарь — *Ледовская Мария*

Успеха и удачи!

*Пожелания декана Химического факультета
участникам
IV Конференции студентов и аспирантов Химического
факультета СПбГУ*



Дорогие друзья!
Уважаемые коллеги!

Я с полным правом могу использовать именно такое обращение к вам, так как, участвуя в нашей Конференции, вы продемонстрировали высокий профессиональный уровень, заявив о себе как о реальных высококвалифицированных химиках.

В этом году мы проводим уже четвертую по счету конференцию и можем считать, что она уже стала традиционной. Я ознакомился со списком участников (подано больше ста заявок), с содержанием тезисов и убедился в том, что работы, которые ведут наши сту-

денты и аспиранты находятся на самом передовом фронте не только современной химической науки, но и наук смежных — биологии, медицины, материаловедения.

Наша конференция проходит в знаменательный для Университета год — год присвоения ему вместе с МГУ особого статуса. Что это значит для всех нас? Прежде всего, Университет приобретает гораздо больший объем прав и полномочий. Возможно, если вы останетесь продолжать свою деятельность в Университете, через несколько лет вы сможете стать кандидатом или доктором наук Санкт-Петербургского государственного университета. Но самое главное — это весьма значительные средства, которые государство выделяет на обновление материально-технической базы Университета. Уже через три года мы будем работать на самом современном

оборудовании, а это значит, что каждый из нас сможет найти свое достойное место в науке, самореализоваться.

Кроме того, это сделает наш Университет привлекательным для учебы и работы в нем наших зарубежных коллег, создаст условия для обмена мыслями, идеями, информацией. Полагаю, что уже следующую конференцию мы можем провести с приглашением коллег из других университетов.

Позвольте пожелать всем участникам Конференции успеха и удачи, причем не только в презентациях, но и во всей дальнейшей учебе и работе, а также поблагодарить организаторов за ту огромную работу, которую они провели.

Не будем останавливаться на достигнутом!

*Д.х.н., профессор, декан
Химического факультета*

 *А. Ю. Билибин*

Секция 1

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ПОСЛОЙНЫЙ АНАЛИЗ ТОНКИХ ПЛЕНОК С ПОМОЩЬЮ ВРЕМЯПРОЛЕТНОЙ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ С ИМПУЛЬСНЫМ ТЛЕЮЩИМ РАЗРЯДОМ

Губаль А. Р.

магистрант, кафедра аналитической химии, 2 курс

д.ф.-м.н., проф. *Ганеев А. А.*

В связи с активным развитием нанохимии и химии материалов возникает потребность в эффективных методах послойного анализа тонких пленок и многослойных покрытий. Причем требования к этим методам все больше ужесточаются: метод должен быть быстрым, точным, чувствительным, обладать слабыми матричными эффектами и должен позволять анализировать различные по толщине и проводимости материалы с разрешением до монослоя. Анализ плоских наноструктур возможен с помощью целого ряда методов, однако ни один из них на данный момент не удовлетворяет всем указанным требованиям [1, 2].

В настоящей работе предложен метод послойного анализа широкого круга сверхтонких пленок и многослойных планарных наноструктур на основе времяпролетной масс-спектрометрии с импульсным тлеющим разрядом.

Предлагаемый метод был экспериментально опробован для анализа твердотельных проб [4–6]. Показано, его успешное применение для прямого определения как макро-, так и микрокомпонентов в пробах различной проводимости (проводники, полупроводники и диэлектрики). Метод обладает низкими пределами обнаружения, широким диапазоном линейности, высокой точностью, малым временем анализа.

Проведена работа по решению проблем интерференций и градуировки. Показано, что при оптимизации параметров разряда и использовании небольшой (0,3 %) добавки водорода в разрядный газ удается на несколько порядков уменьшить влияние газовых и кластерных компонентов [4]. Для решения проблем градуировки был опробован метод относительных чувствительностей [5]. Полученные результаты позволяют использовать коэффициенты относительной чувствительности для полуколичественного анализа твердотельных объектов без использования стандартных образцов состава.

Получены концентрационные профили ряда покрытий различной толщины и проводимости (медного покрытия толщиной 1 мкм на кремниевой подложке, платинового покрытия на ниобии, толщиной 14 мкм,

тонкой пленки нитрида галлия на сапфире, многослойной структуры SeAs-Ag (10 слоев), состоящей из «толстых» (50 нм) слоев SeAs и очень тонких (не более 3 нм) слоев Ag. Оптимизацией условий разряда (ток, давление, напряжение, длительность и частота импульсов, задержка выталкивающего импульса) удалось получить и стабилизировать необходимые скорости распыления.

Проведенные опыты позволяют оценить аналитические характеристики предлагаемого метода следующим образом: послойное разрешение — 1–3 нм, скорость распыления около 3 нм/с (регулируется выбором условий анализа), глубина анализа до нескольких сот микрон, пределы обнаружения — 10–100 ppb, при этом процедура градуировки предельно проста. По каждой из характеристик он не уступает существующим методам послойного анализа, а по большинству из них превосходит их на несколько порядков. Данные характеристики открывают широкие перспективы применения данного метода.

Л и т е р а т у р а

[1] Pisonero J., Fernandez B., Pereiro R., Bordel N., Sanz-Medel A., *Trends in Analytical Chemistry*, **25**, 1, 11–18 (2006).

[2] Oswald S., Baunack S., *Thin Solid Films*, **425**, 9–19 (2003).

[3] Aldave de las Heras L., Actis-Dato O.L., Betti M., Toscano E.H., Tocci U., Fuoco R., Giannarelli S., *Microchemical Journal*, **67**, 333–336 (2000).

[4] Ганеев А.А., Губаль А.Р., Потапов С.В., Тюкальцев Р.В., Злоторович А., *Масс-спектрометрия*, **6**, 1, 67–76 (2009).

[5] Ганеев А.А., Губаль А.Р., Потапов С.В., Тюкальцев Р.В., *Журн. Аналит. Химии*, **64**, 7, 715–723 (2009).

[6] Ганеев А.А., Губаль А.Р., Потапов С.В., Тюкальцев Р.В., *Масс-спектрометрия*, **6**, 4, 289–294 (2009).

ВЫЯВЛЕНИЕ И ИДЕНТИФИКАЦИЯ ПЕПТИДОВ АЛЬБУМИНА, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ФОСФОРОРГАНИЧЕСКИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ, С ПРИМЕНЕНИЕМ МЕТОДОВ ХРОМАТОГРАФИИ И МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ

Гладилович В. Д.

студент, кафедра органической химии, 5 курс

к.х.н. *Подольская Е. П.*,

д.х.н. *Зенкевич И. Г.*

На сегодняшний день диагностика отравлений фосфорсодержащими органическими соединениями является задачей первоочередной значимости. Во-первых, симптомы отравления ФОСами могут совпадать с симптомами различных заболеваний, во-вторых к ФОСам относятся не только ряд пестицидов (в частности параоксон), но и ряд боевых отравляющих веществ, таких как зарин, зоман, VR. В соответствии с федеральной целевой программой «Уничтожение запасов химического оружия в Российской Федерации» важным представляется обеспечение безопасности персонала объектов по хранению и уничтожению химического оружия, контроль здоровья граждан, проживающих и работающих в зоне защитных мероприятий.

Ряд белков, в том числе альбумин, способен образовывать стабильные аддукты с ФОС. Целью данной работы явилась разработка методики, позволяющей выделить и идентифицировать пептиды альбумина, модифицированные фосфорсодержащими соединениями, которая включает в себя следующие стадии:

1. Выделение альбумина из плазмы или сыворотки крови методом аффинной хроматографии. Контроль чистоты выделенного альбумина (SDS гель-электрофорез в полиакриламидном геле)
2. Ферментативный гидролиз белка (с трипсином). Контроль прохождения гидролиза (МС-анализ), предварительный поиск модифицированных пептидов
3. Обогащение образца фосфорсодержащими пептидами (металл-аффинная хроматография на сорбенте, содержащем Fe(III))
4. МС-анализ пептидов после металл-аффинной хроматографии, идентификация модифицированных пептидов (МС-МС-анализ)

Важно отметить, что по существующим методикам модификации определяются косвенно, после реактивации и дериватизации. Наша методика предполагает работу с модификациями напрямую, ранее подобные исследования не проводились.

Предложенная методика была опробована на сыворотке крови крысы, *in vitro* обработанной параоксоном. Обнаружен сайт модификации (рис. 1). Сдвиг масс на 136.029 Да соответствует массе остатка параоксона, присоединенного к одной из аминокислот. По результатам МС-МС-анализа был идентифицирован пептид сывороточного альбумина крысы с MH^+ 2096.05 Да, модифицированный по тирозину 411 $Y_{Prx}TQKAPQVSTPTLV$ EAAR.

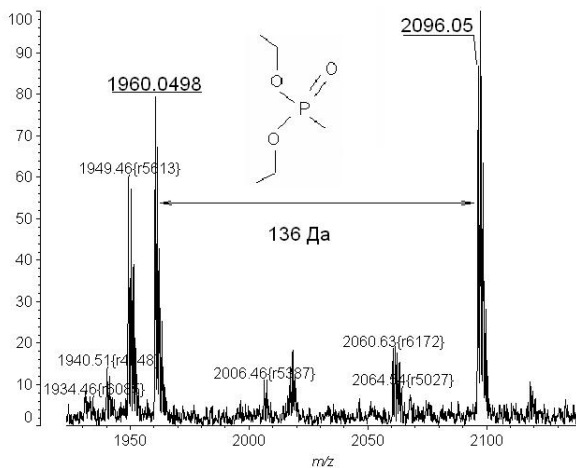


Рис. 1. Сигнал пептида $Y_{Prx}TQKAPQVSTPTLV$ EAAR, модифицированного параоксоном. Масс-спектрометр Axima (MALDI-TOF-TOF, Shimadzu, Япония)

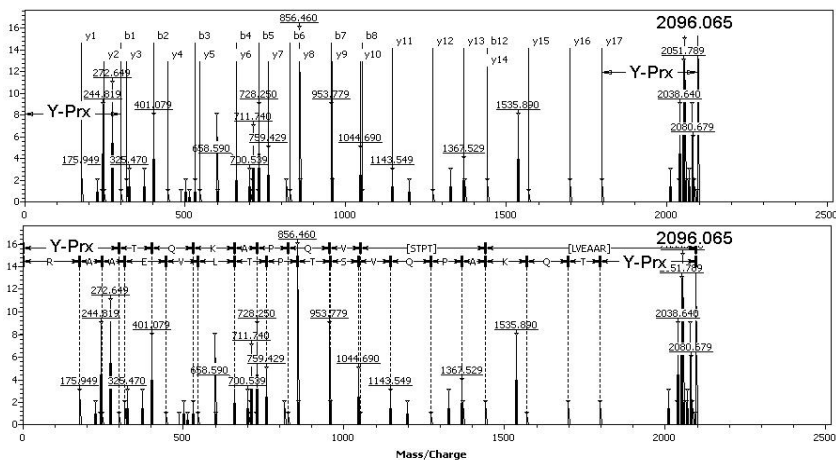


Рис. 2. МС-МС спектр пептида $Y_{Prx}TQKAPQVSTPTLV$ EAAR с MH^+ 2096.05 Да, принадлежащий сывороточному альбумину крысы и модифицированный параоксоном по тирозину-411

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПРИНЦИПА ЛИГАНДНОГО ОБМЕНА В УСЛОВИЯХ ВЫСОКОЭФФЕКТИВНОЙ ТОНКОСЛОЙНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ АМИНОКИСЛОТ

Вилкова А. Н.

студент, кафедра органической химии, 5 курс

д.х.н., проф. *Карцова А. А.*

В лаборатории хроматографии СПбГУ накоплен опыт по использованию процессов комплексообразования, включая лигандный обмен, при элетрофоретическом определении биологически активных соединений в сложных матрицах природного происхождения. Публикации о подобных подходах в условиях ТСХ практически отсутствуют, хотя создание экспрессных методик в целях медицинской диагностики и контроля качества фармацевтических препаратов и пищевых продуктов крайне актуально. В рамках данной работы рассмотрена перспективность подобного подхода в режиме высокоэффективной тонкослойной хроматографии (ВЭТСХ) с денситометрическим детектированием. В качестве модельных систем выбраны поглощающие и не поглощающие в УФ-области аминокислоты (глицин, аланин, валин, фенилаланин), что обусловлено их диагностической важностью и наличием в их молекулах функциональных амино- и карбоксигрупп, способных к комплексообразованию с катионами металлов. К тому же именно эти соединения наиболее тщательно изучены нами методом лигандообменного капиллярного электрофореза (ЛОКЭ). В качестве металлов-комплексообразователей исследованы ионы меди, кадмия, никеля и кобальта. Обсуждаются критерии выбора систем лигандного обмена в условиях ВЭТСХ.

Для не поглощающих в УФ-свете аминокислот лучшие результаты получены с использованием немодифицированного силикагеля и органических систем с добавкой ионов Cu^{2+} . Предел обнаружения при этом значительно ниже, чем с использованием детектирования нингидрином. Результаты, полученные методом видеоденситометрии, подтверждены независимо спектральными характеристиками исследуемых систем.

Работа выполнялась на аппаратуре для ТСХ с видеоденситометрическим детектированием (254 нм, 356 нм) (ООО «ИМИД», г. Краснодар).

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ДИ-2-ЭТИЛГЕКСИЛ СУЛЬФОСУКЦИНАТА НАТРИЯ В КАЧЕСТВЕ КАТИОНООБМЕННОЙ ДОБАВКИ ДЛЯ ПОЛИМЕРНЫХ ХИМИЧЕСКИХ СЕНСОРОВ

Орлов С. Н.

студент, кафедра радиохимии, 4 курс

к.х.н., ст. преп. *Кирсанов Д. О.*

Ионоселективные электроды (ИСЭ) с матрицей на основе пластифицированных полимеров получили широкое распространение при решении различных задач аналитической химии. Привлекательной особенностью этого типа устройств являются относительная простота и дешевизна приборного оформления метода ионометрии, а также высокая экспрессность анализа.

Мембрана на основе пластифицированного полимера (обычно ПВХ) — основной компонент любого ИСЭ. Для задания электрохимических свойств такой мембраны (чувствительности, селективности и др.) используются нейтральные, либо заряженные органические лиганды и ионообменные соединения. Последние используются для снижения электрического сопротивления мембран, облегчения ионного транспорта на границе мембрана/раствор, оптимизации селективности и др.

В качестве ионообменных добавок для мембран, чувствительных к различным катионам традиционно используются производные тетрафенилбората (ТФБ). Однако, для ряда приложений ИСЭ, например, для анализа сильно кислых растворов, применение ТФБ осложняется его ограниченной стабильностью к кислотному гидролизу. В связи с этим возникает необходимость поиска новых катионообменных добавок, лишенных этого недостатка.

В настоящей работе рассматривается возможность использования в качестве катионообменной добавки для полимерных пластифицированных мембран ди-2-этилгексил сульфосукцината натрия (ДЭСС), соединения, применяемого в жидкостной экстракции различных металлов. Проводится сравнение электрохимических характеристик (чувствительности, селективности, pH-зависимости потенциала) электродов на основе различных катионообменных добавок: хлорированного дикарболлида кобальта в H^+ -форме (ХДК), калиевой соли тетракис[3,5-бис(трифторметил)фенил]бората (ТФМБ) и ДЭСС с различными растворителями-пластификаторами.

НОВЫЕ ХИМИЧЕСКИЕ СЕНСОРЫ НА ОСНОВЕ ДИАМИДОВ ДИПИКОЛИНОВОЙ КИСЛОТЫ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Спиридонов И. Г.

аспирант, кафедра радиохимии, 1 курс

д.х.н., проф. *Власов Ю. Г.*

Оптимизация процессов переработки и захоронения радиоактивных отходов представляет собой одну из самых серьезных проблем современности. Чрезвычайно важным аспектом этой проблемы является поиск адекватных методов мониторинга состава среды, в которой происходит переработка отработанного ядерного топлива на предмет содержания катионов редкоземельных металлов (РЗЭ), например, самария и гадолиния, которые должны быть полностью удалены из среды в процессе переработки, поскольку являются нейтронными ядами. Применяемые для этих целей в настоящее время аналитические методы, например, такие как масс-спектрометрия с индукционно-связанной плазмой, несмотря на декларируемую высокую точность анализа, обладают рядом серьезных недостатков: существенная длительность процесса анализа и невозможность его проведения в он-лайн режиме, исключительная дороговизна оборудования и, следовательно, его ограниченная доступность, огромное количество расходных материалов, сложности с подбором квалифицированного персонала и пр. Привлекательной альтернативой существующим методам представляется применение химических сенсоров и мультисенсорных систем типа «электронный язык» на их основе, поскольку измерения с ними просты, экспрессны и не требуют сложной и дорогой аппаратуры.

В ходе данного исследования изучалась возможность применения в качестве активных компонентов для мембран химических сенсоров соединений, показавших высокую экстракционную способность в отношении к ряду РЗЭ в экспериментах по жидкостной экстракции.

В работе было изготовлено 4 вида пленочных сенсорных мембран с матрицей из пластифицированного о-нитрофенилоктиловым эфиром поливинилхлорида (ПВХ) и различными активными добавками. В качестве нейтральных лигандов для связывания катионов РЗЭ в мембранах использовались N,N'-диэтил-N,N'-ди(орто)толилдиамид дипиколиновой кислоты и N,N'-диэтил-N,N'-ди(пара)толилдиамидом дипиколиновой кислоты. В качестве катионообменных добавок использовался либо хло-

рированный дикарболлид кобальта в H^+ -форме (ХДК) либо калиевая соль тетраакис[3,5-бис(трифторметил)фенил]бората (ТФМБ).

Чувствительность сенсоров изучалась методом калибровки (градуировки) по серии растворов индивидуального иона РЗЭ в диапазоне концентраций 10^{-7} – 10^{-3} М при фиксированном значении $pH=2$. Изучаемые сенсоры показали высокую чувствительность к РЗЭ, близкую к теоретической 19,6 мВ/рХ (при нормальных условиях для трехзарядных ионов), с пределом обнаружения на уровне 10^{-6} М. Для изученных сенсоров характерно увеличение селективности к РЗЭ на фоне лантана с увеличением атомного номера в ряду $Se—Sm$ и уменьшение в ряду $Sm—Lu$. Полученные данные по чувствительности и селективности согласуются с данными по коэффициентам распределения РЗЭ, полученными в жидкой экстракции для систем, содержащих аналогичные лиганды в качестве экстрагентов.

1-06

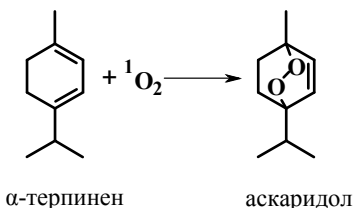
ВЫЯВЛЕНИЕ ВОЗМОЖНОСТЕЙ ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ СИНГЛЕТНОГО КИСЛОРОДА НА ОСНОВЕ РЕАКЦИИ С α -ТЕРПИНОМ

Овечкин А. С.

студент, кафедра органической химии, 4 курс

к.х.н. *Рейнгерц М. Д.*, д.х.н. *Карцова А. А.*

Синглетный кислород — это возбуждённое состояние молекулярного кислорода. Он используется во многих областях человеческой жизни: в медицине, для стерилизации крови и при фотодинамической терапии рака, в химическом синтезе, при очистке сточных вод, в производстве химических лазеров и т. д. При этом синглетный кислород обладает рядом негативных свойств: способствует старению полимеров, является компонентом фотохимического смога, вызывает программируемое старение клеток — апоптоз.

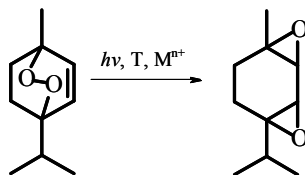


α -терпинен

аскаридол

В [1] предложен газохроматографический метод определения синглетного кислорода в атмосфере с использова-

нием α -терпинена. Суть в следующем: воздух, содержащий синглетный кислород, прокачивается через поглотительную трубку, заполненную сорбентом, покрытым слоем α -терпинена. Реакция α -терпинена с синглетным кислородом приводит к образованию аскаридола, по количеству которого рассчитывается содержание синглетного кислорода. Однако возможно протекание побочных реакций, на которых в имеющихся публикациях не акцентируется внимание, а именно расщепление аскаридола в ходе анализа до изоаскаридола, озонолиз α -терпинена, [2+2]-циклоприсоединение синглетного кислорода.



Работа посвящена выявлению возможностей и ограничений реакции α -терпинена с синглетным кислородом для определения последнего в воздухе.

Источником синглетного кислорода служит генератор синглетного кислорода фирмы ЗАО «ОПТЭК». Помимо синглетного кислорода генератор создаёт озон.

На стандартных растворах аскаридола и α -терпинена оптимизированы условия газохроматографического разделения компонентов системы (газовый хроматограф HP 6890 с ПИД, кварцевая капиллярная колонка HP-5, неподвижная фаза фенил(5 %)-полиметилсилоксан).

Для количественного анализа осуществлена градуировка по аскаридолу.

Расщепление аскаридола до изоаскаридола подтверждено путём определения индексов удерживания и привлечения метода хромато-масс-спектрометрии. Установлено, что детектор (ПИД) имеет одинаковую чувствительность к этим соединениям.

Проведены серии экспериментов по улавливанию синглетного кислорода с помощью твёрдых поглотителей (сорбент с XAD-2, покрытый 0,5 % α -терпином) и жидких поглотителей (растворы α -терпинена $C = 0,5$ мг/мл в гексане, четырёххлористом углеводе). Согласно полученным данным количество улавливаемого кислорода не зависит от мощности генерации.

С помощью метода хромато-масс-спектрометрии обнаружены кетали, которые являются основными продуктами озонолиза α -терпинена: (*E*)-6-оксо-3-(проп-2-ил)-гепт-2-еналь, (*Z*)-3,7-диметил-6-оксоокт-2-еналь.

Л и т е р а т у р а

1. Ogawa S., Fukui S., Hanasaki Y., Asano K., Uegaki H., Fujita S., Shimazaki R., *Chemosphere*, **22**, № 12, 1211–1225 (1991).

ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПАРОВ НИЗШИХ СПИРТОВ В ВОЗДУХЕ С КОНЦЕНТРИРОВАНИЕМ НА УГОЛЬНО-ФТОРОПЛАСТОВЫХ СОРБЕНТАХ

Журавлёва Г. А.

магистрант, кафедра аналитической химии, 1 курс

д.х.н. Родинков О. В.

Газохроматографическое определение паров органических веществ в атмосферном воздухе на уровне ПДК, как правило, включает сорбционное концентрирование аналитов, которое совмещают со стадией пробоотбора. Недостатком традиционных объемно-пористых сорбентов является относительно низкая скорость массообмена, которая ограничивает максимально допустимую для количественного извлечения аналитов скорость пропускания анализируемого воздуха через сорбционную колонку. В отличие от анализа жидких сред, когда повышение эффективности сорбционного выделения может быть достигнуто за счет уменьшения размеров частиц сорбента и применения насосов высокого давления, при анализе воздуха подобная возможность отсутствует, поскольку создаваемые электроаспираторами перепады давления воздуха не превышают 0,3 атм.

Цель работы — повышение экспрессности сорбционного концентрирования и выбор оптимальных условий газохроматографического определения низших спиртов в воздухе на уровне ПДК и фоновых концентраций. Для этой цели разработаны поверхностно-слоистые угольно-фторопластовые сорбенты (УФС), в которых мелкодисперсные (менее 40 мкм) частицы активного угля находятся в крупнодисперсном (0,5–1,0 мм) фторопластовом носителе. Ранее подобные сорбенты использовались исключительно для сорбционного концентрирования из водных растворов.

Благодаря более высокой эффективности массообмена УФС позволяют при прочих равных условиях извлекать сорбаты из больших объемов пробы, чем чистый активный уголь, несмотря на меньшее количество сорбционно-активного материала. Увеличение содержания активного угля БАУ приводит к увеличению параметров удерживания. Однако, при содержании угля БАУ более 40 % происходит резкое уменьшение проницаемости сорбционного слоя. Как показали результаты проведенных исследований, при использовании типичных сорбционных колонок (5×0,3 см), заполненных 100 мг сорбента, при использовании

УФС с содержанием угля БАУ 35 % от массы носителя можно в 2–3 раза увеличить скорость сорбционного концентрирования по сравнению с углем БАУ того же гранулометрического состава.

Преимущество УФС особенно сильно проявляется при высоких расходах воздуха. В отличие от объемно-пористых на УФС объемы до прокола выделяемых компонентов слабо зависят от линейной скорости потока воздуха через сорбционную колонку. Это создает благоприятные предпосылки для экспрессного концентрирования.

При увеличении молярной массы аналита преимущества композиционных сорбентов по сравнению с объемно-пористыми увеличиваются, так как при этом уменьшается коэффициент диффузии, а, следовательно, и скорость массообмена. Поскольку композиционные сорбенты обеспечивают большую эффективность массообмена по сравнению с объемно-пористыми аналогами, этот эффект усиливается. Так, величина ВЭТТ для пропанола на УФС в 4 раза меньше, чем на соответствующем объемно-пористом сорбенте, а для метанола — всего в 2 раза.

В случае УФС размер частиц носителя слабо влияет на эффективность колонки. Это позволяет использовать достаточно крупные частицы и работать в области больших скоростей потока при небольших входных давлениях, обеспечиваемых серийно выпускаемыми элеткроасpirаторами.

Дополнительным преимуществом УФС является меньший объем газа-носителя, необходимый для количественной термодесорбции (250 °С) сорбированных аналитов, за счет меньшего содержания угля. В таблице приведены характеристики методик газохроматографического определения паров низших спиртов в воздухе с сорбционным концентрированием на разработанных сорбентах. Отбор проб осуществлялся с помощью электроасpirатора ОП-221 ТЦ. Газохроматографический анализ проводился на хроматографе «Цвет-500М» с пламенно-ионизационным детектором на насадочной колонке 100×0,2 см, заполненной хромосорбом 101.

Таблица. Характеристики разработанных методик. V — объем отбираемой пробы; t — время сорбционного концентрирования; C_{\min} — нижняя граница диапазона определяемых концентраций; Δ — относительная погрешность

| Аналит | V , дм ³ | t , мин | ПДК в атмосферном воздухе, мкг/м ³ | C_{\min} , мкг/м ³ | Δ , % ($P = 0,95$, $n = 4$) |
|----------|-----------------------|-----------|---|------------------------------------|--|
| Метанол | 0,5 | 2 | 1000 | 10 | 12 |
| Этанол | 1,0 | 3 | 5000 | 4 | 13 |
| Пропанол | 2,0 | 4 | 300 | 2 | 15 |

Таким образом, можно сделать вывод о том, что при сорбционном концентрировании воздуха на УФС метод позволяет определять содержание спиртов не только на уровне ПДК, но и фоновых концентраций ($1-10 \text{ мкг/м}^3$) в атмосферном воздухе.

Авторы выражают благодарность РФФИ за поддержку настоящей работы (грант 09-03-00124а)

1-08

ВЛИЯНИЕ СОРБЦИОННО-АКТИВНОГО МАТЕРИАЛА НА ХРОМАТОМЕМБРАННОЕ ГАЗО-ЭКСТРАКЦИОННОЕ ГЕНЕРИРОВАНИЕ СТАНДАРТНЫХ ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ БУТИЛОВЫХ СПИРТОВ

Крюков В. В.

студент, кафедра аналитической химии, 5 курс

д.х.н. Родинков О. В.

Одой из актуальных проблем аналитической химии является разработка новых методов создания стандартных образцов состава веществ, в частности, стандартных газовых смесей с известными концентрациями целевых компонентов, которые используются для градуировки и контроля точности газоанализаторов. Новые возможности в этой области открыл хроматомембранный массообменный процесс, предложенный в конце XX века на кафедре аналитической химии СПбГУ [1].

Цель данной работы — выявить влияние типа активированного угля использующегося в хроматомембранной матрице на процесс генерирования стандартных газовых смесей бутиловых спиртов, а именно *n*-бутанола, втор-бутанола и трет-бутанола. В работе использовались три наиболее распространенные марки активного угля: БАУ, СКТ и АГС. Также требовалось определить зависимость параметров удерживания целевых компонентов в матрице от марки угля и определить взаимное влияние спиртов друг на друга при их совместном генерировании.

Установлено, что на проведение генерирования стандартных газовых смесей не влияет марка и природа угля, используемого в матрице. И при использовании разных углей концентрация компонентов в генерируемом газе остается постоянной при прочих равных условиях. Было показано, что имеется прямо пропорциональная зависимость концен-

трации целевого компонента в газовой фазе от его концентрации в растворе. Линейная зависимость сохраняется и при генерировании смеси спиртов с той же концентрацией. Из этого можно сделать вывод, что данным способом можно готовить многокомпонентные стандартные газовые смеси с заданной концентрацией целевых компонентов.

При использовании активированного угля марки СКТ объем генерируемой смеси с неизменной концентрацией почти в два раза больше по сравнению с углями БАУ и АГС. Таким образом, можно утверждать, что при использовании угля СКТ в два раза увеличивается эффективность процесса генерирования при том же расходе генерирующих реагентов.

Авторы выражают благодарность РФФИ (грант 09-03-00011а)

Л и т е р а т у р а

1. Москвин Л. Н. // Доклады РАН. 1994. Т. 334. № 5. С. 599.

1-1

ОЧИСТКА ВОДЫ ОТ МИКРОПРИМЕСЕЙ *n*-ХЛОРФЕНОЛА С ПОМОЩЬЮ ШУНГИТА–III

Ашмарова Ю. А.

студент, кафедра аналитической химии, 5 курс

д.ф.-м.н., проф. *Скоробогатов Г. А.*

В работах [1–3] была исследована степень доочистки водных растворов от фенола до уровня ПДК с помощью шунгитового сорбента (ШС). Однако нет доказательств того, что органические микропримеси воды под действием ШС именно окисляются до более простых веществ (вплоть до CO_3^{2-}), а не удаляются из воды по чисто-адсорбционному механизму. Поэтому в настоящей работе эксперименты были воспроизведены, но с теми отличиями, что вместо фенола был взят *n*-хлорфенол и половина опытов проведена в атмосфере кислорода, а другая половина — в атмосфере чистого аргона.

В качестве шунгитового сорбента-катализатора (ШСК) использовали шунгит типа III, измельченный до зерен размером 0,5–2,5 мм и методом взмучивания-декантации освобожденный от более мелких фракций. За 24 часа до эксперимента порошок ШСК промыли крепкой соля-

ной кислотой, после чего отмыли дистиллированной водой до нейтральной реакции. Концентрацию исходного *n*-хлорфенола, а также продуктов его трансформации, не потерявших фенольных свойств, определяли спектрофотометрически на длине волны 490 нм по окрашиванию с 4-ААП. Результаты экспериментов представлены на рис. 1. Начальная концентрация хлорфенола составляла 1,5 мг/л. Из кинетических кривых видно, что процесс удаления фенолов из воды в присутствии кислорода протекает быстрее и глубже, чем в атмосфере Ar. Следовательно, ШСК обладает окислительно-каталитической активностью

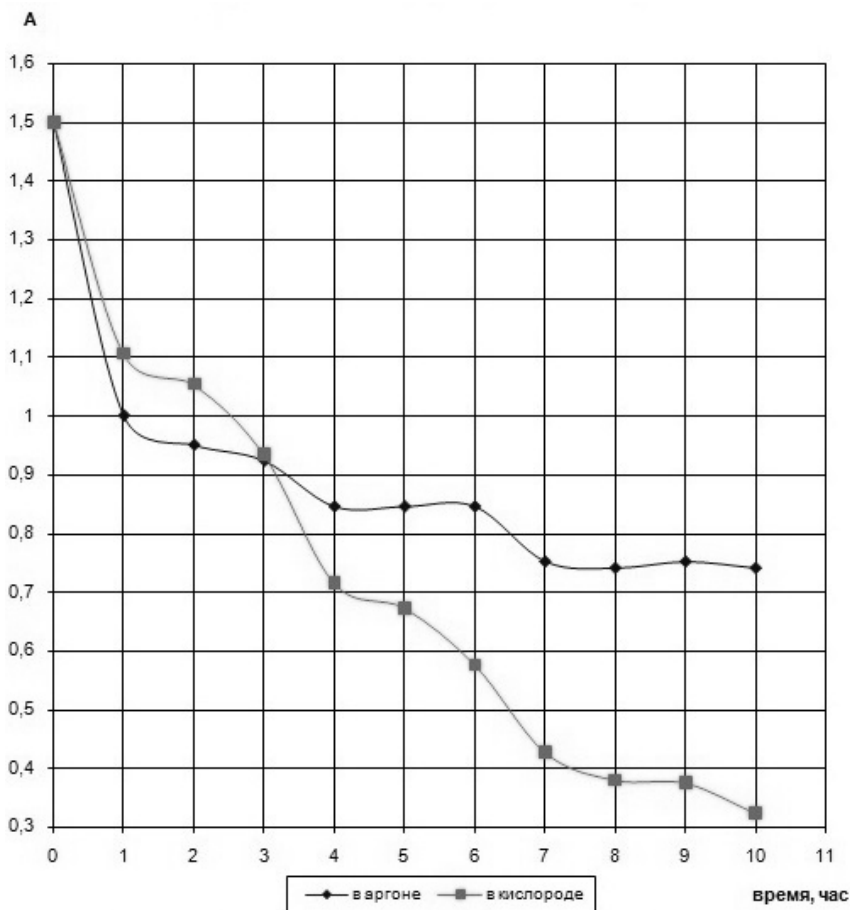


Рис. 1. Изменение во времени кажущейся концентрации *n*-хлорфенола в воде, контактирующей с ШСК, в атмосфере аргона и кислорода

по отношению к органическим веществам, растворенным в воде. Правда, под действием ШСК *n*-хлорфенолы исчезают из воды и в атмосфере аргона. Но использованный ШСК подвергался дроблению, хранению и промывке соляной кислотой в атмосфере воздуха, а потому, несомненно, содержал на поверхности зерен активный кислород. Таким образом, основным механизмом удаления органических примесей в воде при контакте с порошком ШСК является окисление органических молекул под каталитическим действием шунгитовой поверхности.

Л и т е р а т у р а

1. Луговская И.Г., Ануфриева С.И., Герцева Н.Д., Крылова А.В. *Глубокая очистка водных растворов от фенола с использованием шунгитовой породы* // Журнал прикладной химии, **2003**, Т. 76, № 5, С. 791–794.
2. Скоробогатов Г. А., Калинин А. И., Калинин Ю. К. *Каталитическое окисление органических микропримесей в воде над мелкодисперсным шунгитом* // Журнал органической химии, **1995**, Т. 31, № 6, С. 947–951.
3. Мейлахс А. Г., Скоробогатов Г. А., Новикайте Н. В. *Химическое загрязнение водопроводной воды и поиск реагентов для ее очистки* // Экологическая химия, **2001**, Т. 10, № 3, С. 198–208.

1-2

ТАНДЕМНАЯ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЯ КОНГЕНЕРОВ ТОКСАФЕНА. ОСОБЕННОСТИ МАСС-ФРАГМЕНТАЦИИ 2-ЭКЗО,3-ЭНДО,5-ЭКЗО,8,9,10,10-ГЕПТАХЛОРБОРНАНА И ПРОДУКТА ЕГО ДЕГИДРОХЛОРИРОВАНИЯ

Дудчук Р. И.

студент, кафедра органической химии, 5 курс

к.б.н. *Жаковская З. А.* (СПбНИЦЭБ), д.х.н. *Зенкевич И. Г.*,

к.х.н. *Никифоров В. А.*

Токсафен — инсектицид, стойкий органический загрязнитель (СОЗ), представляющий собой смесь полихлорированных борнатов, камфенов, дигидрокамфенов и фенханов — соединений терпенового ряда (рис. 1). Токсафен входит в список 12-ти экотоксикантов «Стокгольмской Конвенции о СОЗ», обладает высокой персистентностью, свойством биоаккумуляции и способен к переносу в различных средах.

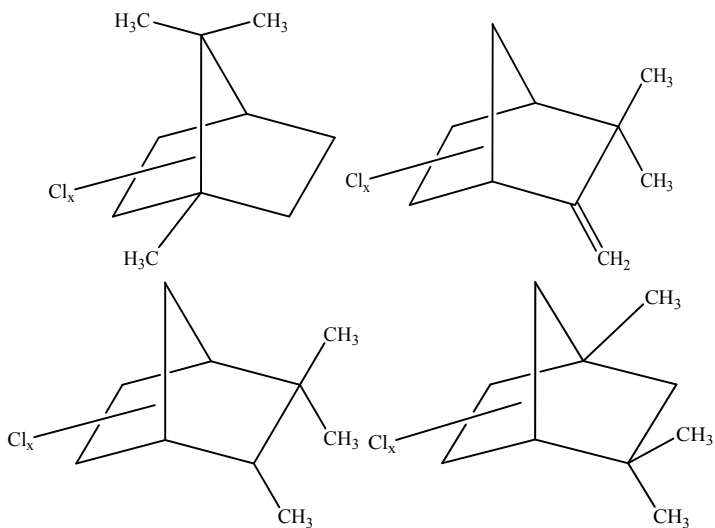


Рис. 1. Четыре основных типа конгенов токсафена: полихлорборнан, полихлоркамфен, полихлордигидрокамфен, полихлорфенхан

Целью настоящей работы является получение данных о масс-фрагментации различных конгенов токсафена при использовании хромато-масс-спектрометрии в качестве метода анализа. Получены хроматограммы и масс-спектры электронного удара (ЭУ) 96 соединений, классифицированных выше. Проведен анализ с использованием метода tandemной масс-спектрометрии двух конгенов, являющихся продуктами прямой и обратной реакции дегидрохлорирования (рис. 2).

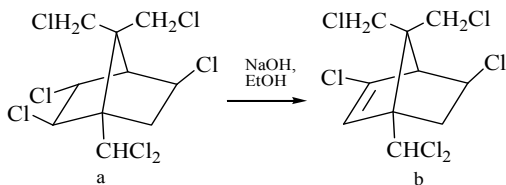


Рис. 2. Конгены токсафена, исследованные методом MS/MS: 2-экзо,3-эндо,5-экзо,8,9,10,10-гептахлорборнан (а) и 3,5-экзо,8,9,10,10-гексахлорборнен (b)

На примере этой пары соединений показаны возможные пути масс-фрагментации, оценена устойчивость осколочных ионов и предложены их наиболее вероятные структуры.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИХ МЕТОДОВ ДЛЯ ВЫДЕЛЕНИЯ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ БЕЛКОВ ИЗ ЭРИТРОЦИТАРНОЙ МАССЫ КРОВИ ЧЕЛОВЕКА

Егорова О. С.

студент, кафедра органической химии, 4 курс

к.х.н. *Малахова И. И.*

В настоящее время в качестве бактерицидных препаратов в основном применяются синтетические и полусинтетические антибиотики (фторхинолоны, аминогликозиды и др.), к которым у большинства микроорганизмов быстро формируется устойчивость. Кроме того, данные препараты обладают токсическим действием на органы и системы организма человека и животных, способствуют развитию дисбактериозов.

Тромбоцитарные низкомолекулярные белки (ТНБ) — тромбодесфины — относятся к классу антимикробных низкомолекулярных белков, образующихся в результате отклика иммунной системы большинства организмов на определенные физиологические условия.

Несмотря на то, что некоторые методы выделения белков описаны в литературе, они характеризуются высокой трудоемкостью и достаточно низким выходом целевых продуктов

Представляемая работа посвящена разработке новых методов хроматографического выделения тромбодесфинов из эритроцитарной массы крови человека. В настоящей работе поставлена задача упрощения методологии выделения, очистки и анализа катионных тромбоцитарных белков на основе современных приемов ВЭЖХ и твердофазной экстракции.

Для этих целей предложена ступенчатая хроматографическая процедура выделения и анализа белков, включающая в себя ресуспендирование тромбоцитарной массы в ледяной уксусной кислоте при температуре 258 К с последующим центрифугированием и дальнейшей очисткой методами твердофазной экстракции (ТФЭ) и обратнофазной высокоэффективной жидкостной хроматографии.

В работе продемонстрирована возможность выделения тромбодесфинов методом твердофазной экстракции, что существенно упрощает процедуру их выделения, минуя стадии диализной очистки и хроматографии низкого давления на сильно набухающих сорбентах. Разработаны методы анализа тромбодесфинов методами тонкослойной хроматографии (ТСХ) и высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ).

* Особая благодарность Горшкову Н. И.

КИСЛОТОРАСТВОРИМЫЕ СОРБЕНТЫ ДЛЯ КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ ТРУДНОЛЕТАУЧИХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ИЗ ВОДЫ

Лисовенко Г. Б.

аспирант, кафедра аналитической химии, 2 курс

д.х.н. Поваров В. Г.

Одна из актуальных задач современной аналитической химии заключается в разработке методов извлечения микроколичеств органических веществ из природной воды и промышленных стоков [1].

Широкое применение в газохроматографическом анализе нашел метод сорбционного концентрирования примесей, основанный на полном или частичном поглощении примесей сорбентами с высокоразвитой поверхностью. Недостатки метода связаны со стадией десорбции поглощенных веществ. Необходимо отметить, что повышенная температура десорбции примесей может привести к нежелательным побочным эффектам, таким как неполнота десорбции и разбавление пробы. Целью нашей работы была разработка варианта сорбционного концентрирования труднолетучих органических примесей из воды, при котором отсутствует проблема полноты десорбции. В качестве сорбентов использовать кислоторастворимые вещества, модифицированные рядом добавок.

В качестве исходного сорбента был выбран MgO с удельной поверхностью 280 м²/г. Сорбент в количестве 500 мг помещали в 200–1000 мл анализируемого раствора и после перемешивания на магнитной мешалке в течении 30–90 мин отделяли от раствора на воронке Бюхнера. Затем переносили в пенициллиновый флакон и растворяли в 2–3 мл 10 % соляной кислоты, откуда аналиты экстрагировались 2–3 мл диэтилового эфира. Эфирный экстракт при помощи шприца переносили в специальную пробирку и упаривали в сушильном шкафу при 50 °С до объема 50–100 мкл. Полученные пробы дозировались в испаритель хроматографа в количестве 1–3 мкл. Для анализа многокомпонентных проб использовались следующие условия хроматографирования: прибор Цвет-500М, ДИП, капиллярная колонка DB-5 0.25 мм × 30 м, режим программирования температуры 80–200 °С, скорость подъема 5–10 °С/мин. Было установлено, что модификация поверхности оксида оксидами переходных металлов увеличивает скорость сорбции в 5–10 раз. Максимальную эффективность удалось зафиксировать на сорбенте модифицированным оксидом железа (III) в количестве 10 % по массе.

Удельные константы сорбции тестовых органических соединений

| Сорбент | Удельная константа сорбции ($\alpha \cdot 10^6$ мл/с/мг) | | | | |
|------------------------------------|---|-------|-------|---|-------------|
| | BuOAc | AmOAc | Фенол | <i>n</i> -C ₇ H ₁₅ OH | Метил-оранж |
| MgO | 0.4 | 4.4 | 3.8 | 0.3 | 22.2 |
| MgO+Fe ₂ O ₃ | 7.4 | 10 | 4.3 | 1.4 | 28.4 |
| MgO+CuO | 2.5 | - | 4.3 | - | - |
| MgO+Al ₂ O ₃ | - | 3.1 | 1.8 | 0.4 | - |

Так же установлено, что микроколичества некоторых органических веществ, специально добавленных в воду, играют роль микроэкстрагентов, что приводит к резкому увеличению сорбции определяемых соединений в сотни раз.

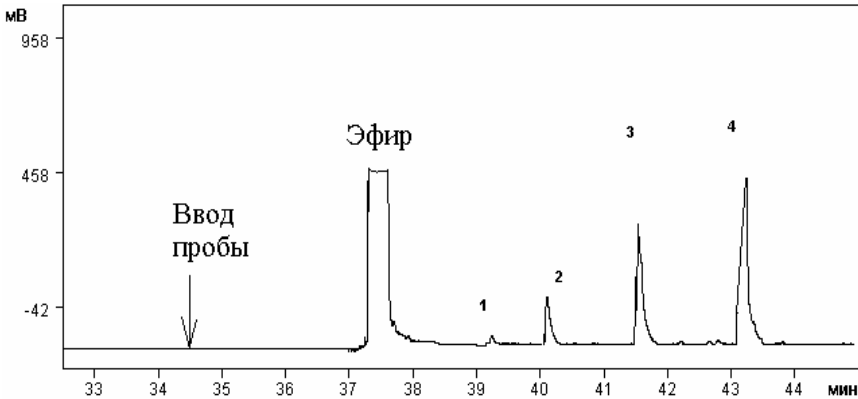


Рис. 2. Типичная хроматограмма 1 мкл эфирного экстракта при анализе модельной смеси *n*-алканолов на чистом MgO с добавлением 100 г NaCl на 500 мл раствора в качестве высаливающего 1-гексанол, 2-гептанол, 3-октанол, 4-нонанол. Концентрации спиртов 30 мг/л

Столь же эффективно на степень сорбции влияет добавление в раствор на стадии сорбции минеральных солей в качестве высаливающих агентов. Так для *n*-нонанола степень извлечения увеличивается в 50 раз и достигает 85 % от внесенного количества.

УМЕНЬШЕНИЕ ИНЕРТНОСТИ СИСТЕМЫ ПРИ ХРОМАТОМЕМБРАННОЙ ГАЗОВОЙ ЭКСТРАКЦИИ ЛЕТУЧИХ ВЕЩЕСТВ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

Мельниченко А. Н.

аспирант, кафедра аналитической химии, 2 курс

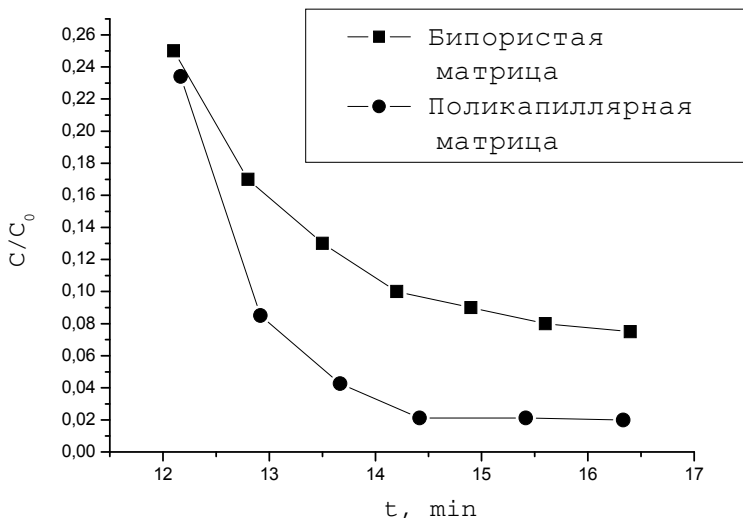
д.т.н. Москвин А. Л.

Новые методические возможности в области парофазного газохроматографического анализа открыла хроматомембранная газовая экстракция (ХМГЭ) [1]. Однако недостатком ХМГЭ на традиционных массообменных матрицах является так называемый «эффект памяти», который не позволяет без продолжительной предварительной очистки хроматомембранной ячейки проводить анализ проб с меньшими концентрациями аналитов, что в конечном счёте значительно увеличивает продолжительность серии анализов. Выявление причин, вызывающих «эффект памяти», и их устранение являются целью настоящей работы.

Как было выяснено ранее «эффект памяти» проявляется вследствие медленного массообмена в застойных зонах в местах неплотного контакта матрицы с ограничивающими ее мембранами, а также за счет конденсации паров жидкости на противоположной поверхности мембран, приводящей к абсорбции выделяемых аналитов из потока газовой фазы. Указанные недостатки преодолеваются в случае поликапиллярных матриц, состоящих из определённого количества прямых каналов-капилляров, по которым перемещается водная проба [2]. В отличие от хаотически расположенных каналов в традиционных хроматомембранных матрицах, обуславливающих наличие застойных зон, поликапиллярные матрицы не содержат подобных зон. В свою очередь, конденсация водяного пара на поверхности мембран может быть устранена благодаря применению не обычных пленочных, а предложенных нами блочных мембран, обеспечивающих плотный контакт с матрицей за счет их спекания при повышенных температурах.

Сочетание поликапиллярных матриц с блочными мембранами значительно уменьшает «эффект памяти» при осуществлении ХМГЭ и, в итоге, инерционность системы.

В качестве иллюстрации ниже показана динамика изменения во времени относительной концентрации этилацетата в потоке газа-экстрагента после уменьшения его концентрации в потоке водной фазы с 10 мг/л до нуля для различных типов хроматомембранных матриц.



Л и т е р а т у р а

1. Moskvina L. N., Rodinkov O. V. // J. Chromatogr. A. 1996. V. 725. P. 351.
2. Москвин Л. Н. и др. Заявка на изобретение № 2008148049 «Устройство для осуществления массообмена между жидкой и газовой фазой». Пол. реш. от 18.01.2010.

Авторы благодарят за поддержку РФФИ (грант 09-03-00011а)

1-6

СОВМЕСТНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВИНБЛАСТИНА И ОКСИБУТИНИНА

Мурашко Е. А.

студент, кафедры органической химии, 5 курс
д.х.н., проф. Карцова А. А., к.х.н. Сидорова А. А.

Антибиотики широко применяются в медицинской практике при лечении различных инфекций, воспалительных процессов, раковых образований и др.

Для контроля эффективности проводимой терапии необходимо разрабатывать высокочувствительные и селективные методики определе-

ния лекарственных препаратов в биологических объектах (кровь, моча, ткани органов). Метод ОФ ВЭЖХ наиболее широко применяется для решения подобных задач.

Рак предстательной железы (РПЖ) — одно из самых распространенных онкологических заболеваний. Так, в России он является наиболее частой опухолью после рака кожи. Основным методом лечения РПЖ — оперативный. Однако, при только хирургическом вмешательстве наблюдается очень высокая смертность (60–80 %) из-за образования метастазов. В связи с этим широкое применение получает химиотерапия. Винбластин — это противоопухолевый антибиотик, наиболее часто используемый при лечении РПЖ. Основным побочным эффектом этого препарата является воспаление участков тканей, прилегающих к опухоли, для снятия которого применяется противовоспалительный антибиотик оксипутинин.

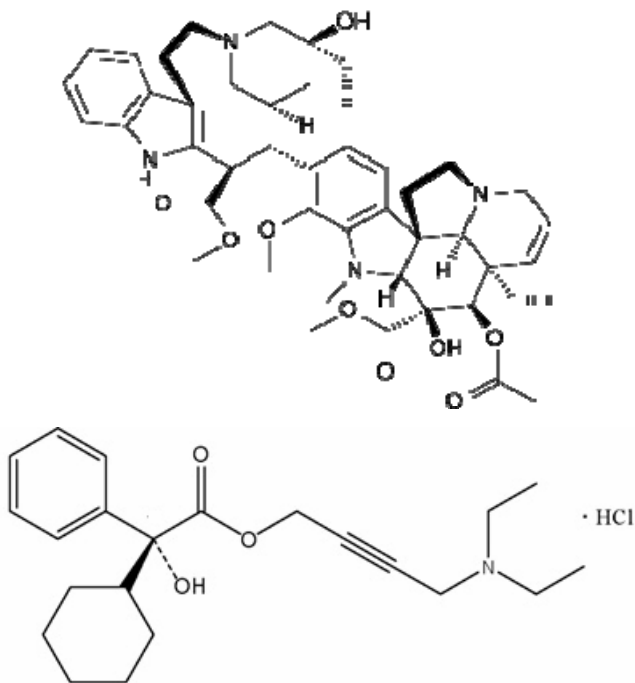


Рис. 1. Структурные формулы винбластина и оксипутинина

На модельном стенде для проведения внутриполостного лекарственного электрофореза (ВЛЭ) нами изучены возможности совместного применения винбластина и оксипутинина при химиотерапии рака пред-

стательной железы, для этого разработаны методики одновременного определения этих препаратов методом ОФ ВЭЖХ.

Разделение проводили на жидкостном хроматографе *Waters 590* со спектрофотометрическим детектором, колонка *Supelco C18* (4,6×250 мм); подвижная фаза: ацетонитрил-вода (75:25, по объему) с добавкой 2 мМ фосфатного буфера (рН 8).

Пределы обнаружения составляют 0,063 мкг/мл и 123 мкг/мл для винбластина и оксибутина, соответственно.

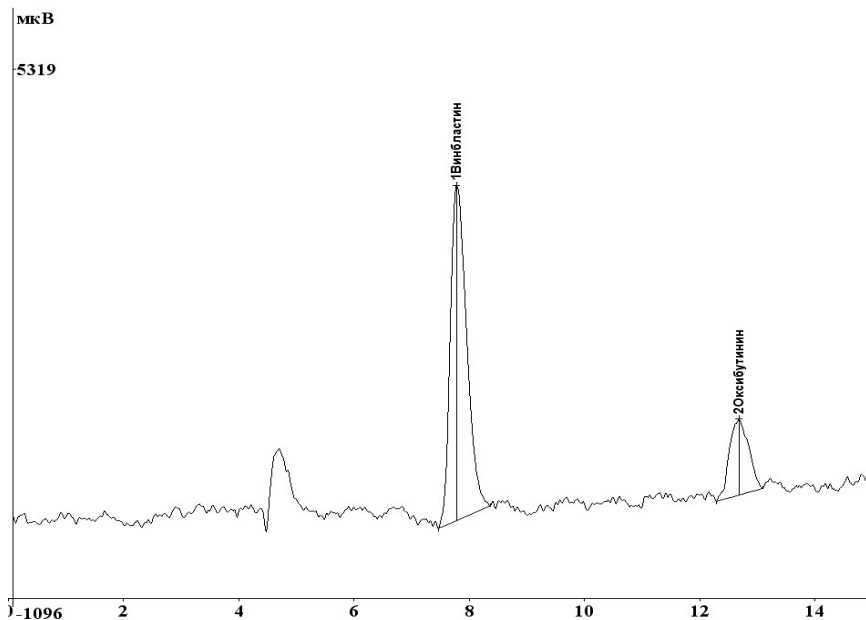


Рис. 2. Хроматограмма винбластина и оксибутина (5 мг/л):

хроматограф *Waters 590*; колонка *Supelco C18* (4,6×250 мм),
объем дозирующей петли 100 мкл; п.ф: ацетонитрил-вода (75:25),
2 мМ фосфатный буфер (рН 8,0); скорость потока 0,6 мл/мин; $\lambda = 214$ нм

Разработанная методика определения винбластина и оксибутина может быть применена для контроля эффективности проводимой терапии.

МУЛЬТИСЕНСОРНАЯ СИСТЕМА ТИПА «ЭЛЕКТРОННЫЙ ЯЗЫК» КАК ИНСТРУМЕНТ КОНТРОЛЯ СОДЕРЖАНИЯ ПОЛИФЕНОЛОВ В ЧАЕ

Папиева И. С.

студент, кафедра органической химии, 4 курс

д.х.н., проф. *Карцова А. А.*, к.х.н., ст. пр. *Курсанов Д. О.*

Чай — естественный источник мощных антиоксидантов благодаря содержанию в них полифенолов. Привлекательной альтернативой традиционным физико-химическим методам представляется использование мультисенсорных систем типа «электронный язык» (ЭЯ) на основе перекрестно-чувствительных электрохимических сенсоров, поскольку проводимые измерения достаточно просты и сравнительно недороги.

В данной работе впервые предпринята попытка применить систему «электронный язык» как инструмент для определения полифенольных соединений в различных образцах черного и зеленого чая. В качестве референтного метода для проведения количественного анализа антиоксидантов полифенольного типа использовалась мицеллярная электрокинетическая хроматография (МЭКХ) с УФ-детектированием.

Обработка результатов проводилась методом главных компонент. Установлено, что предлагаемая мультисенсорная система позволяет распознавать различные сорта зеленого и черного чая.

Методом МЭКХ проведена количественная оценка содержания эпикатехин галлата, эпигаллокатехин галлата, эпикатехина, эпигаллокатехина, галловой кислоты, галлокатехин галлата и алкалоида кофеина в различных образцах чая.

Получены сравнительные оценочные характеристики возможностей мультисенсорной системы и капиллярного электрофореза при анализе смесей полифенолов. Установлено, что разработанный массив сенсоров позволяет с приемлемой ошибкой (5–15 %) определять содержание кофеина и эпикатехина в различных образцах чая.

Л и т е р а т у р а

1. Власов Ю. Г. , Легин А. В. , Рудницкая А. М.. *Успехи химии*. **75**, 2, 141–150 (2006).
2. Карцова Л. А., Ганжа О. В., Алексеева А. А.. *Журнал Аналит. Химии*. **65**, 2, 212–217 (2010).
3. Эсбенсен К. Анализ многомерных данных. Пер. с англ. С. Кучерявского. Изд-во ИПХФ РАН. 2005.

АНАЛИЗ БЕЛКОВ МЕТОДОМ КАПИЛЛЯРНОЙ ЭЛЕКТРОХРОМАТОГРАФИИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПОЛИМЕТАКРИЛАТНЫХ И ДЕНДРИМЕРНЫХ *PLOT*-КОЛОНОК

Поголицына В. Е.

магистрант, кафедра органической химии, 1 курс

д.х.н. *Карцова А. А.*, к.х.н. *Бессонова Е. А.*

Наряду с традиционными методами анализа биополимеров (пептиды и белки) (иммуноферментный, гель-электрофорез и ВЭЖХ) значительные перспективы открываются в использовании для этой цели различных электрофоретических методов анализа — капиллярный зонный электрофорез (КЗЭ) и капиллярная электрохроматография (КЭХ).

Основные проблемы, возникающие при таком подходе: адсорбция положительно заряженных аналитов на внутренних стенках кварцевого капилляра, обусловленная электростатическими и гидрофобными взаимодействиями.

Есть различные пути решения этой проблемы: модификация поверхности кварцевого капилляра с использованием ковалентного или динамического покрытия, что влияет на электроосмотический поток (ЭОП) и, как следствие, на электрофоретическую подвижность белка, и модификация рабочего буфера (использование граничных значений pH и увеличение ионной силы буферного электролита).

Нами проведена серия экспериментов по модификации поверхности капилляра с использованием ковалентного покрытия сульфопропилметакрилатом и динамического покрытия сверхразветвленным полимером. Для этой цели использованы водорастворимые олигосахаридные производные сверхразветвленного полиэтиленimina. Это высокоструктурированные и сверхразветвленные трехмерные макромолекулы с молекулярной массой в диапазоне $10\text{--}10^3$ кДа, имеющие сходную с мицеллами внутреннюю и внешнюю топологию. Проверку качества покрытия проводили по зависимости величины ЭОП от pH буферного электролита.

В первом случае сильно ионизированные поверхностные сульфогруппы обеспечивали стабильный ЭОП в широком диапазоне pH (2–11). Однако воспроизводимость ЭОП с использованием такого капилляра оказалась недостаточной, а время, потраченное на его модификацию, — значительно. Во втором, — добавка дендримера в состав буферного электролита обеспечила динамическую модификацию поверх-

ности кварцевого капилляра, что препятствовало адсорбции белков на его стенках. Это, в свою очередь, привело к увеличению воспроизводимости параметров миграции аналитов, росту эффективности и селективности разделения.

Альтернативой динамического покрытия внутренней поверхности капилляра являются капиллярные колонки с нанесенным тонким пористым слоем сорбента на внутреннюю поверхность кварцевого капилляра — PLOT-колонки.

Нами синтезированы PLOT-колонки на основе сверхразветвленного полимера и полиметакрилатного монолитного сорбента. Проведена оценка покрытия по величине ЭОП и изучено влияние состава и pH буферного электролита на разделение белков в условиях КЭХ с использованием PLOT-колонок. На модельных системах белков получены сравнительные оценочные характеристики различных PLOT-колонок.

1-9

СПЕКТРАЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ В СЛЮНЕ ЧЕЛОВЕКА

Савинов С. С.

студент, кафедры аналитической химии, 4 курс

д.ф.-м.н., проф. *Дробышев А. И.*

Все живые существа на 99 % состоят из 12 наиболее распространенных в биосфере элементов. Кроме того, в живых организмах присутствуют в незначительных или в весьма малых концентрациях металлы, которые принято называть микроэлементами. Пятнадцать из них признаны в настоящее время эссенциальными, т.е. необходимыми для нормального физиологического функционирования организмов. Наряду с эссенциальными металлами в живых организмах, в том числе и в организме людей, присутствуют и играют большую роль в жизненно важных процессах тяжелые металлы, которые поступают из окружающей среды проживания и с продуктами питания. Многие из них (например, Pb, Cd, Hg, As, Tl) чрезвычайно токсичны даже в следовых содержаниях [1] и поэтому весьма опасны для здоровья. Что касается эссенциальных элементов, то их недостаток или избыток в организме также может привести к негативным последствиям для здоровья человека [2].

В связи с вышесказанным, определение содержаний микроэлементов в органах, тканях и биожидкостях человека является важной функциональной проблемой современной медицинской диагностики. Большинство методов, применяемых в клинических лабораториях, нацелены на анализ крови, сыворотки и мочи. Альтернативой им являются слюни, волосы и ногти, позволяющие осуществлять безболезненный отбор образцов. Биомониторинг микроэлементного состава таких объектов должен базироваться на высокочувствительных аналитических методах с высокой производительностью из-за низких концентраций элементов и большим количеством образцов. Методы оптической атомной спектрометрии (атомная абсорбция с электротермической атомизацией, атомная эмиссия с индуктивно-связанной плазмой, атомная флуоресценция) наиболее распространены для определения общего содержания элементов [3]. Находят также применение такие методы, как масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой, ион-селективные электроды, традиционные спектрофотометрические методы.

Анализ слюны является новой областью клинических исследований. Выделение слюнных желез изотонично по содержанию некоторых металлов плазме человека. Анализ слюны дает информацию о функционировании различных органов человека; обнаружены зависимости содержания некоторых элементов от пола, возраста, вредных привычек, болезней, лечения медицинскими препаратами, влияния окружающей среды. Возрастающий интерес обусловлен безопасностью отбора образцов, легкостью и экономичностью хранения, что делает возможным мониторинг биомаркеров у детей, пожилых людей и в условиях, когда анализ крови невозможен. Анализ слюны используется в стоматологии как способ оценить риск кариеса и для изучения заболеваний полости рта. Определение тяжелых металлов (Cd, Pb, Hg) может быть полезно при исследовании загрязнения окружающей среды [4].

Атомно-эмиссионный спектральный анализ в дуге переменного тока с возбуждением спектра сухого остатка с торца угольного электрода является перспективным методом для определения металлов в слюне человека, т.к. метод отличают многоэлементность и экспрессность анализа, а также возможность прямого определения, избегая стадию пробоподготовки. Целью данной работы явилось изучение возможностей снижения пределов обнаружения содержания микроэлементов.

В работе было изучено влияние: силы тока, ширины входной щели, предварительного обжига угольных электродов, межэлектродного расстояния, концентрации полистирола, природы спектрального буфера и его концентрации, расположения пробы на электроде, формы электродов, pH анализируемых растворов, а также преобладающего аниона в растворах на ха-

рактир излучаемых и регистрируемых спектров и, главное, на интенсивность аналитических линий подлежащих определению микроэлементов.

Методика разрабатывалась с использованием современной системы регистрации спектра с применением фотодиодных линеек, что позволяет с помощью ЭВМ через несколько секунд после экспозиции спектра пробы получать информацию не только об интенсивностях спектральных линий, но и о концентрациях определяемых элементов.

Пробные анализы показали возможность обнаружения как элементов, информация о которых встречается в литературе (Ca, Mg, Mn, Zn, Ni, Pb), так и элементов, о содержании которых не удалось найти литературных данных (Al, Ag, Fe, Ti).

Л и т е р а т у р а

1. Авцин А. П., Жаворонков А. А., Риш М. А., Строчкова Л. С. Микроэлементозы человека (этиология, классификация, органопатология). — М.: Медицина (1991).

2. Parsons P. J., Barbosa Jr. F. Atomic spectrometry and trends in clinical laboratory medicine. Spectrochimica Acta part B 62, 992–1003 (2007).

3. Burguera J. L., Burguera M. Recent on-line processing procedures for biological samples for determination of trace elements by atomic spectrometric methods. Spectrochimica Acta part B 64, 451–458 (2009).

4. Chiappin S., Antonelli G., Gatti R., De Palo E. F. Saliva specimen: laboratory tool for diagnostic and basic investigation. Clinica Chimica Acta 383, 30–40 (2007).

1-10

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КАДМИЯ, СВИНЦА И МЕДИ НА SCREEN-PRINTED ЭЛЕКТРОДАХ МЕТОДОМ ИНВЕРСИОННОЙ КУЛОНОМЕТРИИ

Тимофеева Д. В.

студент, кафедра аналитической химии, 5 курс

к.х.н. *Ермаков С. С.*

Инверсионная кулонометрия является электрохимическим методом, не требующим концентрационной градуировки [1]. Метод основан на принципах потенциостатической кулонометрии и инверсионной вольт-амперометрии.

Одним из вариантов метода инверсионной кулонометрии является метод, согласно которому для расчета количества электричества Q_{∞} , не-

обходимого для полного превращения вещества, используется уравнение $Q_\infty = \frac{Q_t}{1 - 10^{-kt}}$, где k — кулонометрическая константа электрохимической ячейки, Q_t — количество электричества, затраченное на превращение вещества за время электролиза t .

Величина кулонометрической константы определяется выражением: $k = \frac{DS}{\delta V}$, то есть зависит от коэффициента диффузии определяемого

иона D , толщины диффузионного слоя δ , площади рабочего электрода S и объёма раствора V . Степень извлечения аналита из раствора при проведении электролиза будет тем больше, чем больше соотношение S/V . Минимизировать объём анализируемого раствора (вплоть до 0,05 мл) при обычно используемой площади рабочего электрода (5–10 мм²) возможно при использовании screen-printed электродов.

Для электрохимических ячеек на основе screen-printed электродов был разработан метод расчёта констант, основанный на установлении зависимости величины количества электричества Q_t (или пропорциональной ему величины площади S_t пика ионизации аналита) от времени электролиза. Способ заключается в расчёте значения k по уравнению:

$k = -\frac{1}{t} \lg \left(1 - \frac{Q_t}{Q_\infty} \right)$, численно или графически. Значения Q_t и Q_∞

находятся из зависимости инверсионного тока от времени электролиза.

Предложенным способом были получены значения кулонометрических констант для ионов Cd^{2+} , Pb^{2+} и Cu^{2+} .

Установлена зависимость кулонометрических констант от объёма анализируемого раствора, а также их независимость от концентрации аналита.

Был подобран состав фонового электролита для определения Cd^{2+} , Pb^{2+} и Cu^{2+} на графитсодержащем screen-printed электроде.

Была разработана конструкция электрохимической ячейки, включающей screen-printed электроды, позволяющая проводить измерения в малом объёме раствора (50–1000 мкл) в условиях интенсивного перемешивания.

Л и т е р а т у р а

1. Цапко Ю. В., Ермаков С. С., Москвин Л. Н. *Журн. Аналит. Химии*, **63**, 1067–1071, (2008).

ЦИКЛИЧЕСКОЕ ИНЖЕКЦИОННОЕ ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФОСФАТОВ В МИНЕРАЛЬНЫХ УДОБРЕНИЯХ

Тимофеева И. И.

студент, кафедра аналитической химии, 4 курс

к.х.н., доц. Булатов А. В.

Фосфорсодержащие удобрения нашли широкое применение в сельскохозяйственной промышленности, т.к. входящий в их состав фосфор играет важную роль в метаболизме растений. Очевидно, что определение фосфора в минеральных удобрениях является важной задачей.

Для определения фосфора в минеральных удобрениях используется фотометрическая методика, основанная на реакции образования молибдованадиевофосфорной гетерополикислоты [1]. Для определения фосфора по вышеописанной методике требуются большие затраты труда, времени и реактивов, что делает ее малоэффективной при массовых анализах с целью контроля качества минеральных удобрений. Актуальным является поиск инструментальных решений, которые позволили бы автоматизировать известную фотометрическую методику, сохранив доверие пользователей к получаемым результатам. Методическим решением, наиболее адекватным сформулированной задаче, является циклический инъекционный анализ (ЦИА) [2].

Разработана циклическая инъекционная методика определения фосфора в минеральных удобрениях, предполагающая растворение пробы с последующим определением аналита по реакции образования молибдованадиевофосфорной гетерополикислоты непосредственно в узлах гидравлической схемы ЦИА. Методика обеспечивает диапазон определяемых концентраций от 5 до 26 % в пересчете на P_2O_5 при массе пробы 3 мг и времени одного анализа 5 мин.

Л и т е р а т у р а

1. ГОСТ 20851.2-75. Удобрения минеральные. Методы определения содержания фосфатов. М.: Издательство стандартов, 1975.
2. Л. Н. Москвин, А. В. Булатов, А. С. Колот, Г. Л. Григорьев // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2008. № 2. Т. 74. С. 8.

Авторы выражают благодарность РФФИ (Грант 10-03-00007-а)

СТРАТЕГИЯ ИССЛЕДОВАНИЯ И ИДЕНТИФИКАЦИИ ПЕПТИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ ДЛЯ РЕШЕНИЯ БИОМЕДИЦИНСКИХ ЗАДАЧ

Ярошенко Д. В.

студент, кафедра органической химии, 4 курс

д.х.н., проф. *Карцова А. А.*, к.ф.-м.н. *Григорьев А. В.*

Поиск новых методов извлечения белков и их идентификации является важной задачей современной биохимии и клинической медицины. Особой проблемой является вопрос о воздействии вирусов на клетки человеческого организма. При решении этой проблемы необходимо выявить белки и белковые регуляторные факторы *клетки-хозяина*, участвующие в вирусной репликации, и использовать их в качестве терапевтических мишеней лекарственных средств.

Для исследования механизмов вирусной репликации в клетке-хозяине предлагается подход, основанный на использовании метода масс-спектрометрии в сочетании с иммуноаффинным фракционированием регуляторных белковых комплексов. Ключевыми этапами аналитического эксперимента являются:

- определение триптических пептидов с использованием масс-спектрометра с электроспреей ионизацией (LC-MS/MS);
- идентификация белков и их модификаций с использованием специализированных программ с соответствующими базами данных.

Подобная стратегия позволяет определять функционально важные белковые модификации и отвечать на вопрос, в состав какого именно комплекса входит конкретный регуляторный белок.

В рамках данной работы оптимизированы условия хромато-масс-спектрометрического анализа модельных образцов пептидов (CDK9 S90, CDK9 WT, Tat-1, Tat-2 S46), аналогичных фрагментам реальных клеточных белков. Исследования выполнены на хромато-масс-спектрометре с электроспреей-ионизацией LC-IT-TOF, Shimadzu (Япония). С воспроизводимостью 78–85 % получены MC и MC/MC данные по модельным образцам и определены основные направления фрагментации. Теоретические значения молекулярных масс пептидов подтверждены экспериментально с использованием программ Deconvolution (Shimadzu, Япония) и Mascot (“Matrixscience”, США).

Анализ MC/MC спектра основного пика пептида CDK9 S90 позволил выявить последовательность аминокислот KASPYN, являющуюся частью последовательности этого пептида (KASPYNRCKGSIYL).

Секция 2

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОМ ИК СПЕКТРОСКОПИИ
КВАЗИОДНОМЕРНЫХ ЖЕЛЕЗООРГАНИЧЕСКИХ
НАНОСТРУКТУР ЗАКРЕПЛЕННЫХ
НА НЕОРГАНИЧЕСКОЙ МАТРИЦЕ

Власова М. В.

студент, кафедра ХТТ, 3 курс

Морозов П. Е.

аспирант, кафедра ХТТ

д.х.н. *Смирнов В. М.*

Разработка новых методов получения ферромагнетиков и установление магнитно-структурных корреляций — важная фундаментальная и практическая задача. Дело в том, что природных магнитных материалов немного: в основном это переходные металлы и их оксиды. Исследования в области дизайна новых ферромагнетиков позволит существенно расширить круг магнитных веществ и ферромагнитных материалов. Согласно проведенным исследованиям [1] привитые железо органические наноструктуры проявляют магнитные свойства однако их строение пока малоизученно.

В данной статье рассматривается возможность создания методом молекулярного наслаивания устойчивых квазиодномерных железоорганических наноструктур на поверхности неорганической матрицы и изучение их строения методом ИК спектроскопии.

Для исследования возможности образования на поверхности силикагеля устойчивых, привитых железо-органических групп, методом молекулярного наслаивания был синтезирован образец с условной структурой типа: $\text{SiO}-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Fe}-\text{O}-\text{CH}-\text{C}\equiv\text{CH}$.

После модификации поверхности подложки (силикагеля) по реакциям 1 и 2, как видно из спектра представленного на рисунке 1, в областях $2940-2920$ и $2850-2870 \text{ см}^{-1}$ присутствуют пики слабых колебаний связей С-Н, в области $2150-2170 \text{ мм}^{-1}$ виден отчетливый пик относящийся к колебаниям связи $\text{C}\equiv\text{C}$, что свидетельствует о наличии на поверхности силикагеля привитых групп содержащих тройную кратную связь, т. е. групп пропаргилового спирта. Валентные колебания связи С-С в области $1630-1650 \text{ см}^{-1}$ скрыты валентными колебаниями ОН групп остова.

При последующей модификации поверхностных привитых групп пропаргилового спирта по реакциям 3 и 4, как видно из спектра представленного на рисунке 2, в области $2150-2170 \text{ мм}^{-1}$ произошло расщепление пика относящегося к колебаниям связи $\text{C}\equiv\text{C}$. Что может свидетельствовать об образовании устойчивой химической связи типа $\text{Fe}-\text{C}\equiv\text{C}$.

ИК исследования были проведены на физическом факультете СПбГУ в лаборатории д.ф.-м.н. Цыганенко Алексея Алексеевича.

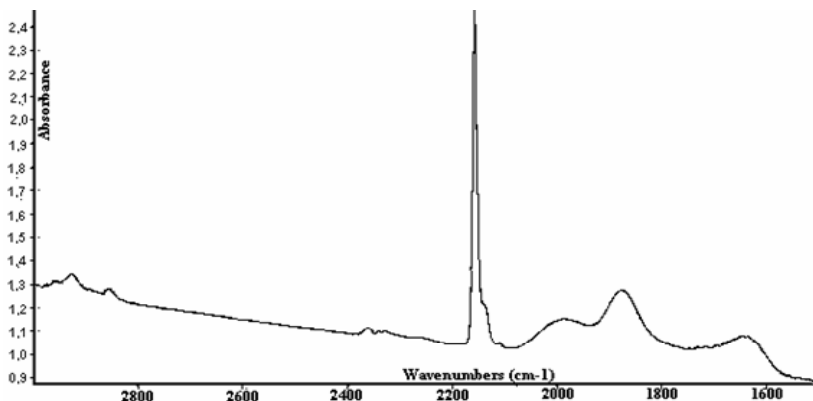
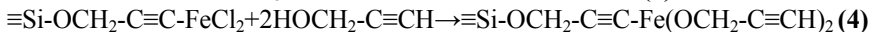
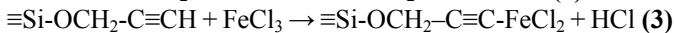
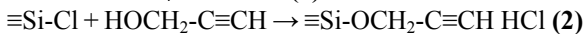
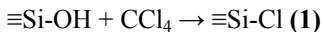


Рис. 1. ИК спектр поверхности модифицированной по реакциям 1–2

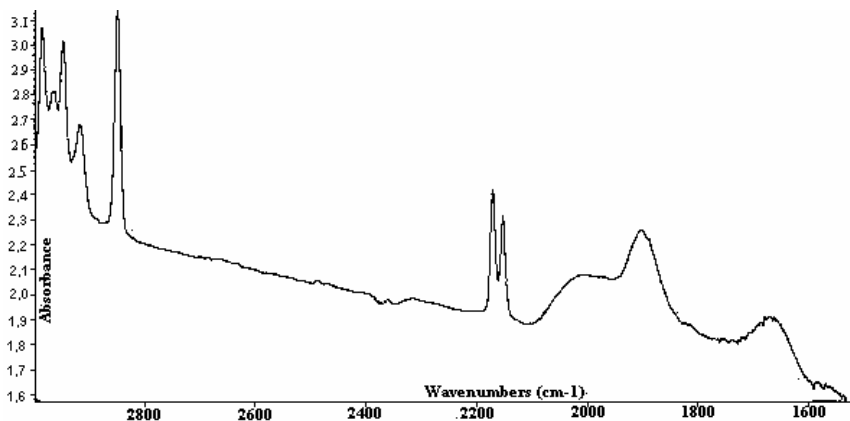


Рис. 2. ИК спектр поверхности модифицированной по реакциям 1–4

Л и т е р а т у р а

1. В. М. Смирнов, Е. Г. Земцова, А. А. Беликов, И. Л. Желдаков, П. Е. Морозов, О. Г. Поляченко, член-кор РАН В. Б. Алесковский, ДАН, том 413, № 6, с. 1–5 (2007).

ВЛИЯНИЕ НИЗКОЧАСТОТНЫХ АКУСТИЧЕСКИХ ВОЛН НА ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ИОН—РАСТВОРИТЕЛЬ В РАСТВОРАХ СОЛЕЙ МЕДИ (II)

Горбунов А. О.

студент, кафедра общей и неорганической химии, 3 курс

к.х.н., доц. *Скрипкин М. Ю.*

Действие ультразвука на структуру и свойства воды и растворов детально изучено и получило адекватное теоретическое объяснение. Что же касается исследований, посвященных действию акустических волн слышимого диапазона (20–120 Гц), то они малочисленны, и в них трудно отделить реальные изменения от погрешностей эксперимента. Целью работы было установить формы проявления и раскрыть механизм влияния низкочастотного акустического поля на равновесия в растворах солей меди (II). В качестве объектов исследования был выбран ряд систем, существенно различающихся по таким характеристикам, как сольватация ионов, устойчивость ацидокомплексов, степень гидролиза иона металла и структурированность растворителя: водные растворы хлорида, сульфата, перхлората и нитрата меди, а также растворы хлорида меди в апротонных растворителях — диметилсульфоксиде и N,N-диметилформамиде.

Изменения, происходящие с ионами меди(II), фиксировались с помощью электронной спектроскопии поглощения и потенциометрического определения кислотности раствора. Сравнение спектров растворов, подвергавшихся действию акустических волн в течение 45 минут, и необлученных растворов сравнения показало отчетливую разницу в значениях оптической плотности в максимуме поглощения без смещения самого максимума (см. рис. 1–3). Это изменение значительно больше погрешности измерений и воспроизводится при повторных экспериментах с погрешностью 0.2 %. На основании данных потенциометрического исследования можно заключить, что изменения степени гидролиза ионов меди при облучении не происходит. Следовательно, основное влияние воздействие звука оказывает на молекулы растворителя, находящиеся за пределами первой сольватной оболочки, а не во внутренней координационной сфере.

Влияние звука на спектральные свойства ионов меди (II) в диметилсульфоксиде гораздо больше, чем в N,N-диметилформамиде, и близко по значениям к хлориду меди в воде. Это связано с тем, что вода и ДМСО представляют собой сильно структурированные жидкости в отличие от ДМФ.

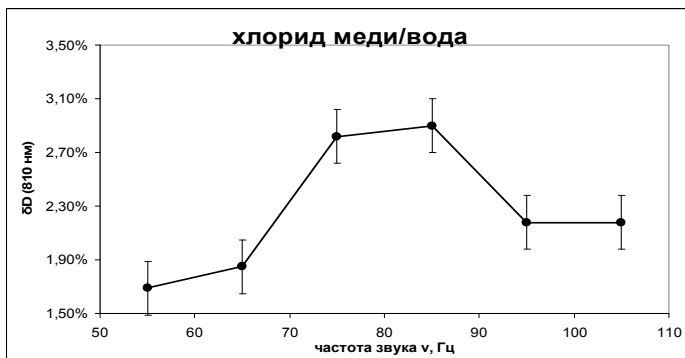


Рис. 1

Время экспозиции 45 минут, концентрация солей меди (II) 0.03 М.

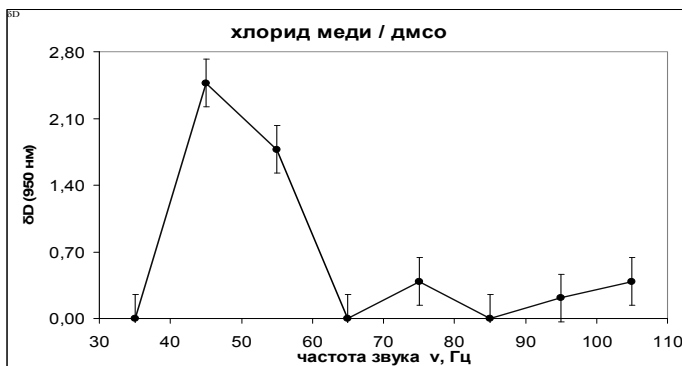


Рис. 2

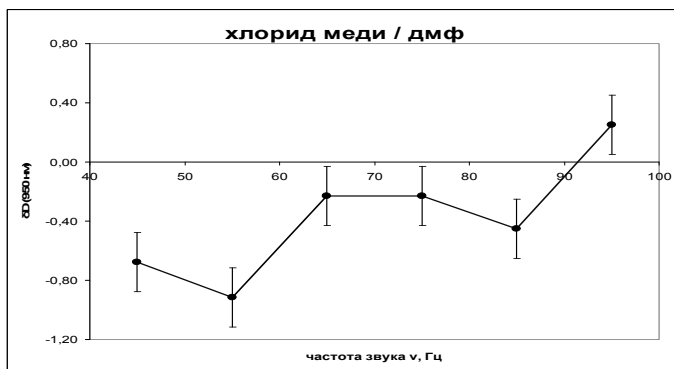


Рис. 3

Время экспозиции 45 минут, концентрация хлорида меди (II) 0.005 М.

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ
СТРОЕНИЯ КИСЛОРОДНЫХ ВАКАНСИЙ
НА ПОВЕРХНОСТИ ИТТРИЙ-ЗАМЕЩЕННОГО КРИСТАЛЛА
 BaZrO_3

Куруч Д. Д.

магистрант, кафедра квантовой химии, 1 курс

к.х.н., доц. *Бандура А. В.*

Ион Zr^{4+} в кристалле BaZrO_3 может замещаться на ион Y^{3+} с одновременным образованием кислородных вакансий для компенсации возникающего заряда. Известно, что Y-замещенный BaZrO_3 обладает высокой устойчивостью и высокой протонной проводимостью. Для изучения образования кислородных вакансий на (001) поверхности Y-замещенного кубического BaZrO_3 мы использовали обменно-корреляционный функционал PBE0. Для описания взаимодействия остовных и валентных электронов использовались псевдопотенциалы Штоля с малыми остовами. Для атома O мы использовали полноэлектронный 8-411G (*d*) базисный набор, и он сохранялся на позиции кислорода после его исключения. ZrO_2 -терминированная поверхность кубического BaZrO_3 была смоделирована с использованием симметричной 2D пластины состоящей из чередующихся 4 BaO и 5 ZrO_2 слоев. Для создания вакансии поверхностный атом кислорода был убран и два ближайших атома Zr были замещены на атомы Y. Было смоделировано две модели поверхности с использованием 2×2 и 3×3 расширенной ячейки: (1) с вакансией только на одной стороне пластины; (2) с вакансией на обеих сторонах пластины (при этом использовалась инверсионная симметрия). Исследовались различные положения атомов заместителей в окрестности вакансии. Была разрешена релаксация всех атомов, за исключением атомов средней плоскости в модели (2). Энергия образования вакансии $E_{\text{обр}}$ рассчитывалась по уравнению:

$$E_{\text{обр}} = (1/n) [E(\text{Y-замещенного слэба с O вакансией}) + 2nE(\text{ZrO}_2) - E(\text{слэба}) - nE(\text{Y}_2\text{O}_3)],$$

где $n=1$ или 2 для модели (1) и (2), соответственно. Моноклинный ZrO_2 и кубический Y_2O_3 объемные кристаллы были полностью прооптимизированны для расчета их энергий образования $E(\text{ZrO}_2)$ и $E(\text{Y}_2\text{O}_3)$. Была исследована релаксация поверхностных атомов и была установлена наиболее благоприятная геометрия замещенной поверхно-

сти с кислородной вакансией. Электронные свойства были проанализированы на основе расчетов электронной структуры и плотности электронных состояний. Обе модели дают близкие результаты. Это оправдывает выбор 9 слоев в пластине для моделирования дефектной поверхности кристалла BaZrO_3 .

2-04

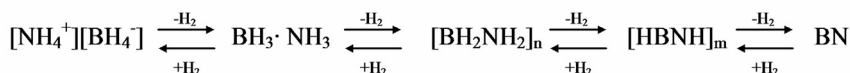
ВЛИЯНИЕ ДОНОРНО-АКЦЕПТОРНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ НА ПРОЦЕССЫ ГИДРИРОВАНИЯ БОРАЗИНОВ

Лисовенко А. С.

аспирант, кафедра общей и неорганической химии, 2 курс

к.х.н., *Тимошкин, А. Ю.*

В последние годы в мировой науке активно ведется поиск соединений для хранения и транспортировки водорода. Ввиду низкой плотности газообразного и жидкого водорода, а также возможности взрывной реакции с кислородом воздуха, водород предпочтительно хранить в составе твердых соединений. В качестве таких соединений предложены донорно-акцепторные комплексы гидридов элементов 13–15 групп $\text{MH}_3 \cdot \text{YH}_3$, где $\text{M} = \text{B}, \text{Al}$; $\text{Y} = \text{N}, \text{P}$.

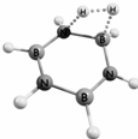
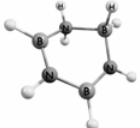
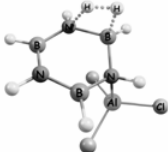
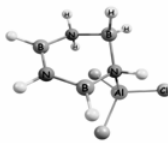
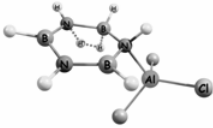
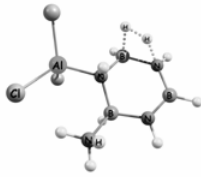
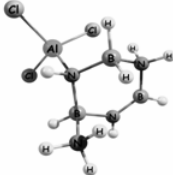
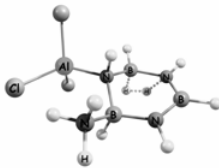


При термическом разложении комплексов, например $\text{BH}_3 \cdot \text{NH}_3$, выделяется водород и образуются полиборазины $[\text{HBNH}]_m$. Дальнейшее дегидрирование полиборазинов с образованием нитрида бора происходит лишь при очень высоких температурах. Процессы дегидрирования, представленные на схеме, в идеале должны быть обратимыми (для возможности регенерации комплекса $\text{BH}_3 \cdot \text{NH}_3$ путем гидрирования). Однако обратимость этих процессов на практике существенно осложняется ароматической стабилизацией полиборазинов. Для облегчения гидрирования гетероциклов желательнее сначала разрушить ароматичность сопряженной π -системы полиборазинов, что может быть достигнуто комплексобразованием гетероцикла с различными донорными и акцепторными молекулами. В настоящей работе влияние донорно-акцепторного (Д-А) взаимодействия на термодинамику и кинетику процессов

гидрирования боразина исследуется современными методами квантово-химических расчетов, в частности методом B3LYP с базисным набором TZVP.

Т а б л и ц а

Оптимизированные структуры переходных состояний и продуктов, энергии активации и энтальпии для реакций гидрирования боразина и его донорно-акцепторных комплексов. B3LYP/TZVP метод

| | Реакция | | | E _{акт} (TZVP), кДж/моль | ΔH [°] ₂₉₈ (TZVP), кДж/моль |
|----------|--|---|---|--------------------------------------|--|
| | Реагенты | TS | Продукт | | |
| | BZ + H ₂ = |  |  | 230,4 | 127,6 |
| Изомер 1 | 2-AlCl ₃ -BZ + H ₂ = |  |  | 187,6 | 57,6 |
| Изомер 2 | |  | | 197,0 | |
| Изомер 1 | 1-NH ₃ ,2-AlCl ₃ -BZ + H ₂ = |  |  | 180,6 | 33,1 |
| Изомер 2 | |  | | 160,7 | |

В рамках данной работы были рассчитаны изменения энтальпий реакций гидрирования свободного боразина (BZ), Д-А комплекса боразина с акцепторной молекулой (AlCl₃) и комплекса боразина и с донор-

ной (NH_3) и с акцепторной (AlCl_3) молекулами. Как видно из таблицы, при переходе от свободного боразина к Д-А комплексам энтальпийность реакций гидрирования существенно снижается. Для этих же реакций были оптимизированы различные изомеры переходных состояний (TS) и рассчитаны энергии активации, которые существенно снижаются при переходе от свободного боразина к донорно-акцепторным комплексам. Таким образом, гидрирование боразина в присутствии кислот Льюиса более выгодно как термодинамически, так и кинетически. Полученные результаты открывают возможность для регенерации $\text{BH}_3 \cdot \text{NH}_3$ путем каталитического гидрирования боразинов и полиборазинов.

2-05

ОЦЕНКА ЭНТАЛЬПИИ СУБЛИМАЦИИ МОЛЕКУЛЯРНЫХ КОМПЛЕКСОВ НА ОСНОВАНИИ СТРУКТУРНЫХ ДАННЫХ

Матвеев С. М.

магистрант, кафедра общей и неорганической химии, 2 курс

к.х.н. *Тимошкин А. Ю.*

Энтальпия сублимации молекулярных комплексов является одной из величин, определяющих переход адукта в пар без разложения. Подобная информация о переходе в газовую фазу важна для соединений, которые являются прекурсорами в процессах химического осаждения из газовой фазы (ХОГФ), однако экспериментальное определение энтальпии сублимации ряда комплексов невозможно, ввиду их низкой термической устойчивости.

В тоже время, число комплексов, для которых имеются данные рентгеноструктурного анализа заметно больше. В связи с этим, основной целью работы является установление взаимосвязи «строение — парообразование», в результате которой должна быть получена определенная методика расчета энтальпии парообразования с использованием кристаллографических данных.

В настоящее время существует несколько методов оценки энтальпии сублимации на основе структурных данных [1,2], это расчет Ван-дер-Ваальсовых потенциалов межмолекулярного взаимодействия, а также метод инкрементов. Они, однако, разрабатывались исключительно для органических соединений.

Попытка использования метода инкрементов для металлоорганических соединений титана была рассмотрена в работе [3]. Как показало сравнение расчетных и экспериментальных данных, подобный метод применим лишь к комплексам находящихся в области больших значений молекулярных масс за счет большого количества углеводородных групп, окружающих атом металла, т.е. они имеют практически органическую природу.

Возможность использования расчета атом-атомных потенциалов межмолекулярного взаимодействия для оценки энтальпии сублимации молекулярных комплексов была продемонстрирована в работе [4] на примере комплексов иридия.

В настоящей работе была рассчитана энергия Ван-дер-Ваальсовых взаимодействий — дисперсного притяжения и отталкивания атомов на основе структурных данных. В Таблице 1 сравниваются рассчитанные значения энергий атом-атомных потенциалов с экспериментальными энтальпиями парообразования молекулярных комплексов галогенидов металлов III группы с различными донорами. Как видно из полученных значений, которые заметно ниже экспериментально определенной энтальпии сублимации, вклад в общую энергию кристаллической решетки определяется не только энергией атом-атомных потенциалов, но и величиной диполь-дипольного межмолекулярного взаимодействия. Действительно, как было описано в работе [5], если дипольный момент молекулы больше 1, то вклад диполь-дипольного взаимодействия в энергию кристаллической решетки, может составлять 20 кДж/моль.

Т а б л и ц а 1

Сравнение рассчитанных энергий атом-атомных межмолекулярных потенциалов с энтальпиями сублимации

| № | Комплекс | T, K | ΔH_T кДж/моль | ΔH°_{298} кДж/моль | $E_{\text{ВдВ}}$ кДж/моль | $\Delta H^{\circ}_{298} + E_{\text{ВдВ}}$ кДж/моль |
|---|---|------|--------------------------|--------------------------------------|------------------------------|---|
| 1 | $\text{AlCl}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ | 303 | 80,7±0,8 | 81,0±1,9 | -51,05 | 30,0 |
| 2 | $\text{AlCl}_3 \cdot \text{TГФ}$ | 333 | 93,8±0,9 | 95,6±1,4 | -49,09 | 46,5 |
| 3 | $\text{GaCl}_3 \cdot \text{TГФ}$ | 343 | 86,4±1,7 | 88,7±2,4 | -61,35 | 27,3 |
| 4 | $\text{BBr}_3 \cdot \text{Py}$ | 393 | 105,5±1,1 | 110,0±2,5 | -72,68 | 37,3 |
| 5 | $\text{AlCl}_3 \cdot \text{Py}$ | 379 | 124,8±1,2 | 128,4±2,3 | -51,82 | 76,6 |
| 6 | $\text{AlBr}_3 \cdot \text{Et}_3\text{N}$ | 352 | 103,4±1,0 | 107,1±2,5 | -74,14 | 33,0 |
| 7 | $\text{Al}_2\text{Br}_6 \cdot \text{Pyz}$ | 485 | 77±5 | 85±5 | -81,81 | 3,2 |
| 8 | $\text{GaBr}_3 \cdot \text{Py}$ | 349 | 101±1 | 103±4 | -71,50 | 31,5 |

ΔH_T — энтальпия сублимации при температуре измерения, ΔH°_{298} — стандартная энтальпия сублимации, $E_{\text{ВдВ}}$ — рассчитанная энергия межмолекулярного Ван-дер-Ваальсового взаимодействия, $\Delta H^\circ_{298} - E_{\text{ВдВ}}$ — разница между экспериментальными и рассчитанным значениями.

Л и т е р а т у р а

1. Лебедев Ю. А., Мирошниченко Е. А., Термохимия парообразования органических веществ, «Наука», 216 с., 1981
2. Osborn J. C., York P., Journal of Molecular Structure, 474, 43–47 (1999).
3. Севастьянов В. Г., Севастьянов Д. В., Пересыпкина Е. В., Блатов В. А., Кузнецов Н. Т., Координационная химия, том 30, № 10, с.723–728 (2004).
4. Морозова Н. Б., автороферат дисс ... д.х.н. Новосибирск, 39 стр. (2009).
5. Китайгородский А. И., Молекулярные кристаллы, «Наука», 424 с., 1971.

2-06

СИНТЕЗ, СПЕКТРАЛЬНАЯ ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ И ИССЛЕДОВАНИЕ ФОТОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ АНСАМБЛЕЙ ЗОЛОТА (I), МЕДИ (I) И СЕРЕБРА (I)

Острова П. В.

магистрант, кафедра общей и неорганической химии, 2 курс

к.х.н. Кошевой И. О., проф. Туник С. П.

В настоящей работе представлен синтез серии гетерометаллических золото-медных и золото-серебрянных поляядерных алкинил-дифосфиновых комплексов. Размер кластерного ядра получаемых супрамолекулярных ансамблей зависит от свойств дифосфинового лиганда, однако общий структурный мотив “rods in belt” сохраняется во всех синтезированных соединениях.

Хотя соединения этого типа обладают уникальными фотофизическими свойствами, в литературе опубликовано всего несколько примеров подобного рода комплексов. Поэтому несомненный интерес представляла задача направленного регулирования люминесцентных параметров комплексов путем изменения электронных характеристик алкинильных лигандов с помощью заместителей разной природы.

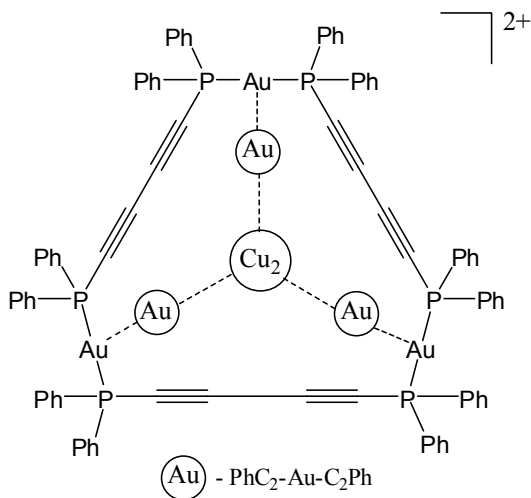


Рис. 1. Схема комплекса $[\text{Au}_6\text{Cu}_2(\text{C}_2\text{Ph})_6(\text{PPh}_2(\text{C}_2)_2\text{PPh}_2)_3](\text{PF}_6)_2$

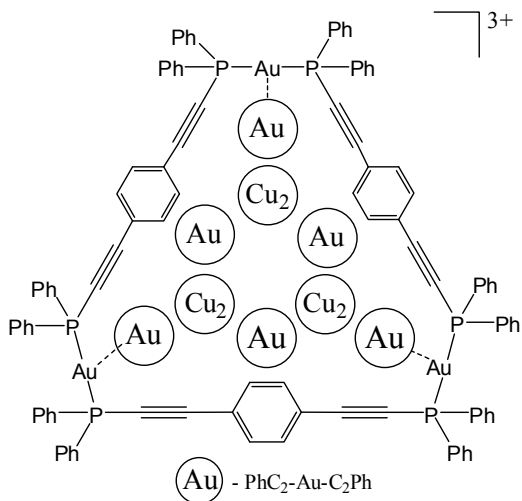


Рис. 2. Схема комплекса $[\text{Au}_9\text{Cu}_6(\text{C}_2\text{Ph})_{12}(\text{PPh}_2\text{C}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{C}_2\text{PPh}_2)_3](\text{PF}_6)_3$

В рамках представленной работы были получены 6 новых комплексов: 4 комплекса общей формулой $[\text{Au}_9\text{M}_6(\text{C}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{X})_{12}(\text{PPh}_2\text{-C}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-C}_2\text{-PPh}_2)_3](\text{PF}_6)_3$ и 2 комплекса общей формулой $[\text{Au}_6\text{M}_2(\text{C}_2\text{Ph})_6(\text{PPh}_2\text{-C}_2\text{-C}_2\text{-PPh}_2)_3](\text{PF}_6)_2$, где $\text{M} = \text{Cu}^+, \text{Ag}^+$; $\text{X} = \text{H}, \text{OMe}, \text{NMe}_2$. Все полученные комплексы были охарактеризованы с помощью ^1H и ^{31}P ЯМР-спек-

троскопии, ИК-спектроскопии, масс-спектрометрии, элементного анализа, которые полностью подтвердили предполагаемую структуру комплексов. Два комплекса были охарактеризованы с помощью рентгеноструктурного анализа.

Для всех полученных комплексов были исследованы фотофизические свойства. Было обнаружено, что изменение природы заместителей в алкинильных лигандах существенно изменяет положение полос люминесценции, квантовые выходы фотолюминесценции двух комплексов достигают 46 %, а времена жизни всех соединений находятся в микросекундном диапазоне. При этом фотофизические параметры растворов исследуемых комплексов практически не чувствительны к растворенному кислороду, что делает эти соединения особенно привлекательными для практического использования в различных областях современной химической технологии.

2-07

СИНТЕЗ МЕТОДОМ ИОННО-КОЛЛОИДНОГО НАСЛАИВАНИЯ НАНОКОМПОЗИТОВ, СОСТОЯЩИХ ИЗ КОЛЛОИДНЫХ ЧАСТИЦ ГИДРАТИРОВАННЫХ ОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ И АНИОНОВ ГЕТЕРОПОЛИКИСЛОТЫ

Семищенко К. Б.

аспирант, кафедра ХТТ, 3 курс

д.х.н. Толстой В. П.

Синтез нанослоев и наноструктур по схеме слой-за-слоем (Layer-by-Layer), как известно, находит все большее применение при создании новых наноматериалов.

В настоящей работе в качестве метода синтеза использовали метод ионно-коллоидного наслаивания (ИКН), основанный на последовательном и многократном проведении на поверхности подложки актов адсорбции анионов гетерополикислот и адагуляции коллоидных частиц катионов металлов с последующей их реакцией между собой. Данным методом впервые был получен ряд слоев нанокomпозитов, содержащих в своем составе коллоидные частицы гидратированных оксидов металлов Fe^{3+} , Sn^{4+} , Zr^{4+} , In^{3+} , Ce^{4+} , Ti^{4+} и одну из гетерополикислот. Подлож-

ками для синтеза служили монокристаллический кремний и плавный кварц. Для каждой из гетерополиокислот перечень полученных соединений предоставлен в таблице:

| Гетерополиокислоты | Коллоидные растворы гидратированных оксидов металлов |
|----------------------|--|
| $H_3PW_{12}O_{40}$ | $Sn^{4+}, Zr^{4+}, In^{3+}, Ce^{4+}$ |
| $H_3PMo_{12}O_{40}$ | $Sn^{4+}, Zr^{4+}, In^{3+}, Ce^{4+}, Ti^{4+}$ |
| $H_4SiW_{12}O_{40}$ | $Sn^{4+}, Zr^{4+}, In^{3+}, Ce^{4+}$ |
| $H_4SiMo_{12}O_{40}$ | $Sn^{4+}, Zr^{4+}, In^{3+}, Ce^{4+}, Ti^{4+}$ |

Для данных составов определены условия синтеза, такие как концентрация и pH растворов реагентов, время обработки ими и удаления их избытка, при которых на поверхности наблюдается послойный рост синтезируемого слоя с толщиной, задаваемой числом циклов ИКН.

Состав, морфология и кинетика роста слоев синтезированных слоев изучены методами сканирующей электронной микроскопии, рентгеноспектрального микроанализа, спектроскопии пропускания в УФ, видимой и ИК областях спектра.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 08-03-00390

2-08

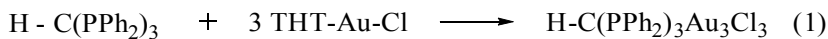
СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ФОТОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НОВЫХ АЛКИНИЛ-ФОСФИНОВЫХ Au(I)–Cu(I) КОМПЛЕКСОВ

Шакирова Ю. Р.

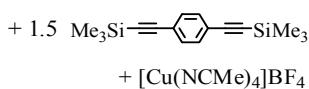
студент, кафедры общей и неорганической химии, 5 курс

к.х.н., доц. *Грачёва Е. В.*

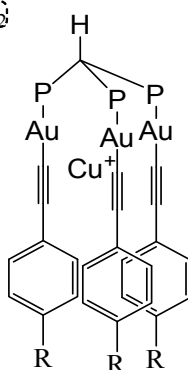
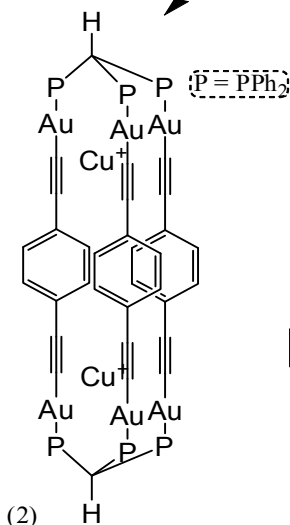
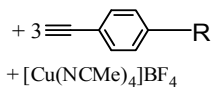
Алкинил-фосфиновые гетерометаллические Au(I)–Cu(I) комплексы вызывают большой интерес в связи с их уникальными фотофизическими свойствами. В настоящей работе представлены синтез, характеристика и фотофизические исследования новых Au(I)–Cu(I) комплексов на основе трис(дифенилфосфино)метана $\{H-C(PPh_2)_3\}$ и замещенных алкинильных лигандов:



THT = тетрагидротиофен



$\text{CH}_2\text{Cl}_2,$
 Et_3N



R = - H (3), - COOMe (4), - CN (5),
- OMe (6), - NH₂ (7), - NMe₂ (8)

Характеризация полученных соединений **(2)–(8)** осуществлялась на основании данных полиядерной ЯМР-спектроскопии и ESI⁺ масс-спектрометрии. Комплексы **(2)–(8)** люминесцируют в видимой области при возбуждении излучением с длиной волны 385 нм. Положение максимума полос люминесценции и время жизни возбужденных состояний определяется природой заместителей в алкинильных лигандах, что позволяет выполнять тонкую настройку фотофизических характеристик этого класса соединений для практического использования в электролюминесцентных устройствах и биомедицинской аналитике.

ТЕРМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ $\text{RN}_2\text{BH}_2 \cdot \text{NMe}_3$ **Бутлак А. В.**

студент, кафедра общей и неорганической химии, 2 курс

Казаков И. В.

студент, кафедра общей и неорганической химии, 5 курс

к.х.н. *Тимошкин А. Ю.*

$\text{RN}_2\text{BH}_2 \cdot \text{NMe}_3$ является перспективным соединением для водородной энергетики. Одним из важных свойств соединения является его поведение при нагревании, которое во многом и определяет возможности его применения.

$\text{RN}_2\text{BH}_2 \cdot \text{NMe}_3$, представляет собой бесцветную вязкую жидкость, которое разлагается уже при комнатной температуре.

Для исследования процессов разложения, происходящих при нагревании вещества, был выбран статический тензиметрический метод с мембранным нуль-манометром [1].

Исследовалось разложение при низких (до 150 °С) и высоких (до 295 °С) температурах. При этом наблюдались различные процессы.

При низких температурах $\text{RN}_2\text{BH}_2 \cdot \text{NMe}_3$ разлагается с выделением газообразных триметиламина, водорода и фосфина. При этом образуется нелетучий стеклообразный полимер $(\text{H}_x\text{VRN}_x)_n$, $x < 2$ и летучий аддукт VN_3NMe_3 .

При высоких температурах происходит процесс, сопровождающийся выделением водорода.

Благодарим университет Регенсбурга (Германия) за предоставленный $\text{RN}_2\text{BH}_2 \cdot \text{NMe}_3$.

Л и т е р а т у р а

1. А. В. Суворов, «Термодинамическая химия парообразного состояния», изд. «Химия», 208 с., 1970.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГАЗООБРАЗНЫХ БОРАТОВ ГАЛЛИЯ GaVO_2 И $(\text{GaVO}_2)_2$

Гунина А. О.

магистрант, кафедра общей и неорганической химии, 1 курс

д.х.н., проф. *Лопатин С. И.*

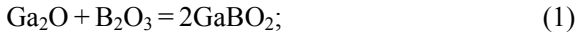
К настоящему времени накоплен большой экспериментальный материал по определению термодинамических и структурных характеристик газообразных солей кислородсодержащих кислот, образованных оксидами 1 и 2 групп периодической системы, а также первой декады d-элементов. Соли, образованные оксидом галлия, изучены мало. К настоящему времени известно о существовании газообразных фосфатов, молибдатов и вольфраматов галлия [1].

В некоторых случаях в паре над солями, кроме мономеров существуют и полимеры, однако явление это достаточно уникально. Причины, определяющие возможность существования полимеров в паре, до сих пор неизвестны.

Галлий, в силу положения в Периодической Системе, может образовывать оксиды двух видов. В твёрдой фазе устойчив оксид галлия (III), который при нагревании переходит в пар виде оксида галлия (I) и кислорода. Термическая устойчивость соли в паре зависит от разницы кислотно-основных свойств оксидов, образующих соль. Ga_2O — аналог оксидов щелочных металлов, является типичным основным оксидом и в реакциях газофазного синтеза солей выполняет роль катионообразующего оксидом. V_2O_3 — кислотный оксид, поэтому для синтеза бората галлия необходимо обеспечить условия совместного существования в паре Ga_2O с V_2O_3 .

Работа выполнена методом высокотемпературной масс-спектрометрии на масс-спектрометре МС-1301. Для синтеза газообразного бората галлия испаряли смесь Ga_2O_3 и V_2O_3 из молибденовых эффузионных камер. Камеры с образцами нагревали электронной бомбардировкой, температуру измеряли оптическим пирометром. Анализ масс-спектров пара над изучаемой смесью показал, что наряду с Ga_2O и V_2O_3 в температурном интервале 1450–1550 К в паре существуют как мономер GaVO_2 , так и димер бората галлия $(\text{GaVO}_2)_2$.

Парциальные давления молекулярных форм пара определяли методом сравнения ионных токов с использованием серебра и золота в качестве стандартов давления. Энтальпии газофазных реакций (1) и (2) были определены по уравнению (3).



$$\Delta_r H^0(298\text{K}) = -T(R \ln K_p(T) + \frac{\Delta(G^0(T) - H^0(298\text{K}))}{T}). \quad (3)$$

Необходимые для расчётов термодинамические функции газообразных оксидов взяты из литературных данных [2], а термодинамические функции газообразных солей рассчитаны методами статистической термодинамики в приближении «жёсткий ротатор — гармонический осциллятор». Структуры газообразных солей (рис. 1, 2) и частоты нормальных колебаний рассчитывали квантово-химически методом функционала плотности с гибридным функционалом B3LYP [3].



Рис. 1. Молекула GaBO_2

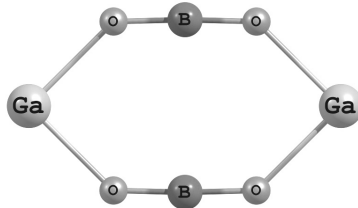


Рис. 2. Молекула $(\text{GaBO}_2)_2$

Комбинации энтальпий реакций (1,2), пересчитанных на температуру 298 К, с теплотами образования газообразных B_2O_3 и Ga_2O позволили вычислить величины стандартных энтальпий образования газообразных мономеров и димеров GaBO_2 и $(\text{GaBO}_2)_2$ равны соответственно -469 ± 8 кДж/моль и -1186 ± 18 кДж/моль.

Относительное содержание димера в паре рассчитано по формуле (4).

$$x = \frac{p_d}{p_d + p_m}, \quad (4),$$

где p_m и p_d — давление мономера и димера соответственно. В данном температурном интервале относительное содержание димера составляет примерно 0.04 %, что значительно меньше, чем содержание димеров в паре над газообразными боратами щелочных металлов [4].

Л и т е р а т у р а

1. Lopatin S. I., Shugurov S. M., Gunina A. O. *J. Phys. Chem. A*, **113**, 13469–13474 (2009).
2. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Справочник / Под ред. В. П. Глушко. М.: Изд-во АН СССР, 1978–1984. Т. 1–4.
3. Lee C., Yang W., Parr R. G. *Phys. Rev. B*, **37**, 785 (1988).
4. Макаров А. В., Никитин О. Т. *ТВТ*, **9**, 1073–1075 (1971).

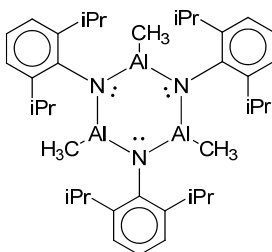
ИССЛЕДОВАНИЕ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ АЛЮ- МАЗИНА И АЦЕТОНИТРИЛА

Дойников Д. А.

студент, кафедры общей и неорганической химии, 2 курс

к.х.н. Тимошкин А. Ю.

Алюмазин, неорганический аналог бензола, представляет собой интересный объект для исследования с точки зрения химии координационных соединений. Изучение алюмазина входит в направление исследований, посвященных соединениям 13-й и 15-й групп, родственным бензолу [1, 2]. Однако его главным отличием от бензола и боразола является то, что он склонен образовывать комплексы с лигандами-донорами, а не акцепторами.



1,3,5-триметил-2,4,6-трис(2,6-диизопропилфенил)алюмазин

В ранее проведенных работах [3] исследовались пиридиновые производные алюмазина. Был выяснен состав и термодинамические характеристики образующихся соединений. Комплексы пиридин-алюмазин состава 1:1 и 2:1 возможно выделить, комплекс состава 3:1 образуется лишь под маточным раствором при избытке лиганда.

От ацетонитриловых производных ожидалось в целом схожее поведение, за исключением того, что ацетонитрил является менее сильным донором, чем пиридин, следовательно, энергии связей в ацетонитриловом производном должны быть ниже (вплоть до того, что комплекс вообще не образуется).

Однако исследование показало, что формальный состав комплекса в избытке лиганда превосходит 3:1. В работе предложена модель, объясняющая такое поведение системы связыванием ацетонитрила в кристаллической решетке алюмазина. В целом, размеры молекулы ацетонитрила достаточно малы для этого, а изменение энтальпии в процессе

термической диссоциации комплекса при несильном нагреве значительно меньше величин, соответствующих диссоциации донорно-акцепторной связи.

Исследования с помощью тензиметрического метода показали, что при повышенных температурах после последовательной обратимой диссоциации комплекса имеет место необратимый процесс конверсии ацетонитрила. Существует гипотеза, что при данных температурах активности ацетонитрила как нуклеофила достаточно, чтобы вытеснить из исходного алюмазинового производного метан. Скорее всего, он не является единственным газообразным продуктом протекающей реакции.

Ответ о точном характере процессов в исследуемой системе может дать анализ полученной в ходе тензиметрического эксперимента газовой смеси, а также твердого остатка, однако он затруднен тем, что алюмазин крайне неустойчив к действию воды и воздуха и разлагается при температуре около 200 °С.

Л и т е р а т у р а

1. A. Y. Timoshkin, G. Frenking. *Inorg. Chem.*, **42**, 60–69 (2003).
2. A. Y. Timoshkin. *Coord. Chem. Rev.*, **249**, 2094–2131 (2005).
3. J. Lobl, A. Y. Timoshkin, T. Cong, M. Necas, H. W. Roesky, J. Pinkas. *Inorg. Chem.*, **46**, 5678–5685 (2007).

2-4

СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И ТЕРМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ ТРИБРОМБОРАЗИНА

Казаков И. В.

студент, кафедра общей и неорганической химии, 5 курс

к.х.н. *Тимошкин А. Ю.*

Нитрид бора является перспективным материалом для нано- и микроэлектроники, особенно в форме нанотрубок. Галогенборазины являются удобными прекурсорами для синтеза нитрида бора CVD методом. Исследование их структуры и термической устойчивости необходимо для понимания процессов осаждения из газовой фазы и выбора условий их проведения.

В данной работе рассмотрены процессы синтеза трибромборазина, установлена его структура, исследована кинетика его разложения и определены термодинамические характеристики процессов сублимации и испарения.

Синтез $(\text{BrBNH})_3$ проводился взаимодействием небольших количеств NH_4Br и VBr_3 двумя способами: в среде бромбензола, как растворителя (выход 4 %) и непосредственным взаимодействием реагентов (выход 7 %). Схема процесса: $3\text{NH}_4\text{Br} + 3\text{VBr}_3 = (\text{BrBNH})_3 + 9\text{HBr}$.

В обоих случаях процесс проводился без доступа воздуха в среде сухого азота. Продукт очищали многократной пересублимацией в вакууме.

Выдерживанием небольшого количества $(\text{BrBNH})_3$ в вакуумированной стеклянной системе при $40\text{ }^\circ\text{C}$ выращен монокристалл соединения. Методом рентгеноструктурного анализа монокристалла (в университете Регенсбурга, Германия) впервые получены структурные характеристики трибромборазина.

Статическим тензиметрическим методом с мембранным нуль-манометром измерена зависимость давления пара от температуры над твердым и жидким трибромборазинном. В температурном интервале $70\text{--}170\text{ }^\circ\text{C}$ определены термодинамические характеристики процессов сублимации и испарения $(\text{BrBNH})_3$.

В ходе изучения кинетики разложения трибромборазина оценена энергия активации процесса разложения $(\text{BrBNH})_3$ в конденсированной фазе ($60,4 \pm 2,9$ кДж). Предполагается, что разложение протекает по механизму поликонденсации боразотных циклов с отщеплением бромоводорода.

Конечным результатом разложения является образование твердого (кристаллического) нитрида бора.

АВТОМАТИЗИРОВАННАЯ УСТАНОВКА ДЛЯ СИНТЕЗА
НАНО- И МУЛЬТИНАНОСЛОЕВ ПО МЕТОДИКЕ
«СЛОЙ ЗА СЛОЕМ»

Кодинцев И. А.

студент, кафедра ХТТ, 2 курс

Кукло Л. И.

магистрант, кафедра ХТТ, 2 курс

Каберов Л. И.

студент, кафедра ХТТ, 2 курс

д.х.н. Толстой В. П.

В настоящее время синтез нанослоев неорганических твердых веществ, как известно, представляет собой одну из наиболее актуальных задач препаративной неорганической химии. Данные слои могут существенно изменять ряд важнейших свойств поверхности твердых тел и поэтому находят широкое применение при создании электрохимических и оптических сенсоров, катализаторов, сорбентов, пигментов, мембран, фотохромных и защитных пассивирующих покрытий, изделий опто-, микро- и нанoeлектроники и т.д. Особое внимание при этом уделяется методическим приемам, которые позволяют синтезировать нанослои по схеме «слой за слоем», благодаря чему достигается максимальная, на уровне долей нанометра, точность задания толщины слоя и, как следствие, в принципе, появляется возможность синтеза мульти-нанослоев (типа «сверхрешеток»), состоящих из нанослоев различного состава.

Установка содержит блок подачи реагентов и промывных жидкостей, систему электромагнитных клапанов, жидкостный реактор и микропроцессорный программируемый блок управления электромагнитными клапанами.

Экспериментальные испытания установки показали, что с использованием предложенной конструкции при синтезе слоев методом ионного наслаивания для ряда реагентов может быть достигнута скорость роста слоев в 1–3 нм в минуту, что в несколько раз превышает аналогичные значения для серийно производимых установок.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 08-03-00390

КЕРАМИКА И ТОНКИЕ ПЛЁНКИ $R_{1-x}Ca_xCoO_{3-z}$ (Eu, Sm; $x=0-0.5$)**Кузьмова Т. Г.**аспирант, Факультет наук о материалах (МГУ имени М. В. Ломоносова),
2 курсд.х.н. *Кауль А. Р.*

Соединения $R_{1-x}Ca_xCoO_{3-z}$ ($R = PЗЭ$) обладают переходом диэлектрик-металл вблизи комнатных температур, что делает привлекательным их использование в качестве основы различных переключающих устройств и сенсоров. Также в виде пленок из них могут быть сформированы структуры, работающие в качестве болометров или тепловых сенсоров. Высокая чувствительность резистивного перехода к внешнему давлению открывает возможность их использования в качестве датчиков давления.

Ранее было установлено, что перовскиты $R_{1-x}Ca_xCoO_{3-z}$ оказываются неустойчивыми для РЗЭ малого ионного радиуса в условиях стандартного керамического синтеза. Устойчивость к диссоциации с выделением кислорода падает с уменьшением ионного радиуса R^{3+} .

Работа посвящена синтезу соединений $R_{1-x}Ca_xCoO_{3-z}$ (Eu, Sm; $x=0-0.5$) в керамическом и тонкопленочном виде.

Разработаны методики получения керамик и порошков $R_{1-x}Ca_xCoO_{3-z}$ при $x=0-0.5$ для $R = Eu, Sm$. Проведены рентгенографическое исследование структуры и границ области устойчивости твердых растворов. Выполнены измерения электрических свойств керамических образцов зависимости от температуры методом 4-х зондового измерения электрического сопротивления на основе криостата замкнутого цикла до 15К. Проведены измерения зависимости магнитной восприимчивости от температуры и рассчитан вклад в намагниченность ионов Co^{3+} для серии $Eu_{1-x}Ca_xCoO_3$. Методом иодометрического титрования рассчитана нестехиометрия по кислороду для керамических образцов.

Кроме того, в работе предложена методика МOCVD-синтеза эпитаксиальных пленок $R_{1-x}Ca_xCoO_{3-z}$ на подложках $LaAlO_3$ в ориентации (001). Получение эпитаксиальных пленок таких твердых растворов осуществлено с использованием подхода, основанного на эффекте эпитаксиальной стабилизации фаз на монокристаллических подложках с когерентной структурой. Состав и толщину тонкопленочных материалов изучали методом резерфордского обратного рассеяния.

МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ИСПАРЕ- НИЯ ОКСИДА ВАНАДИЯ (III)

Кутузова М. Е.

студент, кафедра неорганической химии, 4 курс

д.х.н. *Столярова В. Л.*

Информация о поведении V_2O_3 при высоких температурах представляет значительный интерес для получения ванадия из шлаков в металлургии, а также в экологии для предотвращения выброса в атмосферу продуктов его испарения наряду с другими тяжелыми металлами.

Процессы испарения оксида ванадия (III) методом высокотемпературной масс-спектрометрии изучены неоднократно [1–4]. Показано, что в температурном интервале 1773–2180 К V_2O_3 , в основном, переходит в газовую фазу конгруэнтно согласно уравнению:



Цель настоящего исследования состояла в изучении состава пара над V_2O_3 и определении зависимостей молекулярных форм пара над ним от температуры.

Данная работа выполнена методом высокотемпературной масс-спектрометрии на масс-спектрометре МС-1301 при испарении из вольфрамовой камеры. В отличие от ранее выполненных исследований [1–4], где использовался V_2O_5 после удаления кислорода из эффузионной камеры, в настоящей работе проводили испарение V_2O_3 со степенью чистоты 99.99 масс %.

В масс-спектрах пара над V_2O_3 в температурном интервале 1850–2050 К при ионизирующем напряжении 25 В были идентифицированы следующие ионы VO^+ , VO_2^+ , V^+ , WO_2^+ , WO_3^+ и VWO_4^+ . Установлено, что два первых иона являются молекулярными, а три последних получены при ионизации газообразных продуктов испарения V_2O_3 при взаимодействии с материалом камеры. Парциальные давления пара VO и VO_2 над оксидом ванадия (III) были найдены методом сравнения ионных токов, используя золото в качестве стандарта [5].

Показано, что в температурном интервале 1839–2105 К парциальные давления VO и VO_2 над V_2O_3 могут быть представлены следующими уравнениями:

$$\log p (VO, \text{Па}) = -\frac{31422 \pm 575}{T} + (14.55 \pm 0.29), \quad (2)$$

$$\log p(\text{VO}_2, \text{Па}) = -\frac{24846 \pm 703}{T} + (11.39 \pm 0.36). \quad (3)$$

На рис. 1 проведено сопоставление найденных значений указанных молекулярных форм пара над оксидом ванадия (III) в зависимости от температуры с результатами, полученными ранее [1–4]. Следует отметить, что в соответствии с данными настоящего исследования повышение температуры приводит к изменению относительного содержания молекулярных форм VO и VO₂ в паре над V₂O₃. Высказано предположение, что причиной этого может быть протекание следующей реакции:

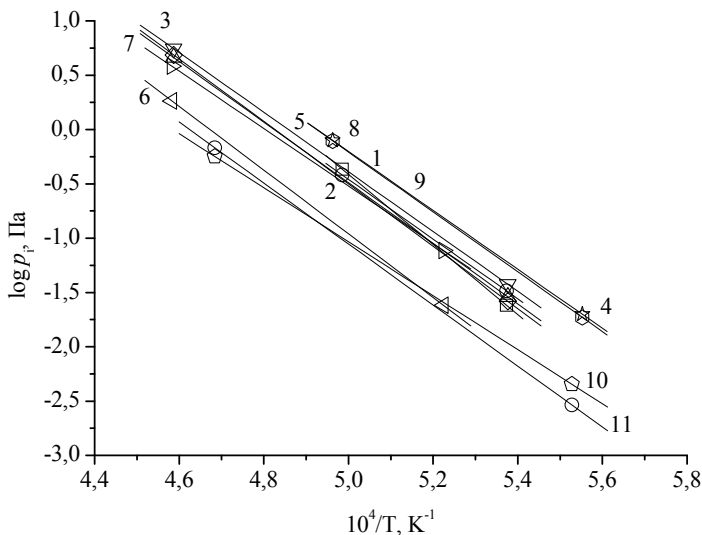
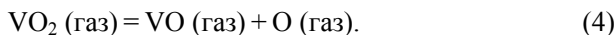


Рис. 1. Зависимости логарифмов парциальных давлений VO₂ и VO над V₂O₃ от обратной температуры, полученные в работах [1–4] и в настоящем исследовании. Линиями указаны данные для следующих молекулярных форм пара:

- 1 — VO₂ [1]; 2 — VO [1]; 3 — (VO и VO₂) [2]; 4 — VO₂ (над V₂O_{3,04}) [1];
 5 — VO (над V₂O_{3,04}) [1]; 6 — VO₂ [3]; 7 — VO [3]; 8 — VO₂ [4]; 9 — VO [4];
 10 — VO₂, данная работа; 11 — VO, данная работа

Л и т е р а т у р а

1. Францева К. Е., Семенов Г. А. *Теплофизика высоких температур*, 7, 55–61 (1969).
2. Францева К. Е. *Автореферат канд. дисс.*, 1–16 (1968).

3. Banchrdhevakul W., Matsui T., Naito K. *Thermochimica Acta*, **88**, 301–306 (1985).

4. Казенас Е. К., Петров А. А., Самойлова О. И., Нестеренко П. А. *Депонировано ВИНТИ*, № 9141-В87 (1987).

5. Paule R. C., Mandel J. *Pure Appl. Chem.*, **31**, 371–431 (1972).

2-8

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ НАНОСЛОЕВ ПОЛИВОЛЬФРАМАТА ЛАНТАНА

Лобинский А. А.

студент, кафедра ХТТ, 2 курс

Семищенко К. Б.

аспирант, кафедра ХТТ, 3 курс

д.х.н. *Толстой В. П.*

Синтез слоев нанокompозитов на поверхности блочных и дисперсных подложек является одним из перспективных способов получения новых функциональных материалов, в частности катализаторов, сорбентов, материалов наноионики. Особое значение занимают методы, которые дают возможность выполнять синтез по методике “слой-за-слоем”, поскольку при таком синтезе существует возможность прецизионно регулировать толщину слоев и получать мультислои, состоящие из отдельных слоев различного химического состава.

В настоящей работе были получены слои нанокompозита, содержащего в своем составе катионы La^{3+} и изополианионы $[\text{W}_{12}\text{O}_{39}]^{6-}$. Синтез выполняли методом ионного наслаивания (ИН), основанным на последовательном и многократном проведении на поверхности подложки актов адсорбции анионов и катионов с последующей их реакцией между собой.

В качестве реагентов использовали 0,01М водные растворы $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ и Na_2WO_4 , подложками служили пластины монокристаллического кремния. Раствор вольфрамата натрия подкисляли до $\text{pH} = 2,4\text{--}3,0$ при которых доминирующей равновесной формой вольфрамата в растворе является $[\text{W}_{12}\text{O}_{39}]^{6-}$. В процессе синтеза подложка поочередно обрабатывалась раствором соли лантана, отмывалась от его избытка растворителем, затем выдерживалась в растворе поливольфрамата и снова отмывалась.

Как следует из данных сканирующей электронной микроскопии синтезированный после 10 циклов ИН слой состоит из планарных монокристаллов, образующих мозаичную структуру. В ИК-Фурье спектре этого слоя обнаружены полосы поглощения, отнесенные $\nu_{\text{La-O}}$ (669 см^{-1}), $\delta_{\text{W-O-W}}$ (905 см^{-1}) и $\nu_{\text{W=O}}$ (947 см^{-1}), причем последние соответствуют изополианиону вольфрамата.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 08-03-00390

2-9

ТЕРМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ КОМПЛЕКСА $\text{TiCl}_4 \cdot 2\text{Ph}_2\text{CO}$

Маулиева А. Ф.

студент, кафедры общей и неорганической химии, 2 курс

к.х.н., доц. *Давыдова Е. И.*, к.х.н., доц. *Севастьянова Т. Н.*

Комплексы тетрахлорида титана как кислоты Льюиса с основаниями Льюиса, в частности с кетонами, являются важными интермедиатами при получении диоксида титана.

В работе [1] было показано, что при частичной или полной замене алифатического радикала на ароматический происходит увеличение донорной силы кетонов и устойчивости образуемых ими комплексов. Поэтому в нашей работе в качестве объекта исследования была выбрана система тетрахлорид титана — бензофенон.

Известно, что при взаимодействии TiCl_4 с бензофеноном образуются оранжево-коричневый комплекс состава 1:1 ($\text{TiCl}_4 \cdot \text{Ph}_2\text{CO}$, $t_{\text{пл.}} = 165\text{--}167 \text{ }^\circ\text{C}$) и желтый состава 1:2 ($\text{TiCl}_4 \cdot 2\text{Ph}_2\text{CO}$, $t_{\text{пл.}} = 148\text{--}151 \text{ }^\circ\text{C}$) [2].

Хессетом и Перкинсом [3] было проведено термохимическое исследование комплексов TiCl_4 с бензофеноном. Калометрически определены энтальпии образования кристаллических аддуктов из компонентов, находящихся в стандартном состоянии. Тензиметрически измерена зависимость давления пара комплексов от температуры в предположении их сублимации. Однако анализ состава пара авторами не проводился, и прямого доказательства перехода аддуктов в газовую фазу нет.

Целью данной работы было установление характера процессов перехода комплексов в газовую фазу.

Предварительные исследования показали [1], что при непосредственном взаимодействии тетрахлорида титана с бензофеноном в вакуу-

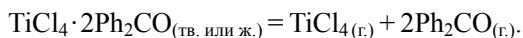
мированной системе вне зависимости от соотношения компонентов получали *смесь комплексов* состава 1:1 и 1:2. Поэтому в данной работе синтез аддукта $\text{TiCl}_4 \cdot 2\text{Ph}_2\text{CO}$ осуществляли взаимодействием компонентов, растворенных в инертном апротонном растворителе (CCl_4). Полученный продукт идентифицировали по температуре плавления ($t_{\text{пл}}(\text{эксп.}) = 148 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$).

Термографическое исследование образца проводили в температурном интервале 20–170 °С в последовательном двухкратном режиме нагрев-охлаждение. Первая термограмма характеризуется одним эндоэффектом, соответствующим температуре плавления комплекса $\text{TiCl}_4 \cdot 2\text{Ph}_2\text{CO}$. При повторном нагревании образца наблюдалось три эффекта:

- при $t = 50 \text{ }^\circ\text{C}$ — эндоэффект, соответствующий температуре плавления бензофенона;
- при $t = 94 \text{ }^\circ\text{C}$ — экзоэффект, соответствующий связыванию лиганда в комплекс;
- при $t = 152 \text{ }^\circ\text{C}$ — эндоэффект, соответствующий плавлению аддукта состава 1:2.

Масс-спектр пара над образцом снимали в температурном интервале 120–380 °С в области $m/z = 27\text{--}600$. В масс-спектре не обнаружено ни молекулярных, ни осколочных ионов комплексов состава 1:2 ($m/z = 554, 372, 365, 363, 260, 258$) и 1:1 ($m/z = 372, 260, 258$), а присутствуют пики ионов, относящиеся к тетрахлориду титана и бензофенону.

На основании проделанной работы можно заключить, что исследованный комплекс в пар не переходит, а при нагревании диссоциирует на газообразные компоненты:



Л и т е р а т у р а

1. Шугурова Н. В. Магистерская диссертация. СПб, (2009).
2. Marcos K., Amaudrut J., Devin. C. J. Chem. Research (M), (1901–1914, 1977).
3. Hessett B., Perkins P. G. J. Chem. Soc., 3229–3234 (1970).

ТЕРМОДИНАМИКА ГАЗООБРАЗНОГО МОЛИБДАТА БОРА

Мишина М. С.

студент, кафедра общей и неорганической химии, 1 курс

Гунина А. О.

магистрант, кафедра общей и неорганической химии, 1 курс

д.х.н., проф. *Лопатин С. И.*

Как правило, синтез газообразных молибдатов производится при испарении катионообразующих оксидов из эффузионных камер, изготовленных из молибдена. Известно, что оксид бора при испарении из молибденовых и камер при достаточно низких температурах испаряется конгруэнтно, без разложения и не взаимодействует с материалом камеры. Для того чтобы синтезировать газообразный молибдат бора необходимо создать условия сосуществования в паре оксидов бора и молибдена. Такие условия были созданы при испарении смеси $Ga_2O_3 + B_2O_3$ из молибденовой камеры. Присутствие оксида галлия значительно понижает активность оксида бора, и он начинает переходить в пар при значительно более высоких температурах. Оксид галлия (III), в свою очередь, диссоциирует на Ga_2O и кислород, который, взаимодействуя с материалом камеры, приводит к появлению в паре MoO_3 . Наличие в паре оксидов бора и молибдена приводит к синтезу газообразных солей.

В работе были изучены газофазные реакции (1).



Нагрев камеры со смесями оксидов бора и галлия производился электронной бомбардировкой, температуру измеряли оптическим пирометром с точностью ± 5 К. Парциальные давления молекулярных форм пара определяли методом сравнения ионных токов. В качестве стандарта давления использовали серебро. Энтальпии реакций (1) вычисляли по уравнению (2).

$$\Delta_r H^0 (0) = T [\Delta_r \Phi^0 (T) - R \ln K_p (T)]. \quad (2)$$

Необходимые при вычислениях энтальпий реакций и пересчете их на стандартную температуру 298 К термодинамические функции газообразных оксидов были взяты из справочных данных, а газообразного $BMoO_4$ рассчитывали методом статистической термодинамики в приближении «жесткий ротатор-гармонический осциллятор». При этом

структура, межъядерные расстояния и частоты нормальных колебаний рассчитывались методами квантовой химии. Комбинации энтальпий реакций (1), пересчитанных на температуру 298 К, с теплотами образования газообразных B_2O_3 , MoO_3 и MoO_2 позволили вычислить величины стандартных энтальпий образования газообразных молибдата бора.

2-11

СИНТЕЗ ФЕРРОМАГНИТНОГО КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА С УПОРЯДОЧЕННОЙ СИСТЕМОЙ ЖЕЛЕЗНЫХ НАНОЧАСТИЦ НА ОСНОВЕ МЕЗОПОРИСТОГО КРЕМНЕЗЁМА

Мукконен И. Н.

студент, кафедра ХТТ, 4 курс

Арбенин А. Ю.

аспирант, кафедра ХТТ

д.х.н. Смирнов В. М.

Требования к устройствам записи и хранения информации непрерывно возрастают. В первую очередь это относится к плотности записи. Её увеличение приводит не только к уменьшению габаритов, но и к увеличению скорости записи и считывания информации. Поэтому разработка методов получения магнитных материалов, с повышенной плотностью информации является актуальной задачей. Существующая в настоящее время технология, основанная на использовании магнитных свойств дисперсных плёнок, практически достигла своего возможного предела. Следует отметить, что весьма перспективным является получение массивов ферромагнитных наночастиц минимального размера зафиксированных в порах подложки обеспечивающего ферромагнитные свойства.

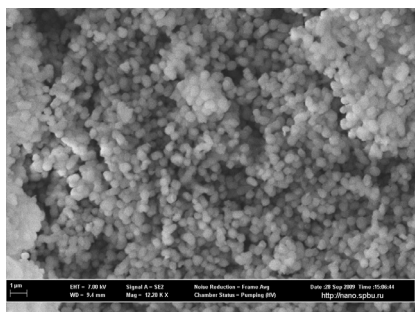
Одним из возможных путей решения данной задачи является синтез ферромагнитных наноструктур в порах мезопористых материалов обладающих высокой структурной упорядоченностью. Это следует из того, что поры данных объектов весьма малы, что может способствовать увеличению плотности записи информации, геометрия каналов позволяет применять данные композиты для записи информации, весьма малое соотношение диаметра поры к её длине способствует химической стабильности ферромагнитного наполнителя. В данной работе рассмат-

ривается возможность получения наночастиц (нанонитей) железа в каналах мезопористого кремнезёма.

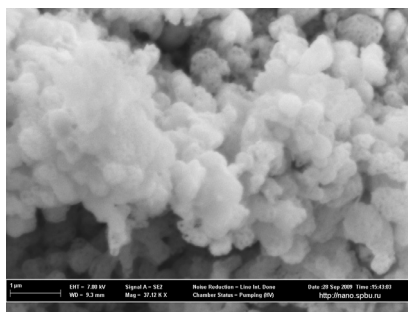
В качестве исходной матрицы был выбран мезопористый кремнезём MCM-41, обладающий гексагонально упорядоченной системой пор с равным диаметром.

После получения матрицы встал вопрос о выборе прекурсора для получения ферромагнитных наночастиц в порах. Были опробованы системы FeCl_3 /толуол, FeCl_3 /вода, FeCl_3 /этиловый спирт, $\text{Fe}(\text{CO})_5$. Но пропитка кремнезёма приводила к высаживанию части вещества на внешней поверхности матрицы. Это стало понятно после восстановления образца в водороде. На электронной микрофотографии образцов были отчётливо видны крупные частицы железа, размер которых многократно превышает диаметр пор MCM-41, находящиеся на внешней поверхности кремнезёма. Для решения этой проблемы нами было предложено ввести ещё один этап в синтез. После введения растворов хлорида железа мы производили отмывку поверхности образца. В качестве растворителя был выбран хлористый метилен.

На первом этапе водный раствор хлорида железа вводился в поры MCM-41 в вакуумной установке для пропитки. Раствор попадал на порошок и под действием разряжения проникал в поры. После пропитки образец отмывался большим количеством хлористого метилена. Затем длительное время сушился для удаления воды из пор. После всех этих операций хлорид железа находящийся в порах восстанавливался в кварцевом реакторе при 600° . Полученный таким образом материал исследовали на электронном микроскопе.



Полученный образец



Исходный образец

Судя по визуальному отсутствию частиц железа на электронномикроскопических снимках поверхности образца и их геометрической схожести с исходным кремнезёмом, железо находится в порах материала.

Для анализа химического состояния железа содержащегося в материале был снят Мёсбауэровский спектр образца на Мёсбауэровском спектрометре лаборатории проф. Семёнова В. Г. кафедры Аналитической химии СПбГУ. По данным спектроскопии в образце находится 3,93 % водного хлорида железа II, и 9,28 % безводного хлорида железа II, остальные 86,78 % относятся к металлическому железу.

Таким образом, нами была разработана методика получения материала с упорядоченным массивом ферромагнитных наночастиц.

2-12

СИНТЕЗ ФАЗ АУРИВИЛЛИУСА МЕТОДАМИ МЯГКОЙ ХИМИИ

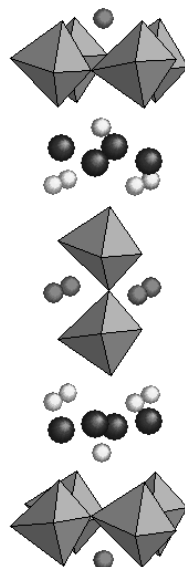
Мышенков М. С.

студент, кафедра ХТК, 4 курс

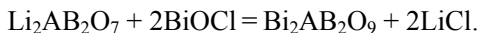
к.х.н. *Миссюль А. Б.*

Перовскитоподобные слоистые структуры активно изучаются в настоящее время. Это связано с тем, что многие из них обладают двумерными физическими свойствами (магнитными и электрическими), используются как активные материалы в квантовых генераторах, являются катализаторами. В связи с этим возникает потребность в поиске простых, доступных методов синтеза данного класса соединений. Стандартные методики твердофазного синтеза требуют высоких температур, что не позволяет получить ряд соединений. Так же получаемые частицы довольно крупны и не могут быть эффективно использованы в качестве катализаторов. Соответственно возникает необходимость в альтернативных методиках синтеза.

Фазы Ауривиллиуса — слоистые перовскитоподобные оксиды с общей формулой $[\text{Bi}_2\text{O}_2][\text{A}_{n-1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1}]$, структуру которых можно описать как чередование слоев со структурой перовскита и флюорита (см. рис.). Для них характерны сегнетоэлектрические и фотокаталитические свойства. В данной работе представлены результаты получения фаз Ауривиллиуса по двум методам: катионного замещения в фазах Раддлесдена–Поппера и соосаждения гидроксидов.



В качестве исходных соединений для синтеза методом катионного замещения использовались литийсодержащие фазы Раддлсдена–Поппера с общей формулой $\text{Li}_2\text{AB}_2\text{O}_7$ где А — Sr, Nd, а В — Nb, Ta, Ti. Замещение проводилось под действием BiOCl по реакции:



В результате проведенного исследования установлено, что проведение реакций методом катионного замещения позволяет значительно снизить температуру и время синтеза по сравнению с получением тех же веществ по традиционной керамической технологии. Кроме того, обнаружено, что полученные по реакции катионного замещения фазы Ауривиллиуса обладают более высокой степенью катионного упорядочения.

Синтез фаз Ауривиллиуса методом соосаждения был отработан на примере $\text{Bi}_3\text{NbTiO}_9$. Оксиды металлов растворяли в концентрированной серной кислоте при нагревании. Полученный раствор добавляли по каплям к раствору аммиака, взятому в избытке. Осадок смеси гидроксидов промыли дистиллированной водой для удаления ионов SO_4^{2-} . Исследование образования $\text{Bi}_3\text{NbTiO}_9$ из полученного прекурсора проводили методами термогравиметрического анализа и изотермического отжига-закалки. Показано, что чистая фаза $\text{Bi}_3\text{NbTiO}_9$ образуется при более низкой температуре, чем в случае прямого взаимодействия оксидов. Помимо того, обнаружено изменение механизма образования $\text{Bi}_3\text{NbTiO}_9$.

Таким образом, проведенное исследование показало, что получение фаз Ауривиллиуса методами мягкой химии позволяет оптимизировать условия синтеза и контролировать процесс образования целевого продукта.

ПОЛУЧЕНИЕ НАНОПОРОШКОВ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ
И СРАВНЕНИЕ ЕГО С КОМЕРЧЕСКИМИ ОБРАЗЦАМИ
С ТОЧКИМ ЗРЕНИЯ ИСХОДНОГО СЫРЬЯ
ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОКЕРАМИКИ

Назаров Д. В.

студент, кафедра ХТТ, 3 курс

Монин А. В.

аспирант, кафедра ХТТ

д.х.н., проф. *Смирнов В. М.*

При создании высокотехнологичных наноматериалов со структурно-чувствительными свойствами успех во многом зависит от состояния исходного сырья. Это состояние характеризуется многими параметрами, в числе которых размер и форма частиц, их распределение по размерам, содержание и распределение примесей. Изменение механических свойств и температур фазовых переходов имеют наиболее важное значение.

Целью данной работы являлось: получение нанопорошков Al_2O_3 с заданным размером частиц, исследование фазовых переходов и пористости нанопорошков.

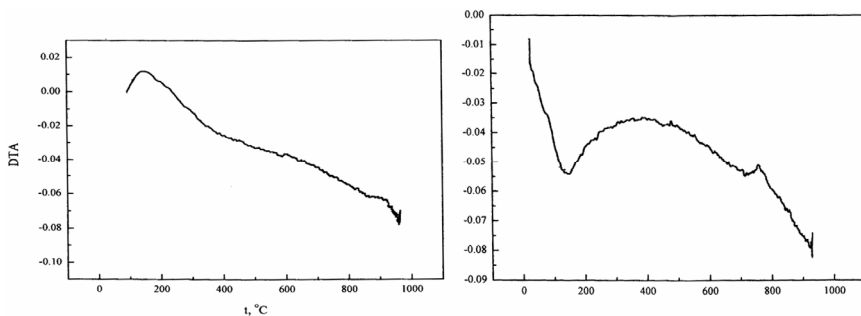
Для создания нанопорошков $\gamma-Al_2O_3$ был выбран золь-гель метод, как наиболее простой и управляемый. В результате была разработана новая методика получения нанопорошка $\gamma-Al_2O_3$, основным отличием которой являются: применение зародышей оксида алюминия — для создания дополнительных центров кристаллизации, способствующих уменьшению размеров образующихся частиц и использование стабилизирующей золь-систему добавки полиэтиленгликоля, предотвращающей преждевременную агрегацию частиц.

В результате были получены нанопорошки оксида алюминия с средним размером около 60 нм.

Ранее полученные экспериментальные данные показали, что переход с микро на нано уровень снижает температуру фазового перехода в $\theta-Al_2O_3$ приблизительно на 200 °С. Этот факт может позволить снизить энергозатраты и упростить конструкцию печей для производства алюмоокислородной керамики.

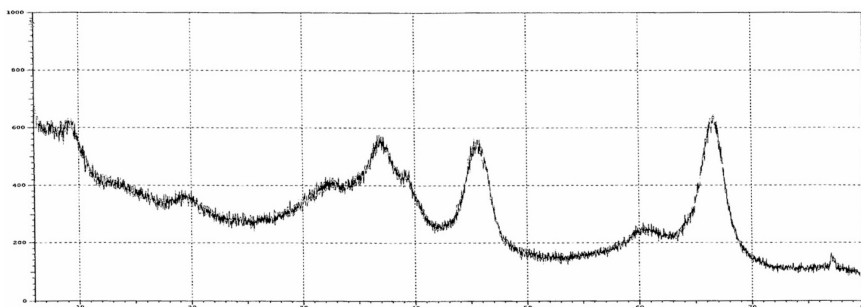
Мы исследовали покупные (комерческие) и синтезированные нами нанопорошки. Полученный нами порошок несколько уступает по размеру покупным (60 и 30 нм соответственно), но на дериватограммах при

температуре $\approx 750^\circ\text{C}$ у наших порошков наблюдается фазовый переход, который не был обнаружен на спектре покупных порошков:

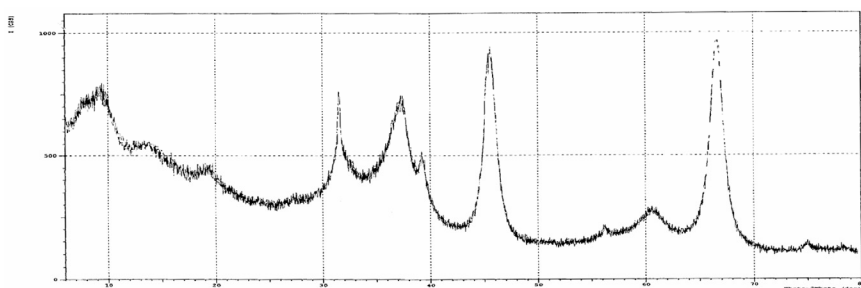


DTA спектр коммерческих и синтезированных нами порошков

На РФА спектре наших порошков также проявляется пик (32°), который при сравнении с эталоном может быть интерпретирован как переход в $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$. При дальнейшей термообработке пики становятся более ярко выраженными.



РФА спектр коммерческих нанопорошков Al_2O_3



РФА спектр синтезированных нами нанопорошков Al_2O_3

Кроме того при прокаливании до 900 °С в наших образцах резко падает пористость. А так как конечным нашим продуктом должна являться нанокерамика с улучшенными механическими свойствами, то уменьшение пористости, а в идеале — получение беспористой керамики, должно значительно улучшить ее прочностные характеристики.

2-14

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ИК-СПЕКТРОВ КОМПЛЕКСОВ ДИРОДИЙ(II)ТЕТРААЦЕТАТА, $[\text{Rh}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4\text{L}_2]$, С N- И Р-ДОНОРНЫМИ АКСИАЛЬНЫМИ ЛИГАНДАМИ

Невский Д. А.

студент, кафедра общей и неорганической химии, 1 курс

к.х.н. Черкасова Т. Г.

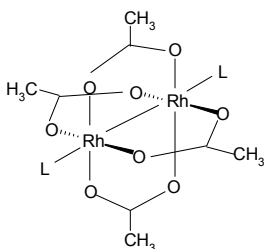
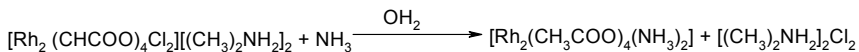


Рис. 1

1. Соединения родия, в том числе тетраацетат диродия (II), структура которого представлена на рис. 1 (где L — донорные аксиальные лиганды) находят широкое применение в качестве катализаторов реакций тонкого органического синтеза. Опубликованы результаты исследования соединений родия, в качестве биологически активных и противоопухолевых препаратов [1, 2].

2. Установлено, что N — донорные и P — донорные лиганды способны к замещению Cl^- в аксиальном положении на соответствующие амины или фосфины. На основании этого факта предложен новый одностадийный метод синтеза $[\text{Rh}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4\text{L}_2]$, где L — NR_3 или PR_3 , непосредственно из соли $[\text{Rh}_2(\text{CHCOO})_4\text{Cl}_2][(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]_2$, минуя стадию предварительного превращения этой соли в аква-комплекс.

3. Так были синтезированы следующие соединения $[\text{Rh}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4\text{L}_2]$, где L — NH_3 или PPh_3 согласно реакциям:



4. Трифенилфосфин легко вытесняет аммиак из аддукта $[\text{Rh}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4(\text{NH}_3)_2]$, давая $[\text{Rh}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4(\text{PPh}_3)_2]$. Однако, замещение NH_3 водой происходит очень медленно. Наблюдение реакций вза-

имного замещения лигандов L в $[\text{Rh}_2(\text{CH}_3\text{COO})_{4\text{L}2}]$ подтверждает возрастание прочности связи Rh—L согласно спектрохимическому ряду:



Для отнесения полос поглощения в ИК спектре $[\text{Rh}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4(\text{NH}_3)_2]$ был синтезирован продукт, содержащий дейтерированную форму амиака $[\text{Rh}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4(\text{ND}_3)_2]$. Соотнесение полос поглощения и волновых чисел (см^{-1}) приведено ниже:

| L | Волновые числа ν (см^{-1}) | | |
|----|---|----------|----------|
| NH | 3378 + 2 | 3276 + 2 | 1354 + 2 |
| ND | 2511 + 2 | 2410 + 2 | 910 + 2 |

Наблюдается сдвиг в области поглощения, отношение частот колебания пропорционально $2^{-1/2}$, что хорошо согласуется с теоретическими представлениями [3].

Л и т е р а т у р а

1. Ю. С. Варшавский, Т. Г. Черкасова, А. Б. Никольский, И. И. Воронцов. Удобный метод синтеза тетраацетата диродия (II). Кристаллическая структура $[\text{Rh}_2(\text{CHCOO})_4\text{Cl}_2][(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]_2$. Журнал неорганической химии, 2001, т. 46, с. 777–783.
2. G. Wilkinson Comprehensive coordination chemistry, v. 6, p. 755–779. Pergamon press, 1960.
3. Ф. Коттон, Дж. Уилкинсон, современная неорганическая химия, т. 1, с. 119–140. М.: Мир, 1969.

2-15

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГАЗООБРАЗНОГО ВОЛЬФРАМАТА ВАНАДИЯ

Павлова О. В.

студент, кафедра общей и неорганической химии, 1 курс

Гунина А. О.

магистрант, кафедра общей и неорганической химии, 1 курс

к.х.н. *Шугуров С. М.*

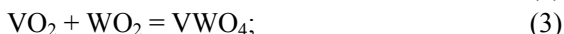
К настоящему времени изучены термодинамические свойства вольфраматов некоторых *d*-элементов. Синтез этих солей проводится при испарении оксидов *d*-элементов из эффузионных камер, изготов-

ленных из вольфрама. Известно, что оксид ванадия при испарении из вольфрамовых камер при температурах порядка 1800–2100 К испаряется конгруэнтно, согласно реакции (1). Для того чтобы синтезировать газообразный вольфрамат ванадия вполне достаточно испарять V_2O_3 из вольфрамовых камер.



Работа выполнена методом высокотемпературной масс-спектрометрии на масс-спектрометре МС-1301. Нагрев камеры с оксидом ванадия производился электронной бомбардировкой, температуру измеряли оптическим пирометром с точностью ± 5 К.

Анализ масс-спектров пара над V_2O_3 , при испарении последнего из вольфрамовых камер показал, что в температурном интервале 1930–2100 К в паре присутствуют молекулы VO , VO_2 , WO_2 , WO_3 и VWO_4 . Парциальные давления молекулярных форм пара определяли методом сравнения ионных токов с использованием золота в качестве стандарта давления. Энтальпии газофазных реакций (2,3) вычисляли по уравнению (4).



$$\Delta_r H^0 (0) = T [\Delta_r \Phi^0 (T) - R \ln K_p (T)]. \quad (4)$$

Необходимые при вычислениях энтальпий реакций термодинамические функции газообразных оксидов были взяты из справочных данных, а газообразных солей рассчитывали методом статистической термодинамики в приближении «жесткий ротатор-гармонический осциллятор». При этом структура, межъядерные расстояния и частоты нормальных колебаний рассчитывались методами квантовой химии. Комбинации энтальпий реакций (2,3), пересчитанных на температуру 298 К, с теплотами образования газообразных VO , VO_2 , WO_3 и WO_2 позволили вычислить величины стандартных энтальпий образования газообразных вольфрамата ванадия.

**КАЧЕСТВЕННЫЙ СОСТАВ И УСЛОВИЯ ОБРАЗОВАНИЯ
ГАЗОВОЙ ФАЗЫ ПРИ ПРОВЕДЕНИИ РЕАКЦИИ
ЛАЗЕРНО-ИНДУЦИРОВАННОГО ОСАЖДЕНИЯ МЕДИ
ИЗ РАСТВОРА**

Сафонов С. В.

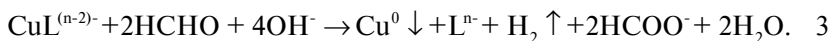
студент, кафедры лазерной химии и лазерного материаловедения, 5 курс

Тумкин И. И.

магистрант, кафедры лазерной химии и лазерного материаловедения, 2 курс

к.х.н., доц. *Кочемировский В. А.*

Лазерно-индуцированное осаждение металла из раствора (LCLD) — это метод, основанный на протекающей в локальном объеме раствора в фокусе луча лазера химической реакции восстановления металла, приводящей к осаждению последнего на поверхности диэлектрической подложки [1,2]. В процессе осаждения меди в растворе протекает реакция:



(L^{n-} — условное обозначение одного или нескольких лигандов комплексообразователя)

Под воздействием лазерного излучения оказывается возможным проводить осаждение в виде тонкой дорожки металла (5–100 мкм в ширину) вдоль направления сканирования подложки сфокусированным лазерным лучом.

Данная методика активно разрабатывается в качестве альтернативной технологии нанесения микрорисунка проводников на печатные платы и другие компоненты электроники.

С точки зрения авторов, главной проблемой, мешающей активному внедрению данной методики на производство, является процесс образования газовых пузырей в месте фокусировки лазера. Образующиеся пузыри рассеивают лазерное излучение и мешают диффузии компонентов к месту осаждения, что ухудшает морфологию осажденных медных структур.

По результатам масс-спектрометрического изучения состава пара над поверхностью автокаталитического раствора установлено, что в системе образуется 2 типа газовых фаз, содержащих H_2 и CO_2 в качестве основных компонентов. Сделано предположение о протекании побочных реакций термического разложения органических компонентов

раствора. Исследованы химические и физические параметры процесса, ограничивающие протекание побочных реакций при лазерно-индуцированном осаждении меди. Высказано предположение о взаимосвязанном характере основной и побочных реакций, параметрами корреляций которых являются, в том числе, концентрация медной соли в растворе и константы нестойкости медных комплексов.

Л и т е р а т у р а

1. A. A. Manshina, A. V. Povolotskiy, T. Y. Ivanova, Y. S. Tver'yanovich Appl. Phys. A 89, 755–759 (2007).
2. A. Manshina, A. Povolotskiy, T. Ivanova, A. Kurochkin, Yu. Tver'yanovich, D. Kim, M. Kim, and S. C. Kwon, Laser Phys. Lett. 4, No. 3, 242–246 (2007).
3. М. Капица. «Химическая металлизация диэлектрика». Технологии в электронной промышленности, № 6, с. 35–39 (2005).

2-17

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СТЕКОЛ СИСТЕМЫ $\text{Ga}_4\text{Ge}_{21}\text{Ch}_{50}\text{—Sb}_2\text{Ch}_3$ (Ch = S, Se)

Терещенко Е. В.

магистрант, кафедра лазерной химии и лазерного материаловедения, 2 курс
к.х.н., доц. *Тверьянович А. С.*

До настоящего времени в качестве материалов волоконной оптики исследовались составы простых бинарных халькогенидных систем, таких как As-S(Se). Усложнением состава стекол можно существенно расширить диапазон изменения их свойств, значительно повысить термическую стабильность стекол.

Для исследований нами выбрана система $\text{Ga}_2\text{Ch}_3\text{-GeCh}_2\text{-Sb}_2\text{Ch}_3$ (где Ch = S, Se). Стекла системы $\text{Ga}_2\text{Ch}_3\text{-GeCh}_2$ широко исследуются в качестве материалов для активных оптических сред, благодаря возможности введения в них больших концентраций редкоземельных ионов, кроме того, они обладают широкой областью прозрачности, высокими температурами размягчения. К их недостаткам следует отнести высокую кристаллизационную способность, относительно низкий показатель преломления. Введения в эти стекла халькогенида сурьмы должно привести к понижению кристаллизационной способности и повышению показателя преломления. В работе представлены результаты исследования влияния добавок Sb_2Ch_3 на стеклообразующую способ-

ность, термическую устойчивость, T_g , плотность, показатель преломления, спектральную область прозрачности и примесное оптическое поглощение стекол системы $0.16\text{GaCh}_20.84\text{GeCh}_2$. Полученные данные свидетельствуют, что стекла системы $\text{Ga}_4\text{Ge}_{21}\text{Ch}_{50}\text{-Sb}_2\text{Ch}_3$ с большим содержанием Sb_2Ch_3 представляют интерес в качестве материалов волоконной оптики, работающей в ИК области спектра.

Увеличение содержания Sb_2Ch_3 в стеклах системы $\text{Ga}_4\text{Ge}_{21}\text{Ch}_{50}\text{-Sb}_2\text{Ch}_3$ приводит к резкому увеличению стеклообразующей способности, незначительному снижению T_g , увеличению плотности и показателя преломления, смещению спектральной области прозрачности в ИК область спектра, уменьшению примесного поглощения. По совокупности свойств стекла системы $\text{Ga}_4\text{Ge}_{21}\text{Ch}_{50}\text{-Sb}_2\text{Ch}_3$ являются перспективными материалами для волоконной оптики ближнего и среднего ИК диапазонов.

*Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований
(грант № 08-02-91956-ННИО)*

2-18

ИОННЫЙ ОБМЕН И ГИДРАТАЦИЯ СЛОЖНОГО СЛОИСТОГО ОКСИДА NaNdTiO_4 В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Уткина Т. Д.

студент, кафедра ХТК, 1 курс

Силуков О. И.

аспирант, кафедра ХТК, 1 курс

д.х.н., проф. *Зверева И. А.*

Слоистые оксиды часто используют как катализаторы и, с практической точки зрения, важным является определение их устойчивости в водных растворах с различными значениями pH. Такие процессы, как гидратация, интеркаляция и ионный обмен, происходящие в этих соединениях, способны оказать сильное влияние на физико-химические и каталитические свойства. Таким образом, изучение взаимодействия сложных слоистых оксидов с водой – важная часть исследования их свойств.

Соединение NaNdTiO_4 относится к классу сложных слоистых перовскитоподобных оксидов со структурой фаз Раддлесдена—Поппера и интересно тем, что обладает высокой ионной проводимостью, а так-

же является перспективным прекурсором для синтеза новых неорганических соединений. Высокая подвижность ионов натрия в межслоевом пространстве структуры оксида NaNdTiO_4 позволяет предположить сложный характер взаимодействия этого вещества с водой, включающий не только гидратацию, но и процесс ионного обмена.

В докладе представлены результаты исследования процессов ионного обмена и гидратации слоистого оксида NaNdTiO_4 методами термического и рентгенофазового анализа и устойчивости этих оксидов в кислых растворах. При различных значениях pH получены устойчивые соединения, имеющие общую формулу $\text{H}_x\text{Na}_{1-x}\text{NdTiO}_4 \cdot y\text{H}_2\text{O}$, со степенью замещения ионов Na^+ на H^+ до 98 %. Для определения степени замещения и количества интеркалированной воды использованы методы термогравиметрического анализа (термомикровесы Netzsch TG 209 F1 Iris) и дифференциально-термического анализа (дериватограф Термоскан-2). Морфология образцов и влияние ионообменных превращений на размер частиц проводилось с помощью электронной микроскопии (сканирующий микроскоп Carl Zeiss EVO 40). Для анализа фазового состава и расчета структуры полученных соединений использованы данные порошковой рентгеновской дифракции (дифрактометр Thermo ARL X'TRA).

2-19

РАВНОВЕСИЕ РАСТВОР—ТВЕРДАЯ ФАЗА В СИСТЕМЕ ДИ-ХЛОРИД МЕДИ—ВОДА—1,4-ДИОКСАН

Цырульников Н. А.

студент, кафедры общей и неорганической химии, 2 курс

к.х.н., доц. *Скрипкин М. Ю.*

Формирование твердой фазы в водно-органических солевых системах и, в первую очередь, образование смешанных водно-органических кристаллосольватов остается на данный момент одной из малоизученных областей химии растворов. В продолжение проведенного ранее систематического исследования влияния свойств органического растворителя на равновесие раствор—твердая фаза в системах $\text{CuCl}_2\text{—H}_2\text{O—L}$ (L = диметилсульфоксид, N,N-диметилформамид, ацетонитрил) [1] в данной работе предпринято исследование системы $\text{CuCl}_2\text{—H}_2\text{O—DX}$ (DX — 1,4-диоксан).

Растворимость дихлорида меди при 25 °С определялась методом изотермического насыщения. Время термостатирования составляло 24 часа. Содержание солевого компонента в растворе и в твердой фазе определялось комплексонометрически, а концентрация диоксана — хроматографическим методом. ИК-спектры в средней ИК-области измерялись на ИК-спектрометре Spectrum ВХП, образцы суспензировались в вазелиновом масле.

Как показали полученные результаты, растворимость сольвата $\text{CuCl}_2 \cdot 2.5\text{DX}$ крайне низка; мольная доля соли в насыщенном растворе в диоксане — $3 \cdot 10^{-4}$. Данный факт может быть обусловлен двумя причинами. С одной стороны, по данным электронной спектроскопии поглощения ион меди в данном соединении находится в тетраэдрическом окружении, а при переходе от октаэдрических (бипирамидальных) и квадратных галогенокомплексов меди к тетраэдрическим всегда наблюдается резкое падение растворимости. С другой стороны, падению растворимости способствует и низкое значение диэлектрической проницаемости диоксана ($\epsilon = 2.21$), обуславливающее сильную ассоциацию ионов в растворе.

Если сравнивать протяженность поля кристаллизации соединения $\text{CuCl}_2 \cdot 2.5\text{DX}$ с аналогичными характеристиками других органических сольватов, то оно оказывается наименьшим. Данный факт полностью коррелирует с минимальным значением донорного числа диоксана в рассматриваемом ряду кислород-донорных растворителей. Усиление донорных свойств молекул растворителя определяет доминирование сольватации над гидратацией и увеличивает поле кристаллизации индивидуального сольвата $\text{CuCl}_2 \cdot x\text{L}$. Чем выше значение донорного числа растворителя, тем больше протяженность ветви кристаллизации соответствующего органического сольвата на изотерме растворимости.

Корреляция протяженности полей кристаллизации сольватов с донорными числами растворителей

| | $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{DMSO}$ | $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{DMF}$ | $\text{CuCl}_2 \cdot 2.5\text{DX}$ |
|---|------------------------------------|-----------------------------------|------------------------------------|
| $\Delta N(\text{L})$ | 0.628 | 0.558 | 0.10 |
| $\text{DN}(\text{L}), \text{ккал/моль}$ | 28.9 | 26.6 | 14.8 |

Анализ состава кристаллизующихся в изученной системе соединений показал формирование двух смешанных кристаллосольватов — $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{DX}$ и $\text{CuCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{DX}$. В колебательных спектрах соединений этих соединений полосы валентных ОН колебаний воды наблюдаются при $3100\text{--}3300 \text{ см}^{-1}$, что указывает на координацию молекул воды ионом меди. Что касается колебаний кольца 1,4-диоксана, то по-

лоса, в которую основной вклад вносит валентное СО колебание, наблюдается при 875 см^{-1} в чистом диоксанае, при 850 см^{-1} в $\text{CuCl}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{DX})$, 850 и 879 см^{-1} в $\text{CuCl}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{DX})_2$. Таким образом, молекулы 1,4-диоксана, входящие в состав первого соединения, должны быть эквивалентны и, скорее всего, образовывать мостики между металлоцентрами, а в двух других кристаллосольватах — неэквивалентны или, по меньшей мере, должны содержать неэквивалентные атомы кислорода.

Для соединения $\text{CuCl}_2(\text{DX})_2(\text{H}_2\text{O})_2$ нам удалось вырастить монокристаллы и провести их рентгеноструктурный анализ. Полученные результаты полностью подтвердили высказанные предположения. Данное соединение кристаллизуется в моноклинной сингонии, пространственная группа симметрии $C2/c$. Параметры ячейки: $a = 17.466(2)\text{ \AA}$, $b = 7.5749(4)\text{ \AA}$, $c = 15.6035(17)\text{ \AA}$, $\beta = 138,46(2)^\circ$. Ближайшими соседями атомов меди являются два атома кислорода молекул воды и два атома хлора, образующие практически правильный прямоугольник (расстояния Cu—Cl и Cu—Ow составляют $2.2768(7)$ и $1.9567(12)\text{ \AA}$, соответственно. Еще два атома кислорода (O_2) групп диоксана, удаленных на значительное расстояние ($2.614(1)\text{ \AA}$), достраивают полиэдр атома меди до правильной ромбической дипирамиды, образуя островной мотив. «Острова», составленные из полиэдров атомов меди и двух групп диоксана, соединяются между собой водородными связями Ow—H1...O1 ($\text{Ow...O1} = 2.742(1)\text{ \AA}$, $\text{H1...O1} = 1.96(1)\text{ \AA}$) в слои, параллельные плоскости YZ .

Л и т е р а т у р а

1. Степакова Л. В., Скрипкин М. Ю., Корнеева В. В., Григорьев Я.М., Бурков К. А. *Ж. Общ. Хим.*, **79**, 1214–1219 (2009).

2-20

СИНТЕЗ СЛОЖНОГО СЛОИСТОГО ОКСИДА $\text{Gd}_2\text{SrFe}_2\text{O}_7$ В НАНО-, ПОЛИ- И МОНО- КРИСТАЛЛИЧЕСКОМ СОСТОЯНИИ

Числова И. В.

магистрант, кафедра ХТК, 2 курс

д.х.н., проф. *Зверева И. А.*

Оксид $\text{Gd}_2\text{SrFe}_2\text{O}_7$ относится к классу слоистых перовскитоподобных соединений. Слоистые структуры обладают комплексом уникаль-

ных электромагнитных свойств, проявляют высокую прочность и жаростойкость, кроме того, они широко используются как катализаторы.

Целью работы явилось получение сложного феррита $Gd_2SrFe_2O_7$ в поли-, нано- и моно- кристаллическом состоянии и изучение его механизма образования в условиях керамического синтеза при атмосферном давлении воздуха.

Получение сложного оксида $Gd_2SrFe_2O_7$ в поликристаллическом состоянии (размер частиц — 10 мкм) и изучение его механизма образования при атмосферном давлении воздуха проводили керамическим методом и методом изотермического «отжига-закалки» в интервале температур 1200–1400 °С с последующим рентгенофазовым анализом закаленных образцов. В результате установлено, что процесс формирования оксида $Gd_2SrFe_2O_7$ многостадийный, и промежуточными продуктами являются оксиды $SrFeO_3$, $GdFeO_3$ и $GdSrFeO_4$. Мессбауэровское исследование показало существование атомов железа в гетеровалентном состоянии (Fe^{+3} и Fe^{+4}) в оксиде $SrFeO_{3-x}$ и присутствие в оксидах $GdFeO_3$, $GdSrFeO_4$ и $Gd_2SrFe_2O_7$ только Fe^{+3} , причем в магнитоупорядоченном состоянии.

В процессе исследования механизма формирования $Gd_2SrFe_2O_7$ удалось синтезировать оксид $GdSrFeO_4$, сведения о котором практически отсутствуют. Была изучена кинетика образования $GdSrFeO_4$ при температуре 1300 °С в интервале 1–48 ч методом количественного рентгенофазового анализа в сравнении с результатами мессбауэровской спектроскопии. Такое комплексное исследование процесса образования сложного оксида $GdSrFeO_4$ позволило оценить степень превращения и изменение степени окисления атомов железа в зависимости от времени протекания реакции и показало высокую скорость образования $GdSrFeO_4$ в первые три часа и существенное замедление процесса на протяжении последующих 40 часов синтеза.

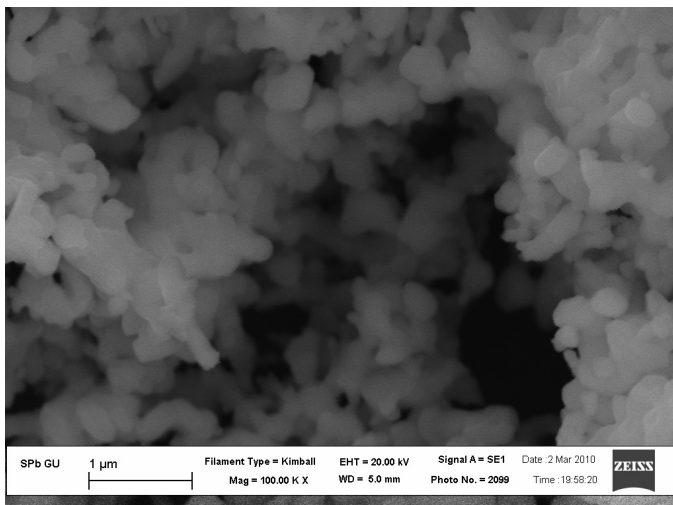
Сложные оксиды $GdFeO_3$, $GdSrFeO_4$ и $Gd_2SrFe_2O_7$ в нанокристаллическом состоянии были синтезированы по золь-гель технологии, с использованием цитрат-нитратной методики. Исходными компонентами были $Gd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, $Sr(NO_3)_2$, $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ и лимонная кислота. Размер частиц оксида $Gd_2SrFe_2O_7$ — порядка 200 нм.

В результате было обнаружено, что оксид $GdFeO_3$, имеющий структуру перовскита, получается однофазным без последующего прокаливания, что было доказано с помощью рентгенофазового анализа. Для получения других перовскитоподобных оксидов в однофазном состоянии требуются дополнительное время прокаливания при более высокой температуре. На дифрактограммах сложных оксидов $GdSrFeO_4$ и $Gd_2SrFe_2O_7$ были обнаружены рефлексы $GdFeO_3$, $SrFeO_{3-x}$, $SrCO_3$, Gd_2O_3 , а также рефлексы $GdSrFeO_4$ в продуктах синтеза $Gd_2SrFe_2O_7$.

Следует отметить, что примесные фазы $GdFeO_3$, $SrFeO_{3-x}$, и $GdSrFeO_4$ регистрируются как промежуточные продукты при синтезе слоистых оксидов $GdSrFeO_4$ и $Gd_2SrFe_2O_7$, что подтверждает предложенный механизм образования $Gd_2SrFe_2O_7$.

Полученные данные позволили выявить не только необходимость тщательного выбора температурного режима для синтеза оксидов $GdSrFeO_4$ и $Gd_2SrFe_2O_7$, но и, в целом, трудности синтеза стронций-содержащих слоистых оксидов по золь-гель технологии, особенно если их структура формируется в результате многостадийных процессов.

Магнитные свойства, как и структурные особенности их вызывающие, наилучшим образом проверяются при исследовании монокристаллов. Поэтому одной из задач работы было получение монокристаллов сложного оксида $Gd_2SrFe_2O_7$ путем выращивания из раствора в расплаве смеси $PbO:PbF_2$. В результате получены монокристаллы размером 1–2 мм и проведен предварительный рентгеноструктурный анализ.



Микрофотография сложного слоистого оксида $Gd_2SrFe_2O_7$, полученного по золь-гель технологии (размер частиц – 200нм)

Секция 3

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

КАТАЛИТИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ ДИАЗОКЕТОЭФИРОВ С ИМИНАМИ И 2*H*-АЗИРИНАМИ

Ростовский Н. В.

студент, кафедры органической химии, 5 курс

д.х.н., профессор *Новиков М. С.*

Реакции разнообразных диазосоединений с молекулами, содержащими кратную связь углерод-гетероатом, такими как, карбонильные соединения, нитрилы, хорошо известны. Каталитические реакции диазосоединений с имидами также привлекали пристальное внимание исследователей, поскольку получающиеся продукты, функционализированные азиридины и пирролидины, представляют немалый синтетический интерес. Существуют два момента, которые принципиальным образом отличают реакции диазосоединений с имидами. Во-первых, взаимодействие диазосоединения со связью C=N в присутствии соединения переходного металла (Rh^{II}, Cu^I, Ru^{II}) может протекать по двум различным механизмам: через металлокарбеноид или комплекс имина с катализатором. Во-вторых, результат реакции критическим образом зависит от строения как диазосоединения, так и C=N-компоненты. Насколько сложен процесс, можно проиллюстрировать следующим примером. Диметилдиазомалонат (**1**) в реакциях с некоторыми имидами, например, *N*-бензилиден-*N*-метиламином, в присутствии Rh₂(OAc)₄ может легко давать 1,3-имидазолидиновую систему (**2**) [1] или вообще не реагировать, например, с *N*-арилиден-*n*-метоксианилином [2] (схема 1).

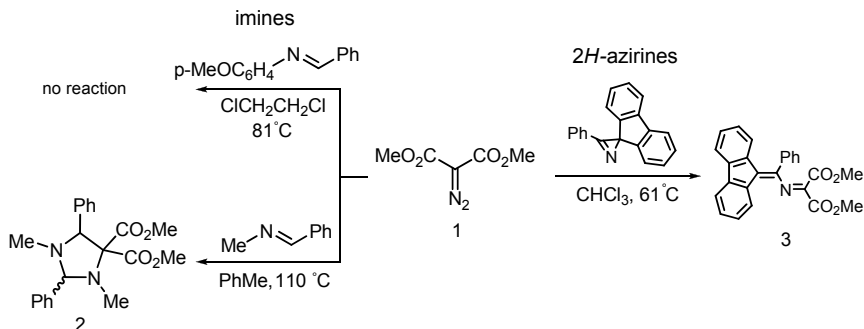


Схема 1

В свою очередь, метилдиазоацетоацетат (**4**), в катализируемых Rh₂(OAc)₄ реакциях, наоборот, даёт с хорошими выходами функционализированные азиридины (**5**) только с донорными имидами, такими

как, *N*-арилден-*n*-метоксианилины [2] (схема 2) и не активен по отношению к акцепторным основаниям Шиффа. Причины такой сложной зависимости «строение–реакционная способность» для этих реакций до сих пор не совсем ясны и являются предметом активной дискуссии.

В связи с этим переход от иминов к их простейшим циклическим аналогам, 2*H*-азиринам, оказался особенно интересен. Нами было показано, что и диметилдiazомалонат (**1**) и метилдiazоацетоацетат (**4**) ведут себя в катализируемых Rh₂(OAc)₄ реакциях с 2*H*-азиринами совершенно иначе. Первый даёт алкоксикарбонилзамещённые 2-азидиены (**3**) [3] (схема 1), второй — производные 1,4-оксазина (**6**) [4] (схема 2).

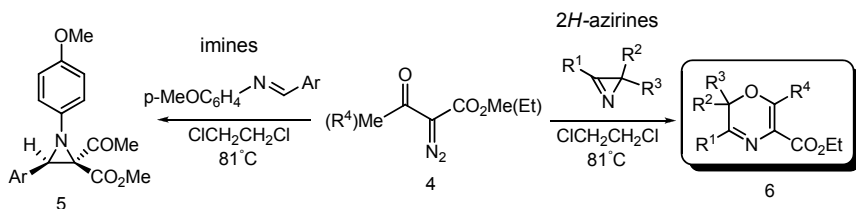


Схема 2

Кроме метилдiazоацетоацетата, нами были протестированы и другие diaзокетоэферы в реакциях с различными 2*H*-азиринами и обнаружено, что структура исходных соединений, 2*H*-азирина и diaзосоединения, влияет не столько на возможность протекания самой реакции, сколько на характер образующегося продукта.

В работе обсуждаются механизмы, а также особенности проведения и закономерности протекания, обнаруженных нами реакций diaзодикарбонильных соединений с азиринами и сравнение их с известными в литературе реакциями иминов.

Л и т е р а т у р а

1. Padwa Albert, Dean Dennis C., Osterhout Martin H., Precedo Laura, Semones Mark A. *J. Org. Chem.*, **59**, 5347–5357 (1994).
2. Zhang Xue-jing, Yan Ming, Huang Dan *Org. Biomol. Chem.*, **7**, 187–192 (2009).
3. Хлебников А. Ф., Новиков М. С., Амер А. А., Костиков Р. Р., Магулл Ю., Видович Д. Ж. *Орг. Хим.*, **42**, 515–526 (2006).
4. V. A. Khlebnikov, M. S. Novikov, A. F. Khlebnikov, N. V. Rostovskii *Tetrahedron Lett.*, **50**, 6509–6511 (2009).

Работа выполнена при финансовой поддержке
Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 08-03-00112)

СИНТЕЗ ПОТЕНЦИАЛЬНЫХ ИНГИБИТОРОВ СУЛЬФАТАЗЫ ЭСТРОНА

Дроздов А. С.

студент, кафедра ХПС, 5 курс

к.х.н. Морозкина С. Н.

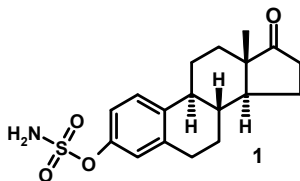
Рак молочной железы (РМЖ) является одной из главных причин смерти женщин от онкологических заболеваний [1].

Повышенное содержание эстрадиола — основного полового гормона в организме женщины — является одним из важнейших факторов риска развития РМЖ. В подавляющем большинстве случаев (95–97 %) на ранних стадиях своего развития опухоль является эстрогенозависимой [2, 3].

Существует несколько путей блокирования роста опухолевых новообразований. Один из них — блокирование биосинтеза эстрогенов в опухоли.

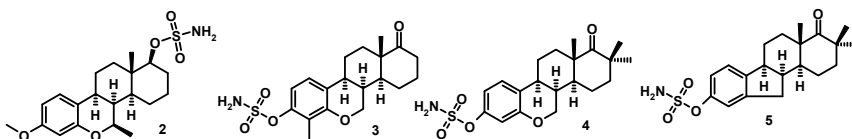
Первоначально из андростандиона образуется эстрон, который под действием сульфотрансферазы превращается в сульфат эстрона. Сульфат эстрона способен эффективно связываться с белками плазмы крови и циркулировать в организме значительно дольше, чем свободные эстрогены (время полужизни сульфата эстрона 10–12 часов против 20–30 минут у свободных эстрогенов) [4]. В то же время сульфогруппа препятствует связыванию последнего с рецепторами эстрогенов, поэтому на данном этапе не происходит активации рецепторов и стимулирования роста опухоли. Однако, под действием сульфатазы эстрона, имеющейся в опухолях, сульфат эстрона снова может превратиться в эстрон. Более того, восстановление последнего 17β-гидроксистероиддегидрогеназой приводит к образованию эстрадиола, ещё более активного эстрогена, чем эстрон. На данный момент признано, что блокирование сульфатазы эстрона — один из самых перспективных путей блокирования синтеза гормонов в опухолях.

Ранее на кафедре были получены сульфаматы аналогов стероидных эстрогенов и некоторые из них показали высокую ингибирующую активность [5], сравнимую с активностью препарата (соединение **1**), находящегося на второй стадии клинических испытаний.



Целью данной работы является синтез новых ингибиторов сульфатазы эстрона. Эти соединения должны отвечать следующим требованиям: а) отсутствие гормонального действия [6–9], б) отсутствие побочных эффектов, типичных для эстрогенов, например, гипертриглицеридемического действия, являющегося независимым фактором риска сердечно-сосудистых заболеваний [10].

Нами получены сульфаматы **2–5** на основе аналогов эстрогенов $\delta\alpha$ -ряда:



В докладе будут обсуждены детали синтеза целевых соединений и установление структуры стероидных молекул методами ЯМР в растворе.

Л и т е р а т у р а

1. McPherson K., Steel C. M., Dixon J. M. *Br. Med. J.* **309**, 1003–1006 (1994).
2. Lippman M. E., Dickson R. B., Bates S., Knabbe C., Huff K., Swain S., McManaway M., Bronzert D., Kasid A., Gelmann A. *Breast Cancer Res. Treat.* **7**, 59–70 (1986).
3. Henderson B. E., Ross R., Bernstein L. *Cancer Res.* **48**, 246–253 (1988).
4. WO 99/27935.
5. Глузди́ков И. А. Кандидатская диссертация, Санкт-Петербург, 2007.
6. Lawrence H., Vicker N., Allan G. M., Smith A., Mahon M. F., Tutill H. J., Purohit A., Reed M. J., Potter B. V. L., *J. Med. Chem.*, **48**, 2759 (2005).
7. Numazawa M., Ando M., Watari Y., Tominaga T., Hayata Y., Yoshimura A., *J. Steroid Biochem. Mol. Biol.*, **96**, 51, (2005).
8. Schreiner E. P., Billich A., *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, **14**, 4999 (2004).
9. Potter B. V. L., Reed M. J., Packham G. K., Leese M. P., *U.S. Pat. Appl. Publ. US 2004 5314* (2004).
10. Koren E., Corder C., Mueller G., Centurion H., Hallum G., Fesmire J., McGonathy W., Alaupovic P., *Atherosclerosis (Shannon, Ire)*, **122**, 105 (1996).

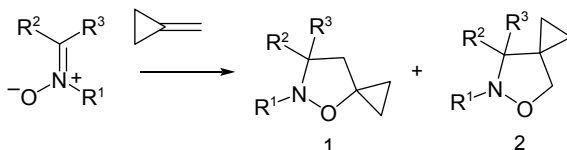
РЕГИОСЕЛЕКТИВНОСТЬ 1,3-ДИПОЛЯРНОГО ЦИКЛОПРИСОЕДИНЕНИЯ НИТРОНОВ К ЭФИРУ КИСЛОТЫ ФЕЙСТА, ПОСЛЕДУЮЩАЯ ИЗОМЕРИЗАЦИЯ ПОЛУЧЕННЫХ АДДУКТОВ

Чан Куанг Тунг

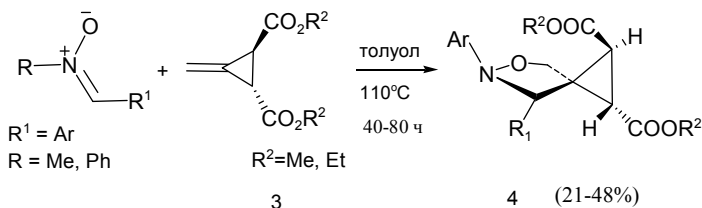
аспирант, кафедры органической химии, 2 курс

д.х.н., проф. *Молчанов А. П.*

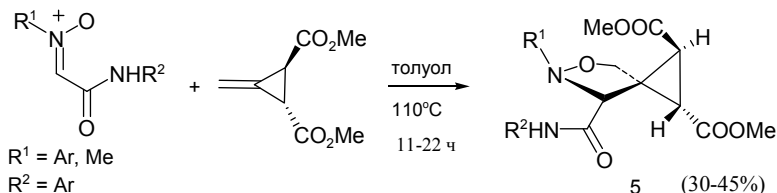
Известно, что 1,3-диполярное циклоприсоединение нитронов к метиленициклопропану протекает, в основном, с образованием смеси двух региоизомерных 5-спироциклопропан- **1** и 4-спироциклопропанизоксазолидинов **2** в соотношении от 2:1 до 20:1 [1].



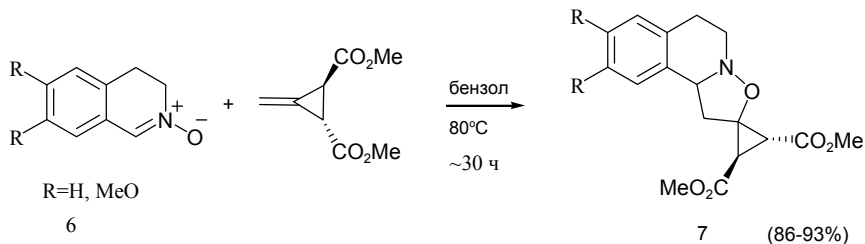
Ранее нами показано, что С-арил-N-фенил(или метил)нитроны при взаимодействии с 3-метилен-1,2-циклопропандикарбоксилатами (эфирами кислоты Фейста) **3** образуют только 4-спироциклопропановые изоксазолидины **4** со средним выходом [2].



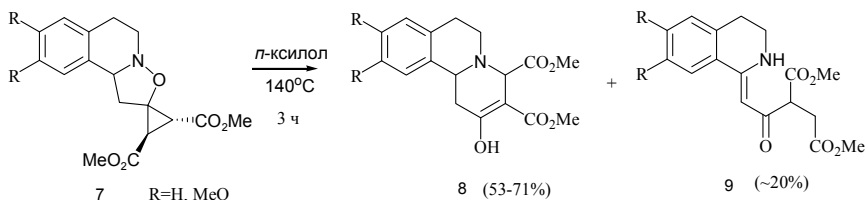
В реакции С-амидо-N-арил (или С-амидо-N- метил) нитронов с метиленидикарбоксилатом **3** наблюдается та же самая региоселективность с образованием только 4-спироциклопропанового изомера **5**.



В то же время при взаимодействии нитронов ряда дигидроизохинолин-N-оксида **6** с эфиром кислоты Фейста наблюдается обратная региоселективность: образуются только 5-спироциклопропановые изомеры изоксазолидинов **7**. Реакции протекают в более мягких условиях (80 °С, бензол) и с большим выходом аддуктов (до 93 %).



В отличие от 4-спироциклопропановых изоксазолидинов, 5-спироциклопропановый изомер является термически нестабильным. При нагревании в *n*-ксилоле в течение 3 ч он изомеризуется в тетрагидропирид-4-ол **8** и енаминон **9**.



Л и т е р а т у р а

- [1] Goti A., Cordero F.M., Brandi A., *Topics in Curr. Chem.*, **178**, 1 (1996).
 [2] Diev V. V., Tran Q.T., Molchanov A. P., *Eur.J. Org.Chem.*, 525–530 (2009).

НОВЫЙ СИНТЕТИЧЕСКИЙ ПОДХОД К ПОЛУЧЕНИЮ 4-АРИЛКАРБАМОИЛМЕТИЛ-4,5-ДИГИДРОПИРИДАЗИН-3(2Н)- ОНОВ

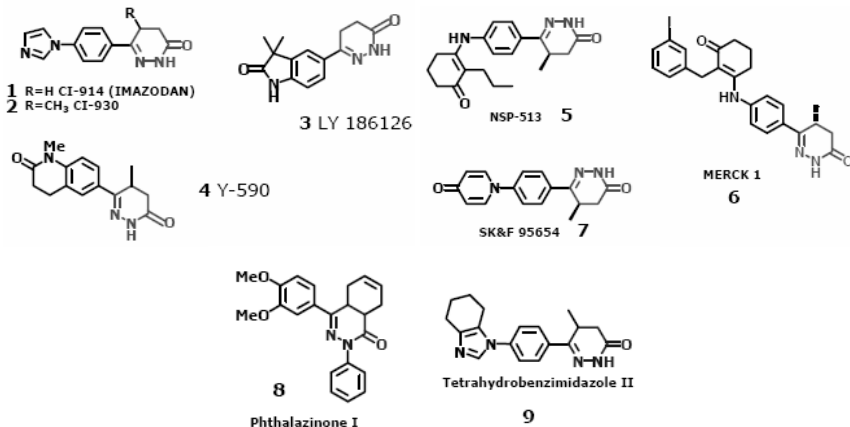
Кинжалов М. А.

студент, кафедра органической химии, 5 курс

к.х.н., ст. преп. *Бойцов В. М.*

Азотсодержащие гетероциклические соединения с циклом малого и среднего размера, такие как 1,2-дiazины, привлекают внимание исследователей, так являются предшественниками в синтезе большого количества соединений, обладающих биологической активностью.

Производные 4,5-дигидропиридазин-3(2H)-онов обладают выраженной биологической активностью и нашли широкое применение как лекарственные препараты. Многие из них запатентованы и успешно применяются в лечении ряда заболеваний: гипертонии (**1**, **2**, **3**, **4**), избыточного веса (**5**, **6**, **7**), бронхиальной астмы (**8**, **9**). Кроме того, производные 4,5-дигидропиридазин-3(2H)-онов обладают антивирусной, кардиотонической, анальгетической, седативной, антибактериальной, антиромбацической и антидепрессантной активностью.



В настоящее время, основным методом синтеза замещенных 4,5-дигидропиридазин-3(2H)-онов, является взаимодействие γ -кетокислот или их производных с гидразином или замещенными гидразинами (схема 1).

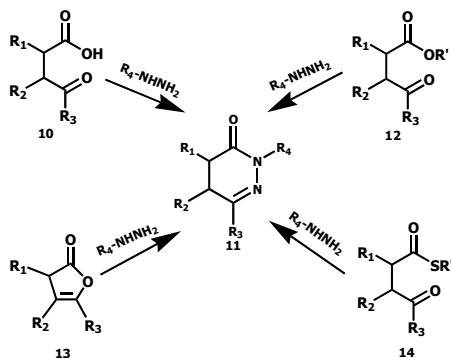


Схема 1

Нами установлено, что N-арилзамещенные имиды малеиновой кислоты и азины алифатических кетонов при нагревании реагируют с образованием 4-арилкарбамоилметил-4,5-дигидропиридазин-3(2H)-онов **3**. Исходные субстраты легко получаемы, реакция проста в исполнении и может быть проведена в условиях конвекционного или микроволнового нагрева (в том числе на твердом носителе).

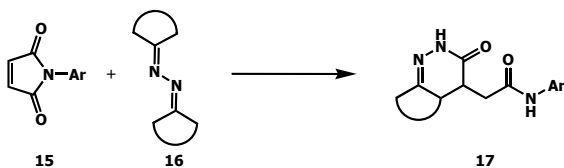


Схема 2

В данной реакции нами опробованы азины ацетона, циклопентанона и циклогексанона. Строение и состав полученных 4,5-дигидропиридазин-3-онов устанавливали на основании спектральных данных и данных элементного анализа. Дополнительное подтверждение строения соединений **17** получено на основании рентгеноструктурного анализа одного из продуктов. Выходы целевых продуктов **17** по предложенной схеме достигают 57 %.

Реакции в условиях микроволновой активации проводили с использованием мономодовой микроволновой установки «Минотавр-2» производства фирмы Люмекс, оборудованной термодатчиком и встроенной магнитной мешалкой.

Л и т е р а т у р а

- [1] Karen A. Johnston et al. // *Org. Biomol. Chem.*, **2008**, 6, 175–186.
- [2] Margaretha Van der Mey et al. // *J. Med. Chem.* **2003**, 46, 2008–2016.
- [3] Cédric Brulé et al. // *Synthesis* **2003**, 3, 436–442.
- [4] Carlos Alvarez-Ibarra et al. // *J. Org. Chem.* **2002**, 67, 2789–2797.

НОВЫЙ МЕТОД СИНТЕЗА ПРОИЗВОДНЫХ 1,3-ДИАРИЛ-2-ТИА-3-АЗАБИЦИКЛО[3.2.0]ГЕКСАН-2,2-ДИОКСИДОВ

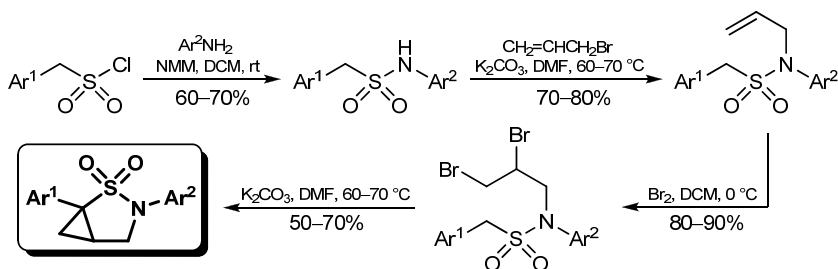
Грошева Д. С.

студент, кафедры органической химия, 1 курс

к. х. н., доц. Соколов В. В., аспирант Рассадин В. А.

Сульфонамиды довольно давно и широко применяются в клинической практике в качестве антибактериальных препаратов. Однако и в наши дни интерес к этому классу соединений как потенциально биологически активным веществам довольно высок. В связи с этим, в последнее время возрос интерес к циклическим аналогам сульфонамидов — сультамам, несмотря на то, что до настоящего времени не существует общего метода синтеза данного класса соединений, и, следовательно, любой новый подход к сультамам представляет значительный интерес.

Ранее в нашей группе было показано, что реакция циклоалкилирования сульфонамидов, имеющих дополнительный *S*-нуклеофильный центр, является мощным и эффективным методом синтеза сультамов. В данной работе рассматривается возможность внутримолекулярного циклоалкилирования различных *N*-(2,3-бромпропил)- α -толуолсульфонамидов.



Для реализации поставленной задачи были синтезированы соответствующие дибромпроизводные в три стадии, исходя из относительно доступных α -толуолсульфонилхлоридов. Первоначально полученные сульфонамиды были проалкилированы аллилбромидом в системе K_2CO_3 –DMF, далее двойную связь бромировали в хлористом метиле.

Полученные *N*-(2,3-дибромпропил)- α -толуолсульфонамиды подвергали внутримолекулярному циклоалкилированию в системе K_2CO_3 –DMF с образованием замещенных 1,3-диарил-2-тиа-3-азабицикло[3.2.0]гексан-2,2-диоксидов.

Изучается влияние электронных и стерических факторов в заместителях Ar^1 и Ar^2 на выход бициклических сультамов.

СТЕРЕОСЕЛЕКТИВНОСТЬ ПРИСОЕДИНЕНИЯ
N-АРИЛМАЛЕИМИДОВ
К (Z)-1-АРИЛМЕТИЛЕН-3-ОКСОПИРАЗОЛИДИН-1-ИЙ-2-ИДАМ

Седнев М. В.

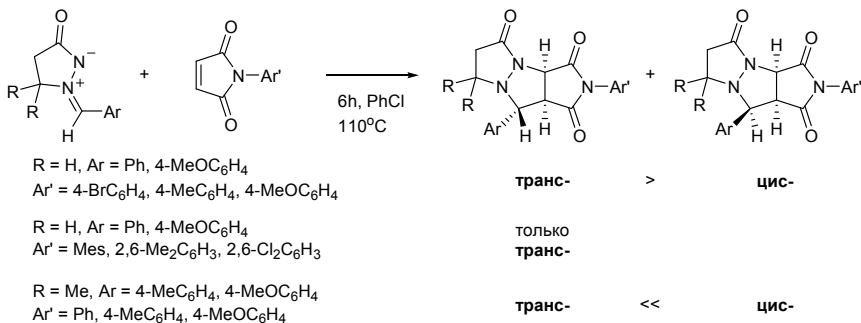
студент, кафедра органической химии, 5 курс

к.х.н. *Коттелов Ю. Б.*

N,N-Бициклические производные пирозолидин-3-она обладают широким спектром биологической активности [1], что привлекает большой интерес к разработке методов синтеза таких соединений. Один из наиболее эффективных подходов — 1,3-диполярное присоединение различных диполярофилов к азометиниминам на основе пирозолидин-3-она, например, к 3-оксопирозолидин-1-ий-2-идам.

Стабильные (Z)-1-арилметилден-3-оксопирозолидин-1-ий-2-иды [2] являются структурными аналогами изученных ранее нестабильных азометиниминов — 1-арилметилденпирозолидин-1-ий-2-идов, генерируемых при термическом раскрытии диазиридинового цикла в 6-арил-1,5-диазабицикло[3.1.0]гексанах [3–5]. Сравнение стереоселективности циклоприсоединения 1,3-диполярофилов, в частности, N-арилмалеимидов, к стабильным и нестабильным азометиниминам позволило бы сделать вывод о конфигурации последних.

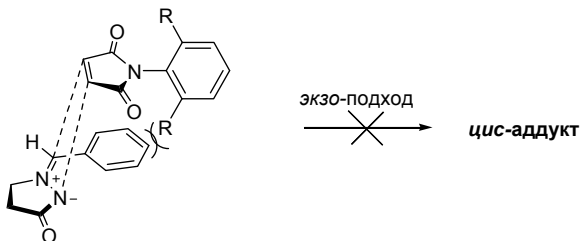
Нагревание 1-арилметилден-3-оксопирозолидин-1-ий-2-идов в присутствии N-арилмалеимидов, не имеющих *орто*-заместителей в арильной группе, привело к образованию смесей *транс*- и *цис*-продуктов с преобладанием *транс*-изомеров.



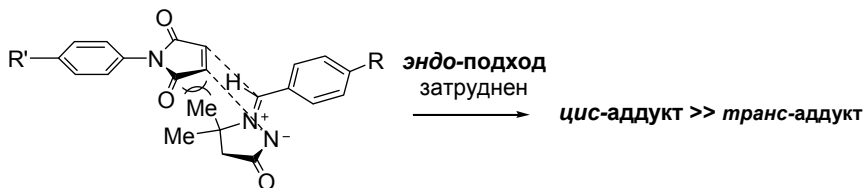
При проведении реакции в присутствии N-арилмалеимидов с заместителями в положениях 2 и 6-N-мезитилмалеимида, N-(2,6-диме-

тилфенил)малеимида и N-(2,6-дихлорфенил)малеимида — продуктами реакции оказались исключительно *транс*-изомеры.

Образование только *транс*-аддуктов при циклоприсоединении 2,6-дизамещенных N-арилмалеимидов может быть объяснено тем, что *экзо*-подход диполярофила, ведущий к *цис*-аддуктам, в этом случае затруднен из-за пространственных взаимодействий между орто-заместителями в малеимиде и Z-расположенным фенильным кольцом, тогда как при *эндо*-подходе пространственные препятствия значительно меньше.



Введение в положение 5 (Z)-1-арилметилден-3-оксопиразолидин-1-ий-2-ида двух метильных групп создает стерические препятствия теперь уже *эндо*-подходу диполярофила, так что *цис*-аддукты являются практически единственными продуктами диполярного циклоприсоединения к таким азометиниминам N-арилмалеимидов, не имеющих заместителей в положениях 2 и 6.



Л и т е р а т у р а

[1] Keller M., Sido A. S. S., Pale P., Sommer J. *Chem. Eur. J.*, **15**, 2810–2817 (2009).

[2] Turk C., Svete J., Stanovnik B., Golič L., Golič-Grdadolnik S., Golobic A., Selič L, *Helv. Chim. Acta*, **84**, 146–156 (2001).

[3] Коптелов Ю. Б., Ким М. Х., Молчанов А. П., Костиков Р. Р., *ЖОрХ*, **35**, 116–124 (1999).

[4] Молчанов А. П., Сипкин Д. И., Коптелов Ю. Б., Костиков Р. Р., *ЖОрХ*, **37**, 888–898 (2001).

[5] Молчанов А. П., Сипкин Д. И., Коптелов Ю. Б., Копф Ю., Костиков Р. Р., *ЖОрХ*, **39**, 1410–1417 (2003).

ДИЗАИН НОВЫХ МАКРОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ЛИГАНДОВ И МЕТАЛЛОПОЛИМЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ИРИДИЯ НА ИХ ОСНОВЕ

Большат Е. Е.

студент, кафедра ФОХ, 5 курс

с.н.с., к.х.н. *Гойхман М. Я.*,

доцент, к.х.н. *Елисеева Е. Е.*,

чл.-корр.,проф. *Кукушкин В. Ю.*

Среди целого ряда комплексов переходных металлов с полимерами, содержащими звенья лигандов в основной цепи или боковых группах, наименее изученными являются металлополимерные комплексы иридия(III). Особый интерес, привлекаемый к ним в последние годы, вызван значимыми и ярко выраженными фосфоресцентными свойствами таких соединений.

Нам представлялось интересным получить металлополимерные комплексы иридия(III) на новых полимерных матрицах, содержащих в качестве лиганда боковые звенья бипиридилных лигандов — фрагменты 2-пиридил-3,4-пиридиндикарбоновой кислоты.

Для этого был синтезирован новый бифункциональный лиганд **(I)**. На его основе получен полимерный полидентатный макролиганд — полиамид с боковыми бипиридилными группами **(II)** (схема 1).

Взаимодействием полиамида **(II)** с двудерным мостиковым комплексом $[\text{Ir}(\text{ppy})_2]_2\text{Cl}_2$ получен металлополимерный комплекс иридия(III) и изучены его физико-химические и фотолюминесцентные свойства. Из результатов проведенных исследований следует, что полученный металлополимерный комплекс способен образовывать прочные термостойкие пленки, обладающие интенсивной фотолюминесценцией в области 610–620 нм (рис. 1).

На основе полученных результатов синтезирован ряд полиамидов с различным содержанием дипиридилных звеньев в цепи полимера и различным содержанием иридия(III). Изучены их фотолюминесцентные свойства.

Благодаря узкой полосе свечения, длительному времени жизни возбужденного состояния и высокому квантовому выходу они могут найти практическое применение при создании лазерных, люминесцентных, светодиодных и высокоскоростных переключающих устройств.

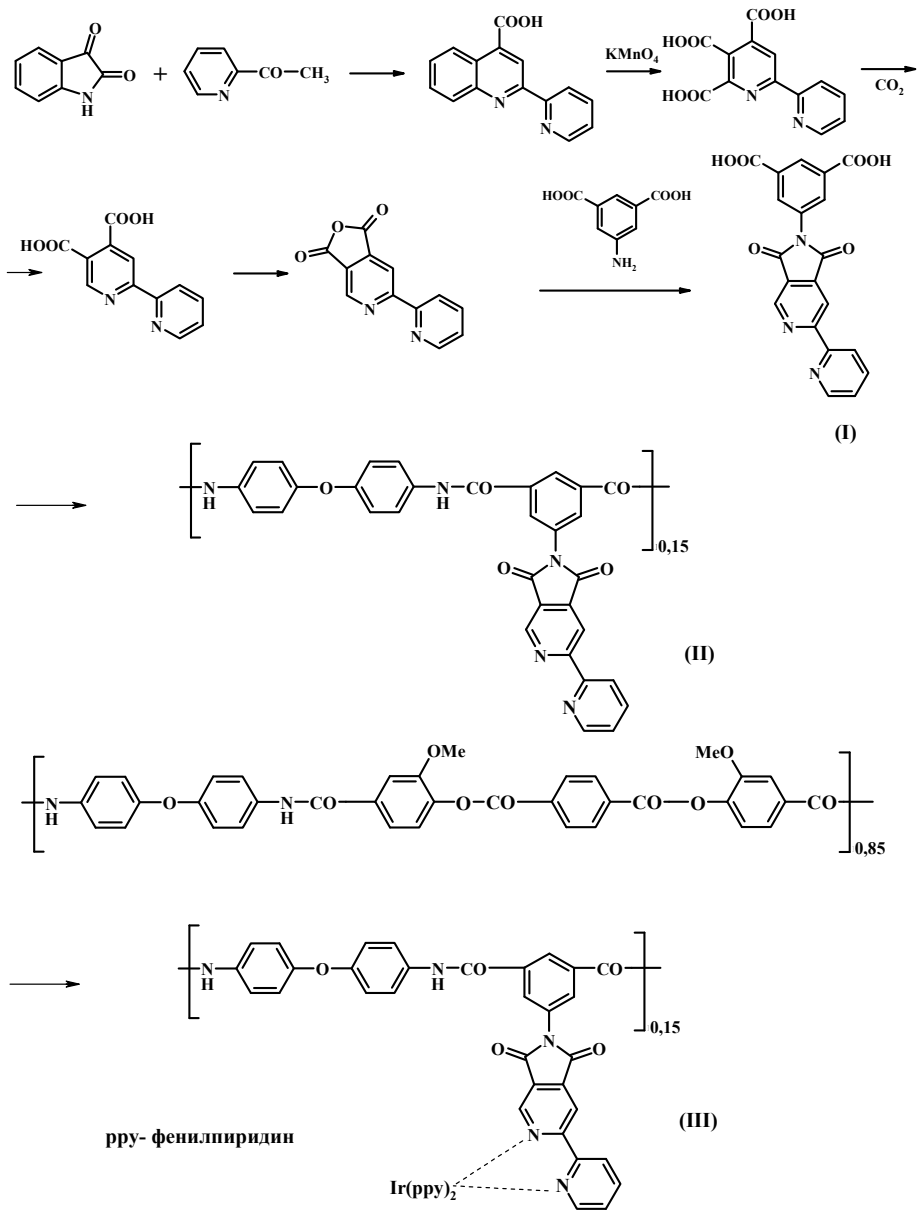


Схема 1

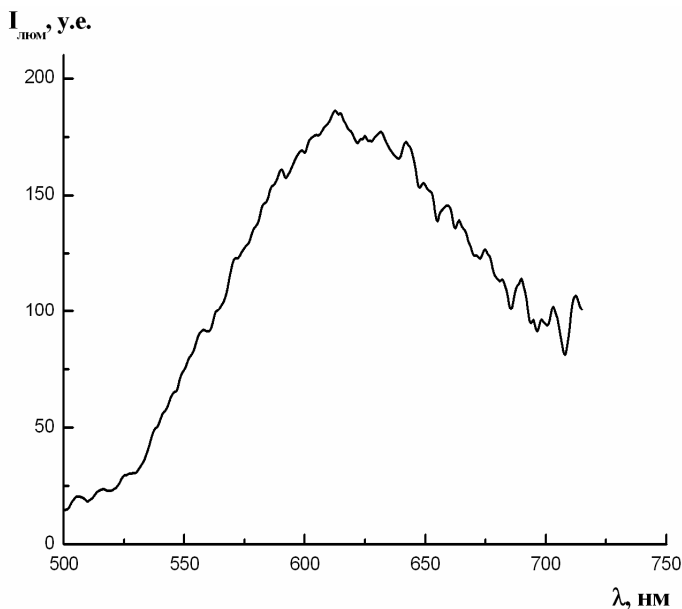


Рис. 1

*Работа выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ 09-03-00408-а
и 09-03-12173-офи_м*

3-1

СИНТЕЗ ПОЛИМЕРНЫХ АНТИОКСИДАНТОВ ДЛЯ ЗАЩИТЫ БУМАГИ ОТ СТАРЕНИЯ

Аверьянов А. О.

магистрант, кафедра химии ВМС, 2 курс

доц. *Домнина Н. С.*

Для предохранения бумаги от старения требуется проведение комплекса защитных мероприятий, среди которых большое значение имеют химические соединения, препятствующие нежелательным деструктивным и окислительным процессам, а именно, антиоксиданты. Наиболее подходящими для этой цели являются неокрашивающие и нетоксичные фенольные антиоксиданты, представляющие собой производные 2,6-ди-*трет*-бутилфенолов (ПЗФ).

Известно, что конъюгаты полимера и антиоксиданта имеют ряд преимуществ перед низкомолекулярными аналогами: позволяют создавать их высокие локальные концентрации, обеспечивать пролонгацию антиоксидантного действия, высокую растворимость в воде, способность к pH-зависимому гидролизу и, самое главное, показывают повышенную антиоксидантную активность.

Таким образом, полимерные антиоксиданты, сочетающие в себе одновременно полимерную природу и антиоксидантную активность, могут быть использованы в качестве ингредиентов для защиты бумажных материалов от старения.

Для синтеза полимерных антиоксидантов использован метод химической модификации полимеров производными ПЗФ. В качестве полимерной основы были выбраны биополимеры декстран (ММ = 40000, 200000), который благодаря высокой гидрофильности широко используется в реставрации бумаги, а также хитозан (ММ = 50000).

В качестве модифицирующих агентов для получения конъюгатов декстран-ПЗФ были выбраны 3-(4-гидрокси-3,5-ди-*tert*-бутилфенил)пропионовая кислота и ее метиловый эфир. В первом случае (схема 1-1) для образования эфирной связи использовали карбодиимидный синтез. Реакцию проводили в диметилсульфоксиде в присутствии диметилсульфонийкарбодиимида (ДЦК) при катализе 4-(N,N-диметиламино)пиридином (ДМАП). В другом варианте проводили перэтерификацию с использованием в качестве основного катализатора третбутоксида калия (схема 1-2).

Варьирование условий реакции, а именно, времени проведения модификации, соотношения реагирующих веществ и катализатора, был произведен подбор оптимальных условий синтеза полимерных продуктов на основе декстрана, в которых было получено две серии полимерных антиоксидантов, различающихся по ММ и содержанию введенных антиоксидантных фрагментов. Полученные образцы хорошо растворяются в воде и/или водном этаноле. Количество введенных фрагментов определяли методом спектрофотометрии.

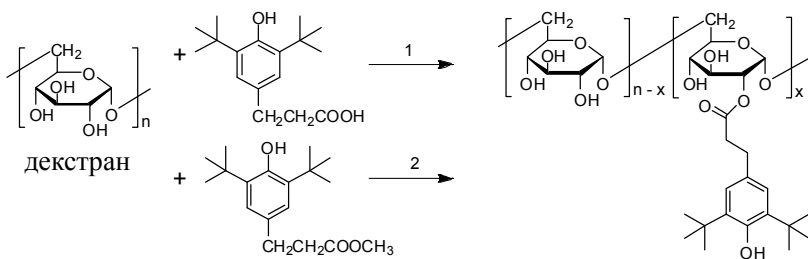


Схема 1. Модификация декстрана

Модификация хитозана осуществлена действием 4-гидрокси-3,5-ди-*трет*-бутил-бензальдегида через образование оснований Шиффа и последующего восстановления. Альдиминная связь легко распадается в кислых средах, тогда как после восстановления эта связь становится устойчивой.

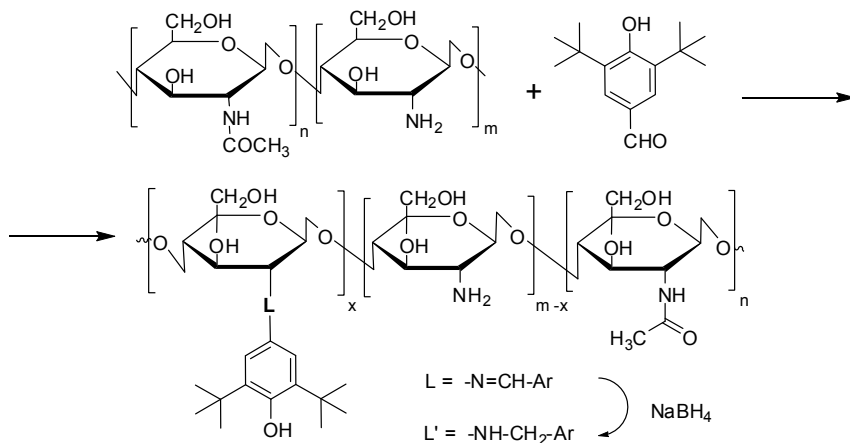


Схема 2. Модификация хитозана

Из доступных реагентов были синтезированы полимерные антиоксиданты, удовлетворяющие требованиям, предъявляемым к системам для защиты бумаги от старения: растворимостью, бесцветностью, инертностью в отношении бумаги. Полученные конъюгаты декстран-ПЗФ и хитозан-ПЗФ отличаются лабильностью связи полимер-ПЗФ. Созданные полимерные антиоксиданты будут испытаны в качестве пропитывающего состава для защиты бумаги различного типа от старения.

МОДИФИКАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ ПОЛИЛАКТИДА(PLA) АМИНОКИСЛОТОЙ ЛИЗИНОМ

Богомолова А. Ю.

студент, кафедра ВМС, 5 курс

к.х.н, доц. *Зорин И. М.*

Тканевая инженерия — интенсивно развивающаяся наука, лежащая на стыке биологии и химии. Одной из ее ключевых задач является создание подложек, скаффолдов, для выращивания тканей и органов. В настоящее время наиболее подходящими материалами, используемыми для этих целей, служат биodeградируемые синтетические и природные полимеры, такие как полиэферы, полисахариды, полиамиды. Среди них, одними из лучших свойств обладает полилактид (PLA), являясь нетоксичным и биосовместимым. Однако низкая гидрофильность и недостаточная развитость поверхности ограничивает его использование.

В нашей работе мы использовали один из наиболее легких и доступных методов модификации поверхности полимера, так называемый метод «жидких химических реагентов». Суть процесса состоит в ведении на поверхность скаффолда аминогрупп. В качестве такого реагента нами использовалась аминокислота лизин. Лизин содержит две аминогруппы, первая из которых вступает в реакцию со сложноэфирной группой полимера. В свою очередь, вторая, свободная, будет отвечать за увеличение гидрофильности поверхности, а также создавать ее положительный заряд, что способствует связыванию клеток, заряд мембран которых отрицателен.

Модификация проводилась при варьировании различных параметров, таких как время и температура обработки, концентрация реагента, среда проведения. Исследовалось, как перечисленные параметры влияют на количество присоединенного лизина.

В качестве основного метода анализа числа моль присоединенных аминогрупп на см^2 поверхности использовали нингидриновую реакцию. Кроме того, исследовали изменение гидрофильности матрицы в результате модификации. Для этого определяли изменение контактных углов смачивания. По данным атомно-силовой микроскопии судили об изменении в характере поверхности в результате обработки.

Проведенные исследования показали, что оптимальной является модификация при 40°C . При этом число поверхностных аминогрупп достигает $1,1 \cdot 10^{-7}$ моль $\text{NH}_2/\text{см}^2$.

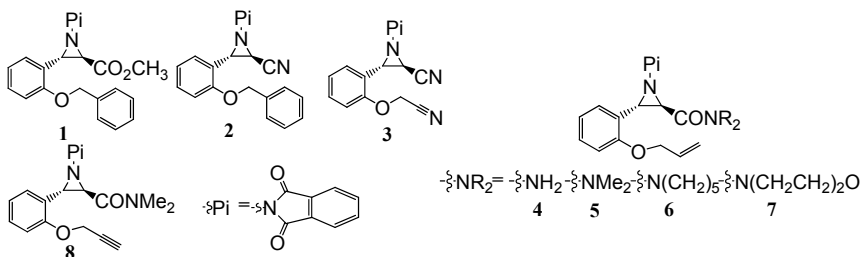
ТЕРМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ N-ФТАЛИМИДОАЗИРИДИНОВ, СОДЕРЖАЩИХ КРАТНЫЕ СВЯЗИ В БОКОВОЙ ЦЕПИ

Власенко Н. А.

студент, кафедры органической химии, 5 курс,

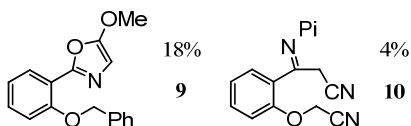
д.х.н., проф. *Кузнецов М. А.*

Ранее в нашей лаборатории было показано, что внутримолекулярные термические превращения азиридинов, происходящие путем раскрытия азиридинового цикла по связи С-С в азометинилид с его дальнейшим присоединением по имеющимся в молекуле кратным связям, могут служить методом синтеза конденсированных азотсодержащих гетероциклических соединений [1]. Для изучения сферы применимости и особенностей протекания этого превращения мы провели синтез и последующий термоллиз ряда новых N-фталимидоазиридинов **1-8**, содержащих пространственно близкую к трехчленному циклу кратную связь:

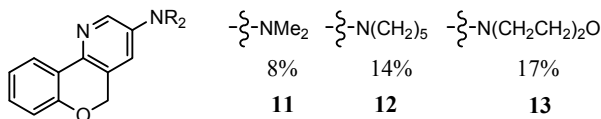


На примере азиридинов **1-3** мы хотели проверить возможность внутримолекулярного циклоприсоединения азометинилидов по таким малоактивным кратным связям, как тройная связь цианогруппы и формально двойная связь фенильного кольца. Амиды азиридинкарбоновых кислот **4-8** получены для того, чтобы выяснить, насколько общий характер имеет наблюдавшееся ранее на единственном примере соответствующего диэтиламида ($R = Et$) «аномальное» течение этого процесса, приводящее к аминопроизводным хроменопиридинов [1].

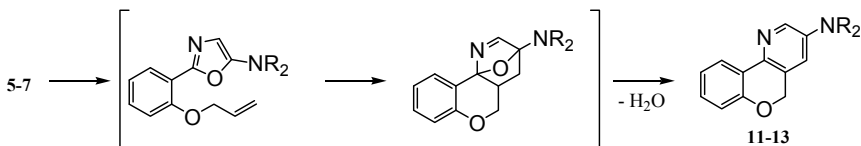
Растворы азиридинов **1-8** в бензоле нагревали в герметичном реакторе в течение нескольких часов при 150°C . В результате нагревания азиридина **1** из реакционной смеси с выходом 18 % выделен оксазол **9**, образование которого можно рассматривать как результат расширения азиридинового цикла. Нагревание азиридина **3** с небольшим выходом (4 %) дает продукт его раскрытия по связи С- N , имин **10**:



Из азиридина **2** получена сложная смесь продуктов, разделить которую пока не удалось. При нагревании азиридина **4** фиксировалось его полное разложение с образованием продуктов деструкции. Однако из азиридинов **5-7** получены соответствующие производные хроменопиридина **11-13**:

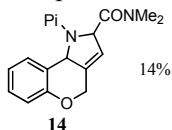


Предполагаемый механизм данного превращения следующий:



Сначала происходит конротаторное раскрытие азиридинового цикла, затем 1,5-электроциклизация азометинилада в оксазол, внутримолекулярная реакция Дильса-Альдера и отщепление молекулы воды с ароматизацией пиридинового цикла.

Нагревание азиридина **8** привело к образованию «нормального» продукта циклоприсоединения, хроменопирролина **14**:



Таким образом, при попытке проведения внутримолекулярного циклоприсоединения азометинилидов по циано- и фенильной группам получены лишь продукты перегруппировки исходных азиридинов (**1,3**) или смесь, разделить которую пока не удалось (**2**). Показано, что «аномальная» реакция образования хроменопиридинов из азиридинов с амидной функцией и двойной связью в боковой цепи имеет общий характер, хотя препаративный выход этих соединений невелик. Вместе с тем, амид **8** с пропаргильной группой в боковой цепи дает обычный продукт внутримолекулярного циклоприсоединения, хроменопирролин **14**.

Л и т е р а т у р а

[1] Pankova A. S., Voronin V. V., Kuznetsov M. A., *Tetrahedron Letters*, **50**, 5990–5993 (2009).

РЕАКЦИЯ 2,4-ДИНИТРОФТОРБЕНЗОЛА С ЕНДИАМИНАМИ. СИНТЕЗ ЦИННОЛИНОВ

Выползов А. В.

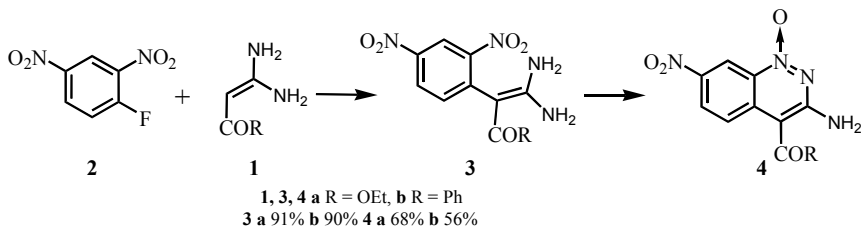
студент, кафедра органической химии, 5 курс

к.х.н. *Дарьин Д. В.*

В нашей лаборатории ранее было показано, что ендиамины (**1**) будучи вовлечены в циклоконденсацию с ароматическими электрофилами, содержащими достаточно активный атом галогена в *орто*-положении к электрофильной группе, могут давать конденсированные аминазины [1–3]. При этом реакция происходит хемоселективно: ароматический атом галогена замещается углеродным нуклеофильным центром ендиамина, а аминогруппа взаимодействует с экзоциклической электрофильной группировкой.

В настоящей работе мы изучили возможность использования нитрогруппы в качестве электрофильной группы. Подобные реакции хорошо известны [4–6].

Реакция ендиаминов (**1**) с 2,4-динитрофторбензолом (**2**) гладко протекает при комнатной температуре с образованием продуктов замещения атома фтора α -углеродным атомом ендиамина (**3**) с высоким выходом. В результате последующей циклизации по нитрогруппе под действием гидроксида натрия получаются N-оксиды циннолинов (**4**).



Л и т е р а т у р а

[1] Д. В. Дарьин, С. И. Селиванов, П. С. Лобанов, А. А. Потехин, *ХГС*, 1036 (2004).

[2] С. Г. Рязанов, С. И. Селиванов, Д. В. Дарьин, П. С. Лобанов, А. А. Потехин, *ЖОрХ*, **44**, 292 (2008).

[3] Д. В. Дарьин, С. Г. Рязанов, С. И. Селиванов, П. С. Лобанов, А. А. Потехин, *ХГС*, 589 (2008).

[4] G. B. W. Ligthart, Dawei Guo, A. L. Spek, Huub Kooijman, Han Zuilhof, Rint P. Sijbesma, *J. Org. Chem.*, **73**, 111 (2008).

[5] Sujata S. Shinde, Andrej Maroz, Michael P. Hay, Robert F. Anderson, *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 5203 (2009).

[6] A. Slevin, T. Koolmeister, M. Scobie, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 2506 (2007).

3-6

ПРИМЕНЕНИЕ АЗИРИНОКОНДЕНСИРОВАННЫХ ДИБЕНЗАЗЕПИНОВ В СИНТЕЗЕ ПОЛИГЕТЕРОЦИКЛОВ

Головкина М. В.

студент, кафедра органической химии, 4 курс

д.х.н., проф. *Хлебников А. Ф.*

Производные дибензо[*c,f*]пирроло[1,2-*a*]азепинов представляют интерес с точки зрения своей биологической активности, так некоторые из них предложены в качестве противогистаминных, седативных и антидепрессивных средств.¹ Один из важнейших методов синтеза пятичленных азотсодержащих гетероциклов основан на реакциях 1,3-дипольного циклоприсоединения азометин-илидов к разнообразным дипольрофилам. Предложено много методов генерирования азометин-илидов. Один из них — электроциклическое раскрытие азиридинового цикла. Этот процесс, являясь перициклическим, происходит стереоспецифически, что при условии отсутствия изомеризации диполя может обеспечить стереоселективный синтез пятичленных азотсодержащих гетероциклов. Такой подход достаточно хорошо разработан для неконденсированных азиридинов, но мало изучен для конденсированных аналогов, хотя использование конденсированных азиридинов в рамках данной синтетической методологии открывает прямой путь к получению сложных полициклических азотсодержащих гетероциклов.

В данной работе продемонстрирована возможность синтеза разнообразных дибензо[*c,f*]пирроло[1,2-*a*]азепинов на основе предложенного нами подхода к поликонденсированным гетероциклам, использующего в качестве источника азометин-илидов в реакциях 1,3-дипольного циклоприсоединения азириноконденсированные соединения.²

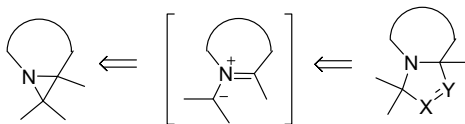


Схема 1

Синтез азирино[1,2-*d*]добенз[*b,f*][1,4]азепинов осуществляли из доступных соединений по схеме, ключевым моментом которой является превращение дихлоразиридина в предшественник азириноазепина в результате домино последовательности, включающей раскрытие напряженного азиридинового цикла в имидоилгалогенид и его внутримолекулярную реакцию Фриделя-Крафтса:

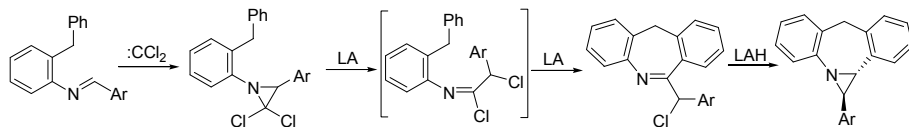


Схема 2

Показано, что синтезированные азириноазепины являются эффективными источниками азометин-илидов, способность которых легко вступать в реакции 1,3-диполярного циклоприсоединения открывает путь к синтезу разнообразных добензо[*c,f*]пирроло[1,2-*a*]азепинов и более сложных гетероциклических систем. Реакции циклоприсоединения азометин-илидов, генерированных нагреванием азириноазепинов, к активированным *цис*- и *транс*-олефинам протекают стереоселективно с образованием с высокими выходами соответствующих производных пиррола:

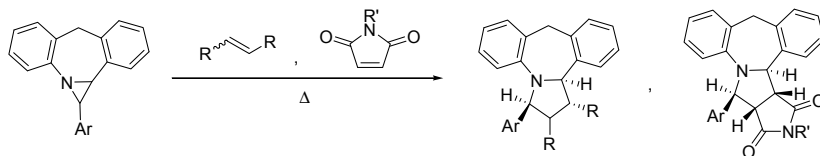


Схема 3

Анализируется стереоселективность реакции с привлечением результатов квантово-химических расчетов (DFT B3LYP/6-31G*).

Л и т е р а т у р а

[1] W. J. Van der Burg, R. R. M. Salsmans, (AKZO N. V., Neth.). Патент ФРГ DE 19751027; (*Chem. Abstr.* **1976**, 85:160191).

[2] A. F. Khlebnikov, M. S. Novikov, P. P. Petrovskii, J. Magull, A. Ringe *Org. Lett.*, **2009**, 11 (4), 979.

*Работа выполнена при финансовой поддержке
Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 08-03-00112)*

ПОЛИМЕРИЗОВАННЫЕ МИЦЕЛЛЫ НА ОСНОВЕ ПРОИЗВОДНЫХ 11-АКРИЛОИЛОКСИУНДЕКАНАТА

Дмитриева Е. С.

студент, кафедра ВМС, 5 курс

к.х.н., доц. *Зорин И. М.*

В данной работе были отработаны схемы синтеза (11-акрилоилоксиундецил)-триметиламмоний бромида (АУТМАБ) и (11-акрилоилоксиундецил)-триэтиламмоний бромида (АУТЭАБ). Оба этих вещества представляют собой ПАВ и способны к формированию в водных растворах мицеллярных структур различной морфологии. Форма и размеры таких агрегатов зависят от многих факторов: температуры, ионной силы и pH раствора, присутствия органических растворителей, воздействия ультразвука [1].

Благодаря наличию акрильной группы, данные ПАВ могут вступать в качестве мономеров. Они легко полимеризуются в водных растворах при концентрации выше ККМ. В некоторых работах сообщается, что при этом могут получаться макромолекулы, структурно — аналогичные ассоциатам исходных мономеров [2].

Нами была осуществлена полимеризация АУТЭАБ и АУТМАБ в мицеллярных водных растворах при различных концентрациях выше ККМ, при различных концентрациях инициатора, в присутствии солибилизированного сшивающего агента диакрилоилбензофенона (содержание до 1 мол%). Структура и состав всех полученных соединений подтверждены соответственно методом ЯМР спектроскопии и элементным анализом. Проведена оценка молекулярных масс полученных полимеров по данным ЯМР спектроскопии. Полученные полимеры были исследованы методом вискозиметрии в воде, метаноле и водном IN KCl. Предположительно с повышением концентрации мономера при синтезе увеличивается приведенная вязкость раствора полимера.

Форма полимеризованных и неполимеризованных мицеллярных агрегатов была исследована методом АСМ. Показано формирование слоевых структур с толщиной слоя 3,5 нм при адсорбции полимера на поверхность слюды из раствора в метаноле.

Л и т е р а т у р а

[1] Eastoe J., Summers M. *J. Chem. Mater.*, **12**, 3533–3537 (2000).

[2] Zhang X., Wang M., Wu T., Jaing S., Wang Z. *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 6572–6573 (2004).

Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант № 09-03-00968-а

СИНТЕЗ ПОЛИМЕРА С ЧЕРЕДУЮЩИМИСЯ ГИБКИМИ ЗВЕНЬЯМИ АЛИФАТИЧЕСКОГО СЛОЖНОГО ЭФИРА И ЖЕСТКИМИ ЗВЕНЬЯМИ АРОМАТИЧЕСКОГО ИМИДА

Зарбуев А. В.

студент, кафедра ВМС, 4 курс

к.х.н. *Диденко А. Л.*, проф. *Кудрявцев В. В.*

В связи с проблемой полимерных первапорационных мембран, способных выделять ароматические соединения из смесей ароматических и предельных углеводов, предпринят синтез полиэфиримида (полиэстеримида), содержащего в своей структуре звенья, различающиеся гибкостью и полярностью.

Синтез целевого полиэфиримида проводился в три стадии. На первой стадии блокирования концевых гидроксильных групп один моль олигобутиленадипинат-диола пускали в реакцию в расплаве с двумя молями пиромеллитового ангидрида. На второй стадии преполимер с концевыми агидридными группами в растворе в диметилформамиде вступал в реакцию с ароматическим диамином с образованием полиэфирамидокислоты. Из раствора полиэфирамидокислоты отливали пленки. На третьей стадии полученную пленку нагревали при температурах 260 °С и выше с целью циклизации амидокислотных звеньев полимера в имидные. Схема синтеза приводится ниже.

Структура полиэфирамидокислоты и полиэфиримида подтверждена данными ИК- и C^{13} ЯМР-спектроскопии. В таблице приведены деформационно-прочностные свойства полиэфиримидных пленок, прогретых до температур 260 и 300 °С.

| № | Условия термообработки | Модуль упругости E, МПа | Прочность на разрыв σ_p , МПа | Удлинение при разрыве ϵ_p , % | Температуры резкого изменения механических свойств, °С |
|---------|-------------------------------------|-------------------------|--------------------------------------|--|--|
| 1(ПЭАК) | Сушка в течение 16 часов при 120 °С | 135±12 | 8,8±0,3 | 58±5 | |
| 2(ПЭИ) | Имидизация при 260 °С | 291±11 | 15±1 | 62±4 | 42, 330-сшивка |
| 3(ПЭИ) | Имидизация при 300 °С | 332±10 | 11±1 | 11±1 | |

Как видно из таблицы, химическое превращение ПЭАК в ПЭИ сопровождается возрастанием деформационно-прочностных свойств пленок. ПЭИ сохраняют высокие значения деформационно-прочностных свойств до температуры 330 °С. По своим абсолютным величинам показатели деформационно-прочностных свойств ПЭИ аналогичны свойствам алифатических полиэфиров, а не ароматических полиимидов.

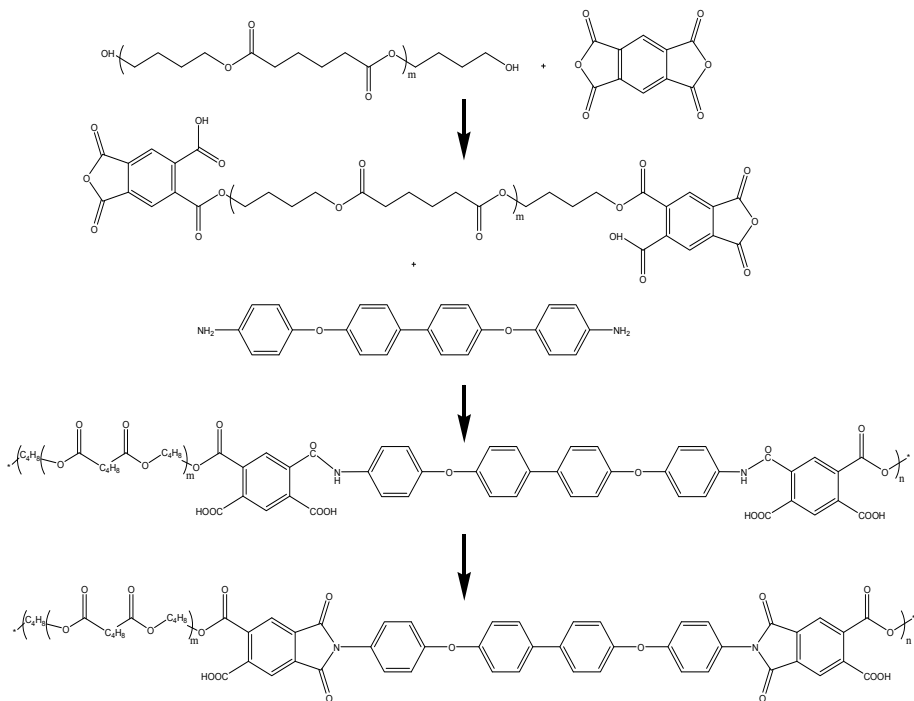


Схема синтеза ПЭИ

На кривых ДСК и МТА (динамического термоанализа) обнаруживаются переходы, соответствующие стеклованию гибких полиэфирных сегментов (около 40 °С), при этом T_g жестких имидных сегментов не определяется. По данным ТГА (термогравиметрического анализа) в аргоне ПЭИ характеризуется следующими индексами термостойкости $\tau_{1\%} = 220$ °С, $\tau_{5\%} = 350$ °С, $\tau_{10\%} = 375$ °С. На кривой ДТГ (дифференциальной термогравиметрии) обнаруживаются два пика при 400 °С и 540 °С соответствующие максимальной скорости термического разложения алифатической (эфирной) и ароматической (имидной) составляющей ПЭИ.

ПЕРВЫЙ ПРИМЕР [3+2]-ЦИКЛОПРИСОЕДИНЕНИЯ
 ДИАЗОКЕТОНОВ К АРОМАТИЧЕСКИМ ТИОКЕТОНАМ
 И СИНТЕЗ S- И O-СОДЕРЖАЩИХ ГЕТЕРОЦИКЛОВ
 НА ОСНОВЕ ЭТОЙ РЕАКЦИИ

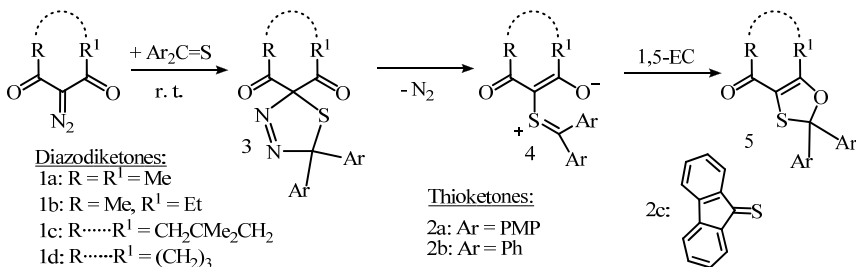
Иванов А. В.

аспирант, кафедра органической химии, 1 курс

д.х.н., проф. Николаев В. А.

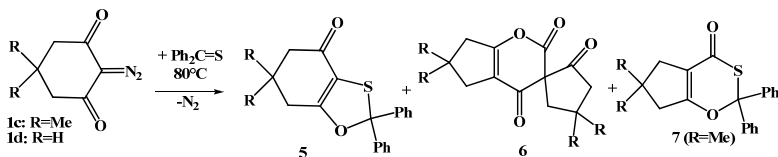
Реакции циклоприсоединения широко применяются в органическом синтезе, главным образом — для получения гетероциклических соединений. Одним из хорошо известных и наиболее изученных классов 1,3-диполей в этих реакциях являются алифатические диазосоединения, в особенности, диазоалканы и 2-диазокетоны. Однако, реакции 1,3-диполярного циклоприсоединения 2-диазо-1,3-дикетонов к кратным связям, по существу, неизвестны. Имеется лишь один описанный пример такой реакции [1].

Было впервые установлено, что циклические и ациклические 2-диазо-1,3-дикетоны **1** могут выступать в качестве 1,3-диполей в реакции циклоприсоединения с самыми активными из известных диполярофилов — ароматическими тиокетонами **2**. Изначально образуемый циклоаддукты — триазазолы **3** — очень нестабильны в условиях реакции (комн. т., р-р), и отщепляют азот с образованием тиокарбонильных илидов **4**, которые после 1,5-электроциклизации превращаются в конечные продукты реакции — оксатиолены **5**. Циклоприсоединение несимметрично замещённого диазодикетона **1b** к тиокетонам **2b,c** прошло с образованием смеси региоизомерных оксатиолонов **5**.



Наиболее активными из тиокетонов **2** в исследованных реакциях циклоприсоединения оказались тиобензофенон **2b** и тиофлуоренон **2c**, тогда как более инертный ди(*para*-метокси)тиобензофенон **2a** очень

медленно реагирует с диазодикетонами **1a,b** (выход оксатиолонов **5a,b** за 25–30 дней около 2–3 %). Реакционная способность ациклических диазодикетонов **1a,b** в данной реакции оказалось существенно выше, чем у их циклических — диазодимедона **1c** и диазоциклогександиона **1d**.



Реакция с диазодимедоном **1c** и диазоциклогександионом **1d** при комнатной температуре не протекает, потому для ускорения процесса потребовалось проводить её при 80 °С. При этом наблюдалось частичное разложение этих диазодикетонов, и кроме обозначенных выше оксатиолонов, из реакционной смеси были выделены также продукты перегруппировки Вольфа: продукты **6c,d**, которые полностью соответствуют описанным в литературе [2,3] димерам оксокетенов, образующихся в результате разложения исходных диазодикетонов, а в случае диазодимедона **1c** ещё и циклоаддукт **7** оксокетена с тиобензофеноном **2b**. Структура ключевых продуктов реакции **5c** and **7** была однозначно установлена с помощью рентгеноструктурного анализа.

*За проведение анализа кристаллической структуры циклоаддуктов **5c** и **7** авторы выражают глубокую признательность проф. Й. Зилеру (Университет Лейпцига, Германия)*

Л и т е р а т у р а

- [1] А. Шахмин, дипломная работа, СПбГУ, (2006).
 [2] Ю. Френх, дис. Канд. Хим. Наук, СПбГУ, (1976).
 [3] Baldwin J. E. J. of Org. Chem., **28**, p. 3112–3116 (1963).

ЛЮМИНОФОР-СОДЕРЖАЩИЕ МОНОДИСПЕРСНЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ ЧАСТИЦЫ СО СТРУКТУРОЙ ЯДРО/ОБОЛОЧКА

Ингеройнен О. Г.

студентка, кафедра химии ВМС, 4 курс

к.х.н., Шевченко Н. Н.

Работа посвящена синтезу шитых люминофор-содержащих монодисперсных полимерных частиц со структурой ядро-оболочка и молекулярными отпечатками ароматических молекул (темплатов) в оболочке. Формирование на основе таких частиц трехмерно-упорядоченных структур, проявляющих фотонно-кристаллические свойства в видимом диапазоне спектра, а также возможность формирования такими частицами оптического отклика на молекулы, использованные в качестве темплатов, обуславливает их практическое применение для конструирования хемосенсоров.

С целью синтеза люминофор-содержащих частиц диаметром от 200 до 500 нм со структурой ядро-оболочка был исследован метод двустадийной гетерофазной сополимеризации. На первом этапе методом безэмульгаторной эмульсионной сополимеризации стирола (**Ст**) с метакриловой кислотой были получены ядра частиц в присутствии как гидрофобного (дивинилбензол — **ДВБ**), так и полярного (диметакрилат этиленгликоля — **ДМЭГ**) сшивающего агента. Исследовано влияние условий сополимеризации (концентрации и природы инициатора, сшивающего агента, соотношения сомономеров и температуры) на диаметр формируемых частиц и их среднеквадратичное отклонение. На втором этапе методом эмульсионной сополимеризации **Ст** или метилметакрилата с **ДВБ** или **ДМЭГ** формировали сильносшитую оболочку в присутствии темплата (бензол, толуол), а также люминофор-содержащего сомономера (метакрилоксиэтилтиокарбамоил Родамина Б — **РБ**, глицидиловый эфир Нильскоко красного — **ГНК**). Показано, что условия сополимеризации (природа и концентрация темплата, люминофор-содержащего сомономера, соразворителя-порогена) влияют на эффективность ковалентного связывания люминофора с полимерной матрицей оболочки. Методом БЭТ определена удельная поверхность частиц с молекулярными отпечатками ароматических молекул в оболочке. Показано, что удельная поверхность частиц с молекулярными отпечатками выше, чем у частиц сравнения того же размера с гладким непроницаемым поверхностным слоем в 1.5–2 раза.

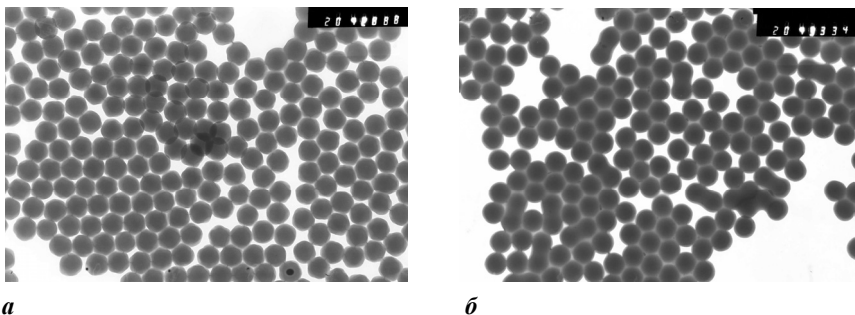


Рис. 1. Микрофотографии ядер частиц П(Ст-МАК-ДМЭГ) (а) и люминофор-содержащих частиц с молекулярными отпечатками бензола в оболочке (б)

Методом динамического светорассеяния с использованием анализатора Malvern Zetasizer Nano-ZS определен гидродинамический диаметр затравочных ядер и частиц с молекулярными отпечатками в оболочке. Полученные данные сопоставлены с результатами электронной микроскопии этих частиц (рис. 1). С использованием анализатора Malvern Zetasizer Nano-ZS также определены величина и знак ζ -потенциала частиц в водной среде (рис. 2). Показано, что в нейтральной и щелочной среде ζ -потенциал частиц типа ядро/оболочка несколько снижается вследствие экранирования поверхностных карбоксильных групп, однако его величина достаточна, чтобы обеспечить электростатическую стабилизацию частиц и формировать трехмерно-упорядоченные пленочные структуры на их основе.

Полученные люминофор-содержащие частицы использованы в качестве структурных элементов полимерных фотонных кристаллов, демонстрирующих интенсивную полосу люминесценции, которая перекрывается с фотонной запрещенной зоной кристалла при некоторых углах падения света.

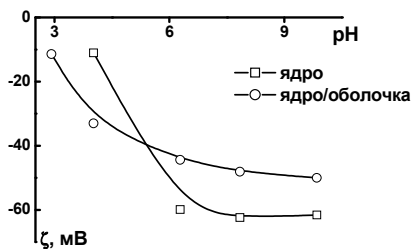


Рис. 2. Влияние pH дисперсионной среды на ζ -потенциал затравочных ядер частиц и частиц со структурой ядро/оболочка, концентрация фоновго электролита NaCl 10^{-3} моль/л

Работа выполнена в рамках гранта Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых — кандидатов наук (МК-6699.2010.3)

АЗОМЕТИН-ИЛИДЫ ИЗ ИМИНОВ АЦИЛСАЛИЦИЛОВОГО АЛЬДЕГИДА И ДИАЗОКАРБОНИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ И ИХ ПРЕВРАЩЕНИЯ

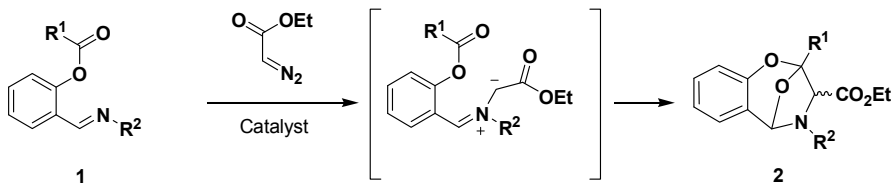
Кадина А. П.

магистрант, кафедра органической химия, 2 курс

д.х.н. *Хлебников А. Ф.*

Реакции внутримолекулярного 1,3-диполярного циклоприсоединения азометин-илидов лежат в основе эффективных методов получения различных азотистых гетероциклов. Широкий выбор методов генерации азометин-илидов, а также высокая регио- и стереоселективность циклоприсоединения обуславливают широкое применение этих реакций. Внутримолекулярный вариант позволяет осуществлять построение сложных полициклических структур, поэтому актуальной является задача разработки эффективного способа генерирования илидов и проведение внутримолекулярных реакций циклоприсоединения к различным диполярофилам.

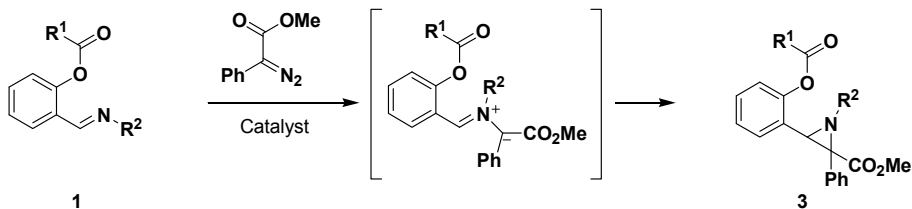
Наиболее изученное в настоящее время внутримолекулярное циклоприсоединение азометин-илидов из карбенов и металлокарбеноидов к кратным двойным и тройным углерод-углеродным связям позволяет получить соответственно замещенные пирролины и пирролы [1]. Циклоприсоединение к сложноэфирному карбонилу илидов из дифтор- и дихлоркарбенов уже было исследовано ранее и было показано, что циклоприсоединение протекает с образованием соответствующим образом замещенных эпоксибензоксазепинов [2,3]. Ранее нами было установлено, что циклоприсоединение илидов, генерированных из диазоуксусного эфира, протекает с образованием аналогичных продуктов — 2,5-эпокси-1,4-бензоксазепинов, содержащих этоксикарбонильный заместитель в 3-м положении.



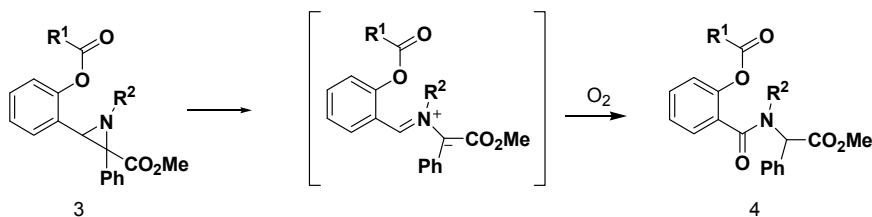
В качестве методов генерации карбеноидов выбрано каталитическое разложение α -диазокарбонильных соединений, сопровождающееся образованием металлокарбеноидов.

В докладе обсуждается оптимизация способа генерирования азометин-илидов из этилдиазоацетата и стереоселективность внутримолекулярного циклоприсоединения.

Помимо этого обсуждаются превращения азометин-илидов из метилфенилдиазоацетатов, приводящие к образованию азиридина.



Как было показано ранее [3], азометин-илиды, генерированные термоллизом азиридинов, полученных из иминов алкенилзамещенного салицилового альдегида, претерпевают внутримолекулярное циклоприсоединение к двойной связи. Нами было показано, что азиридины, полученные из иминов ацилзамещенного салицилового альдегида, при термоллизе образуют илид, который окисляется кислородом воздуха с образованием амида.



Л и т е р а т у р а

- [1] Хлебников А. Ф., Новиков М. С., Костиков Р. Р., Копф Ю. Ж. *Орг. Хим.*, 41, 1–8 (2005)
- [2] Mikhail S. Novikov, Igor V. Voznyi, Alexander F. Khlebnikov, Jürgen Kopf and Rafael R. Kostikov. *J. Chem. Soc., Perkin Trans, 1*, 1628–1630 (2002)
- [3] Возный И. В., Новиков М. С., Хлебников А. Ф., Костиков Р. Р. *Изв. АН*, 53, 1087–1091 (2004)
- [4] Хлебников А. Ф., Новиков М. С., Беспокоев А. А., Костиков Р. Р., Копф Ю., Старикова З. А., Антипин М. Ю. *Ж. Орг. Хим.*, 41, 939–949 (2005).

ПОЛИМЕР-НЕОРГАНИЧЕСКИЕ НАНОКОМПОЗИТЫ
НА ОСНОВЕ ПОЛИАМИДОИМИДА И ПОЛИЭДРАЛЬНЫХ
СИЛЕСКВИОКСАНОВ

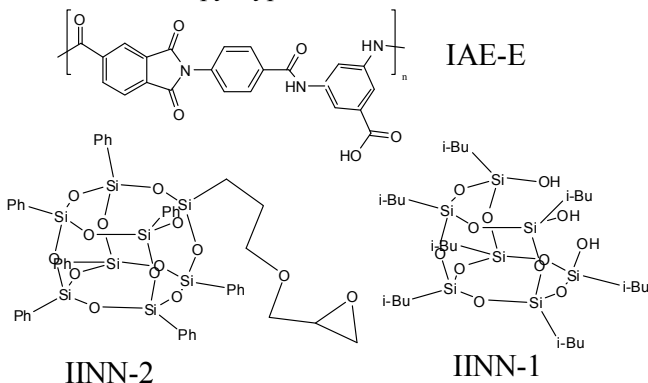
Керестень А. А.

студент, кафедра ВМС, 5 курс

д.х.н. *Светличный В. М.*

Полиамидоимиды (ПАИ) — термостойкие, растворимые полимеры, используемые в качестве электроизоляционных слоев в электротехнике и микроэлектронике. Однако высокая диэлектрическая проницаемость ПАИ ($\epsilon \approx 3,5-4,2$) приводит к появлению электрических помех в электронных устройствах из-за повышенной поляризуемости макромолекул. Одним из путей снижения диэлектрической проницаемости может быть получение полиамидоимидных наноккомпозитов при использовании наноразмерных полиэдральных олигомерных силесквioxанов (ПОСС), которые представляют собой кремний-органические молекулы трехмерной структуры типа клетки с общей формулой $(RSiO_{1,5})_n$. Введение наноразмерных частиц в полимерную матрицу, как правило, влияет на деформационно-прочностные свойства и термостойкость образующейся полимерной системы. Эти характеристики важны для оценки возможности использования получаемого материала в качестве электроизоляционных слоев в микроэлектронике.

Для оценки влияния введения ПОСС на диэлектрические, деформационно-прочностные свойства и термостойкость ПАИ в работе осуществлен синтез полиамидоимида (ПАИ-К) содержащего реакционноспособную карбоксильную группу, поликонденсацией дихлорангидрида дикарбоксифенилфталимида с 3,5-диаминобензойной кислотой и использованы две ПОСС структуры:



С использованием методов ЯМР-, ИК-спектроскопии и рентгеноструктурного анализа показана возможность получения нанокompозитных смесей на основе ПАИ-К и ПОСС-1 и нанокompозитов при ковалентном присоединении ПОСС-2 к полиамидоимиду ПАИ-К при введении ПОСС структур в количестве до 10 масс.%.

Полученные образцы нанокompозитов при введении 7 масс% ПОСС образуют прочные пленочные покрытия (прочность при разрыве, $\sigma_p = 160$ МПа; Модуль Юнга, $E = 5,8$ ГПа; удлинение при разрыве, $\epsilon_p = 14$ %). Показано, что зависимость диэлектрической проницаемости пленочных образцов ПАИ-К от масс.% вводимого ПОСС имеет сложный характер с минимумом при 5 масс% вводимого ПОСС. При этом достигается снижение диэлектрической проницаемости с 3,9 до 3,3.

3-13

СИНТЕЗ 1-ДЕЗАМИНО-8-ГЛУТАМИЛ-ВАЗОПРЕССИНА

Кузнецова А. С.

студент, кафедра ХПС, 4 курс

к.х.н. *Елисеев И. И.*

Вазопрессин является антидиуретическим гормоном млекопитающих животных. Вырабатываясь в нейрогипофизе, он увеличивает реабсорбцию воды почкой, таким образом повышая концентрацию мочи и уменьшая её объём. Ранее было показано, что вазопрессин, вазотоцин и ряд их аналогов обладают наряду с антидиуретическим действием способностью повышать экскрецию ионов натрия почкой крысы [1]. Представляло интерес синтезировать новый аналог вазопрессина с целью выяснения его воздействия на регуляцию воды и натрия в организме. В качестве модельного соединения был выбран 1-дезамино-8-глутамил-вазопрессин, так как замена аминокислот именно в 1-м и 8-м положениях приводит к существенному изменению биологической активности гормона [2,3].

Синтез 1-дезамино-8-глутамил-вазопрессина был проведен твердофазным методом на аминокислотной смоле по Fmoc/tBu-стратегии. Для SH-групп цистеина и меркаптопропионовой кислоты применялась ацетамидометильная (Acsm) защита. В качестве конденсирующего средства использовался диизопропилкарбодимид в присутствии оксидбензотриазола. Снятие со смолы с одновременным удалением защит-

ных групп трет.-бутильного типа проводили с помощью трифторуксусной кислоты в присутствии скевенджеров (вода, триизопропилсилан). Асп-защищенный пептид обрабатывали раствором йода в водной (80 %) уксусной кислоте и подвергали очистке с помощью обращенно-фазной жидкостной хроматографии. Чистота полученного продукта (95 %) проверялась аналитической высокоэффективной жидкостной хроматографией, структура подтверждалась масс-спектром.

Л и т е р а т у р а

[1] Наточин Ю. В., Канашкина Т. А., Шахматова Е. И., Беспалова Ж. Д., Мордвинцев Д. Ю., Поляк Я. Л., Экспер. и клинич. фармакология, **71 (2)**, 32–35, (2008).

[2] Кутина А. В., Елисеев И. И., Титов М. И., Наточин Ю. В., Докл. РАН, **422 (4)**, 564–567, (2008).

[3] Наточин Ю. В., Буравкова Л. Б., Шахматова Е. Н., Ларина И. М., Канашкина Т. А., Кротов В. П., Азьмуско А. А., Овчинников М. В., Григорьев А. И., Докл. РАН, **406 (3)**, 407–410, (2006).

3-14

АРОМАТИЧЕСКИЕ ПОЛИАМИДОИМИДЫ ДЛЯ ПЕРВАПОРАЦИОННОГО РАЗДЕЛЕНИЯ СМЕСЕЙ ОРГАНИЧЕСКИХ ЖИДКОСТЕЙ

Кутищев А. А.

студент, кафедра ВМС, 4 курс

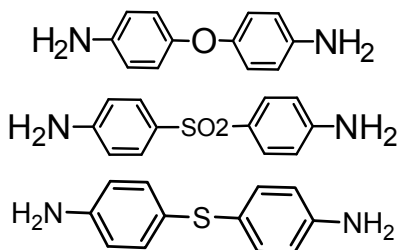
к.х.н. *Кононова С. В.*, проф., д.х.н. *Кудрявцев В. В.*

Разделение смесей органических жидкостей является одной из проблем современной химической промышленности. При этом особый интерес представляет разделение смесей жидкостей, имеющих близкие температуры кипения или образующих азеотропы. Поставленную задачу можно решить с помощью классических методов разделения, таких как азеотропная дистилляция, экстракционная дистилляция, ректификация, кристаллизация и др. В случае компонентов разделяемой смеси с близкими значениями летучести использование классических методов сопряжено с дополнительными затратами, и как следствие — с высокой себестоимостью процесса, сложностью и трудоемкостью его проведения.

Мембранные методы разделения позволяют решать поставленные задачи, в том числе и по разделению азеотропных смесей. Эти процессы — быстрые, экономичные, мало энергоемкие, а также экологически чистые. Одним из наиболее перспективных мембранных методов является первапорация. Механизм разделения в первапорации не лимитирован летучестью компонентов, а в основном зависит от различия в диффузионных и сорбционных характеристиках материалов разделительных слоев. Таким образом, правильный выбор полимера мембраны позволяет добиваться эффективности разделения.

Полиамидоимиды уже зарекомендовали себя как перспективные материалы для первапорационных мембран, в частности, для разделения метанол-содержащих смесей органических жидкостей. Показано, что разделение может достигаться как за счет диффузионной составляющей селективности, так и преимущественно сорбционному механизму. В связи с этим, в структуру полимера следует вводить объемные и/или адсорбционно активные группы атомов, чтобы регулировать как проницаемость, так и разделительные свойства мембран на их основе. По нашим представлениям, введение в макромолекулы ПАИ бифенилсульфидных фрагментов должно обусловить высокую сорбционную составляющую разделения, а бифенилсульфоновых — диффузионную составляющую. Результаты настоящей работы подтверждают высказанное предположение.

В ходе данной работы были проведены первапорационные исследования сплошных непористых пленок на основе полиамидоимидов (ПАИ). В качестве материала для приготовления мембран использовали полиамидоимиды заданной молекулярной массы, полученные в результате синтеза исходя из дихлорангидрида дикарбоксифенилфлаимида и следующих диаминов:



Строение синтезированных полиамидоимидов подтверждено методом ИК-спектроскопии. По данным вискозиметрических измерений, полиамидоимиды имели близкие молекулярные массы.

Методом рентгенографического анализа показана мезоморфная структура самонесущих пленок, причем степень кристалличности возрастала в ряду полимеров, содержащих фрагменты мостикового бифенила: бифенилоксид < бифенилсульфон < бифенилсульфид. В этом ряду изменяются и транспортные свойства непористых мембран по циклогексану, метанолу и их смесям. При переходе от полимера, содержащего фрагмент бифенилоксида, к полимеру, содержащему фрагмент бифенилсульфида, существенно снижается проницаемость по циклогексану. Так, в условиях процесса перапорации при 40 °С потоки циклогексана через указанные мембраны толщиной 18–20 мкм составляют 0,0025 и 0,0009 кг/м²час, соответственно, то есть различаются по величине ~ на 1,5 порядка. При этом имеет место высокая проницаемость мембран по метанолу: поток через мембрану на основе ПАИ, содержащего фрагмент бифенилсульфида, смеси метанол/циклогексан (10/90) равен 0,0378 кг/м²час. Наблюдаемый эффект обусловлен возросшей сорбционной составляющей разделения. Данный полимер может быть рекомендован для использования в процессах очистки и при хранении алициклических углеводородов.

3-15

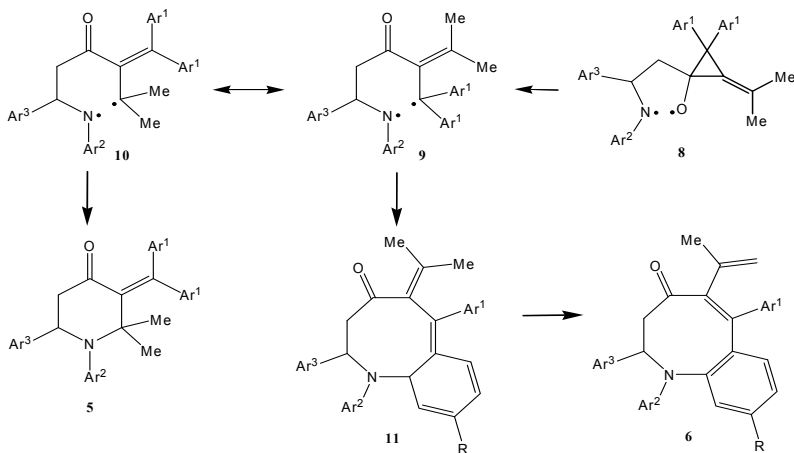
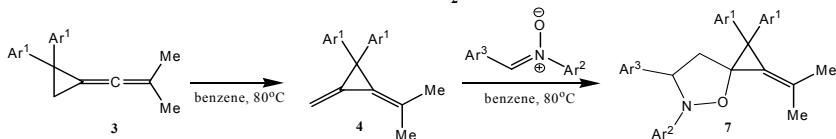
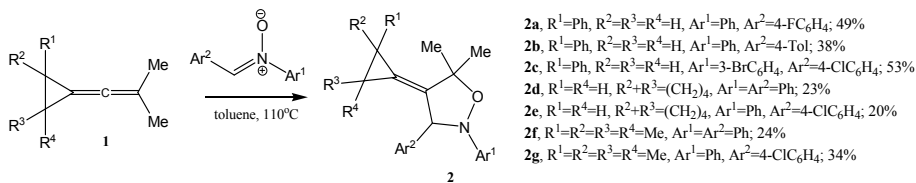
О РЕАКЦИИ НИТРОНОВ С ЗАМЕЩЕННЫМИ ВИНИЛИДЕНЦИКЛОПРОПАНАМИ И ДИМЕТИЛЕНЦИКЛОПРОПАНАМИ

Ларина А. Г.

аспирант, кафедра органической химии

к.х.н., н.с. *Степакон А. В.*

В работе было исследовано 1,3-диполярное циклоприсоединение *N*-арил-*C*-арилнитронов с различными винилиденциклопропанами. В случае винилиденциклопропана 1 был получен продукт диполярного циклоприсоединения по C₄-C₅ π-связи с различными выходами. Также было изучено взаимодействие диметиленциклопропанов с различными нитронами.



5a, Ar¹=Ar²=Ar³=Ph; 13%
5b, Ar¹=Ar²=Ph; Ar³=4-ClC₆H₄; 17%
5c, Ar¹=4-Tol, Ar²=Ar³=Ph; 16%
5d, Ar¹=4-Tol, Ar²=Ph, Ar³=4-ClC₆H₄; 19%

6a, R=H, Ar¹=Ar²=Ar³=Ph; 18%
6b, R=H, Ar¹=Ar²=Ph; Ar³=4-ClC₆H₄; 27%
6c, R=Me, Ar¹=4-Tol, Ar²=Ar³=Ph; 13%
6d, R=Me, Ar¹=4-Tol, Ar²=Ph, Ar³=4-ClC₆H₄; 17%

СИНТЕЗ ВОДОРАСТВОРИМЫХ ПРОИЗВОДНЫХ β -ЦИКЛОДЕКСТРИНА

Мойсеюк И. В.

студент, кафедра химии ВМС, 5 курс

к.х.н. *Назарова О. В.*; *Левит М. Л.*

Актуальной задачей является разработка методов регулирования уровня холестерина в биологических жидкостях и удаления избыточного холестерина [1].

Целью работы является разработка методов получения не описанных в литературе водорастворимых полимерных производных β -циклодекстрина (ЦД), способного образовывать с холестерином комплексы включения.

Проведен синтез производных ЦД на основе наиболее изученных полимеров-носителей биологически активных веществ — сополимеров N-винилпирролидона (ВП), а также на основе новых перспективных полимеров-носителей — сополимеров N-метакрилоиламиноглюкозы (МАГ) и N-винилметилацетамида (ВМАА).

На первом этапе получали карбоксилсодержащие полимеры методом радикальной сополимеризации указанных мономеров с акриловой, кротоновой или 4-пентеновой кислотой. Синтезированные сополимеры различаются как распределением звеньев кислоты по цепи макромолекулы, так и удаленностью функциональных групп от основной полимерной цепи. Реакцией карбоксильных групп полученных полимеров с п-нитрофенолом в присутствии конденсирующего агента N,N'-дициклогексилкарбодиимида (КДИ) в состав сополимеров были введены активированные п-нитрофенильные группы.

Полимерные производные ЦД получали взаимодействием карбоксилсодержащих сополимеров с ЦД в присутствии КДИ с образованием полимерных производных со сложноэфирной связью ЦД-полимер.

Реакцией полимеров, содержащих активированные сложноэфирные группы, с 6-монодеокси-6-моноамино- β -циклодекстрином (амино-ЦД) синтезированы полимерные производные с амидной связью. Реакция протекала при комнатной температуре. Взаимодействие ЦД с полимерными активированными эфирами проводили при 90 °С. В этих условиях также получены производные (сложноэфирная связь ЦД-полимер).

ЦД-содержащие полимеры на основе ВП с содержанием остатков ЦД свыше 3 моль %, в отличие от полимеров с меньшим содержанием ЦД, были нерастворимы в воде. При этом полимер на основе ВМАА, содержащий 7 моль %, был легко растворим в воде.

С целью исследования методом поляризованной люминесценции взаимодействия синтезированных ЦД-содержащих полимеров с синтетическими холестеринсодержащими полимерами, моделирующими нативный связанный с белками холестерин, в состав полимерных производных ЦД были введены люминесцентные метки. Введение осуществлялось взаимодействием полимеров, содержащих активированные сложноэфирные группы с 9-антриметиламином.

Л и т е р а т у р а

[1] Eckel R. H., Grundy S. M., Zimmet P. Z. Lancet. V. 365. № 9468. P. 1415–1428 (2005).

3-18

СИНТЕЗ ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОСТИ ЭКСЕНАТИДА С ЗАМЕНОЙ МЕТИОНИНА В 14 ПОЛОЖЕНИИ НА НОРЛЕЙЦИН

Нурутдинов А. З.
кафедра ХПС

Титов М. И., Никольская С. К.

Эксенатид (синтетический экзендин-4 — 39 аминокислотный пептид) является препаратом для лечения сахарного диабета второго типа. Этот пептид был впервые выделен из слюнных желёз ящерицы *Heloderma suspectum* (чудовище Хилы). Эксенатид регулирует уровень сахара в крови в ответ на потребление пищевых продуктов [1, 2].

Конвергентным твёрдофазным методом был получен фрагмент 1-34 последовательности эксенатида с заменой метионина в 14 положении на норлейцин. Пептидная цепь была разбита на фрагменты, которые синтезировали твёрдофазным методом с использованием Fmoc-*tBu*-стратегии на 2-хлортритилхлоридной смоле. Конденсацию полученных фрагментов проводили на том же полимерном носителе. Фрагмент 35-39 был получен как твёрдофазным, так и классическими методами синтеза в растворе. Финальная конденсация фрагментов 1-34 и 35-39 была проведена в растворе.

После полного деблокирования и очистки обращённофазной ВЭЖХ был получен целевой пептид. Пик молекулярного иона в масс-спектре MALDI-TOF соответствовал расчётному.

Были проведены биологические испытания полученного пептида на гипогликемическую активность.

Л и т е р а т у р а

[1] Nielsen L. L., Young A. A., Parkes D. G., *Regulatory Peptides* **117**, 77–88 (2004).

[2] Doyle M. E., Theodorakis M. J., Holloway H. W., Bernier M., Greig N. H., Egan J. M., *Regulatory Peptides* **114**, 153–158 (2003).

3-19

ПЕРЕГРУППРОВКА α -АМИНОКАРБОНИЛ-О-ВИНИЛАЦЕТАМИДОКСИМОВ

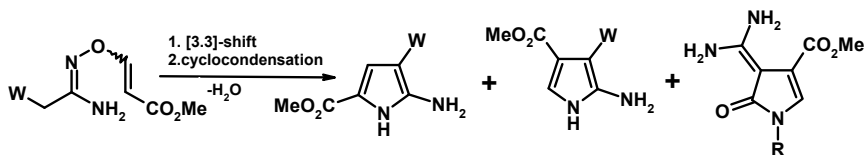
Пивнева Е. Е.

студент, кафедра органической химии, 4 курс

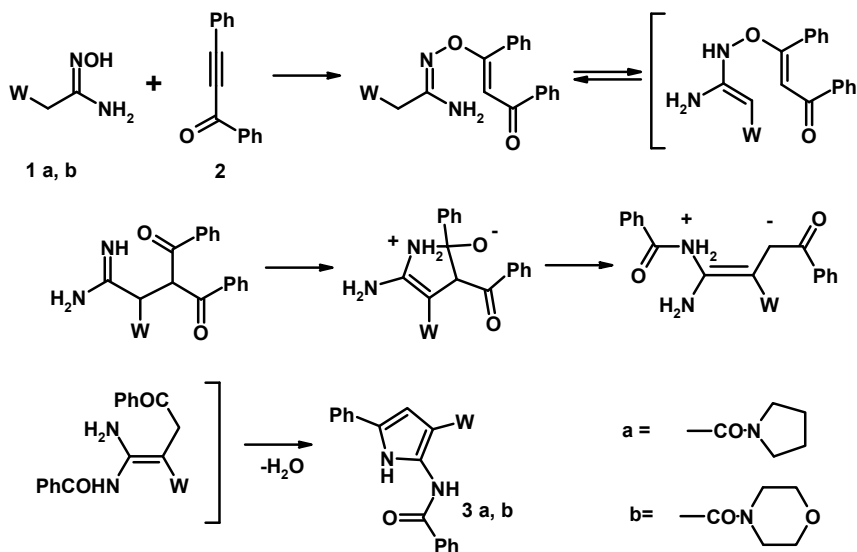
к.х.н. Галенко А. В.

Аддукты α -аминокарбонилацетамидоксимов с 1,3-дифенилпропином перегруппировываются с образованием амидов 2-бензоиламино-5-фенилпиррол-3-карбоновых кислот.

Недавно в нашей лаборатории было показано, что О-винилацетамидоксимы, содержащие электроноакцепторные заместители в α -положении, превращаются путем перегруппировки Коупа и последующей циклизации в различные типы пирролов[1]:

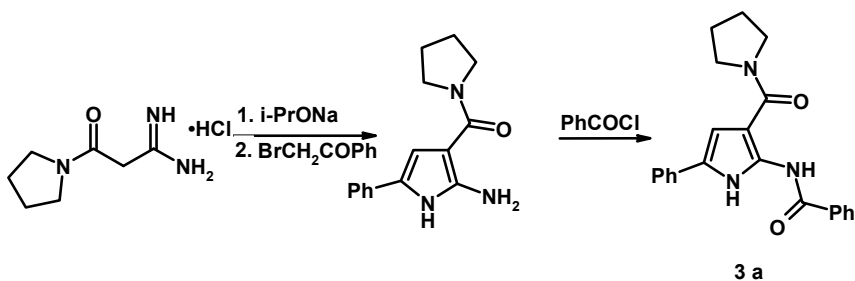


Мы исследовали поведение аддуктов амидоксимов **1 a, b** и 1,3-дифенилпропинона **2**. В результате нами были получены пирролы **3 a, b**. Предположительно, эти продукты могут получаться следующим путем:



Оказалось, что в этом случае реакция сопровождается расщеплением связи C-C в ацетиленовом фрагменте.

Структура продуктов доказана методом спектроскопии ЯМР H^1 , C^{13} (вывод о положении фенильного заместителя сделан на основании величины КССВ J^1_{C-H}) и окончательно подтверждена встречным синтезом:



Л и т е р а т у р а

А. В. Галенко, С. И. Селиванов, П. С. Лобанов, А. А. Потехин, *Хим. Гетероцикл. Соед.*, № 9, 1328, (2007).

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЕЙ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПРОСТРАНСТВЕННО-ЗАТРУДНЕННЫМИ ФЕНОЛАМИ

Ракитина О. В.

магистрант, кафедра химии ВМС, 1 курс

к.х.н., доц. *Домнина Н. С.*, инж. *Сергеева О. Ю.*

Полиэтиленгликоли (ПЭГ) находят разнообразное применение в медицине, косметологии, пищевой промышленности благодаря своим уникальным физико-химическим свойствам, обусловленным структурой макромолекулярной цепи, позволяющей этим полимерам растворяться как в водных, так и в органических средах. Наличие концевых гидроксильных групп в полиэтиленгликолях позволяет проводить различные модификации и вводить новую функцию в полимер. Одним из примеров такого подхода является создание полиэтиленгликолей с антиоксидантной активностью.

Путем модификации полиэтиленгликолей с молекулярной массой (ММ) 1100, 3400, 3900, 6800, 21600 производным антиоксиданта (АО) из класса пространственно-затрудненных фенолов — хлорангидридом β-[4-гидрокси-3,5-ди(трет-бутил)фенил]пропионовой кислоты (КФ) получены функционализированные по концам полимеры (ПЭГ-КФ):

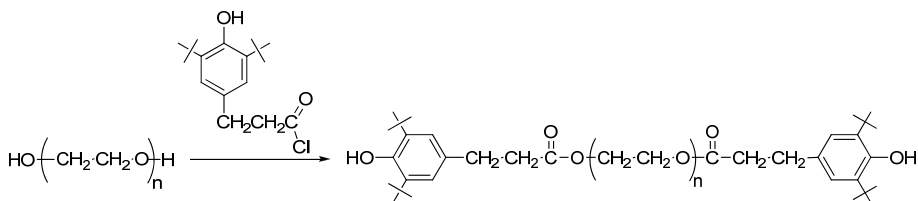


Схема синтеза ПЭГ-КФ

В результате такой модификации получены амфифильные полимеры, содержащие гидрофильные (цепи ПЭГ) и гидрофобные (молекулы АО) фрагменты в одной структуре. Соотношение вкладов этих частей определяет гидрофильно-липофильный баланс системы. Так, при увеличении ММ полимера происходит смещение гидрофильно-липофильного баланса в сторону увеличения гидрофильности.

Наличие в полимерной цепи ПЭГ антиоксидантных фрагментов, с одной стороны, придает полимерам свойства высокоэффективных антиоксидантов, а с другой стороны, может полностью изменить поведе-

ние макромолекул в воде вследствие гидрофобной модификации полиэтиленгликоля.

Гидродинамические свойства исходных и модифицированных ПЭГ изучены методами вискозиметрии и динамического рассеяния света в воде.

Установлено, что для молекул ПЭГ с концевыми фрагментами АО наблюдается формирование агрегатов мицеллярной формы, которые отсутствуют в растворе исходного полимера. Среднее число молекул, входящих в состав такого агрегата, равно 83. Наличие гидрофобных концевых групп в ПЭГ-КФ приводит к резкому понижению нижней критической температуры смешения раствора этого полимера по сравнению с исходным ПЭГ.

Величина антирадикальной активности (АРА), оцененная путем расчета константы скорости взаимодействия ПЭГ-КФ со свободным радикалом 2,2'-дифенил-1-пикрилгидразилом, оказалась равной 11–15 л/моль·с, что в 5–6 раз выше, чем этот показатель для низкомолекулярного антиоксиданта КФ.

Биологические свойства изучены на примере полимера ПЭГ-КФ с $M_n = 21600$, поскольку исходный полимер является основой плазмозаменителя «Полиоксидин».

На модели гипотонического гемолиза эритроцитов крови лабораторных животных дана оценка эффективности этого полимера в качестве стабилизаторов клеток крови. Установлено, что образец обладает мембраностабилизирующими свойствами. Изучение гемореологической активности на модели гипервязкости крови *in vitro* показало, что ПЭГ-КФ в концентрации 10^{-6} г на мл крови статистически значимо (на 6–10 %) снижает вязкость крови во всем исследованном диапазоне скоростей сдвига и препятствует развитию эритроцитарной гиперагрегации.

Таким образом, данный продукт может быть использован в качестве основы для гемодинамических плазмозаменителей, а также для защиты клеток крови в условиях стресса.

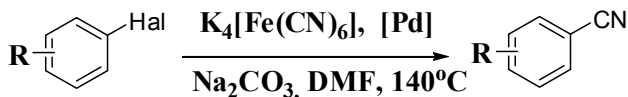
ПАЛЛАДИЙКАТАЛИЗИРУЕМОЕ ЦИАНИРОВАНИЕ АРИЛГАЛОГЕНИДОВ ГЕКСАЦИАНОФЕРАТОМ (II) КАЛИЯ

Савичева Е. А.

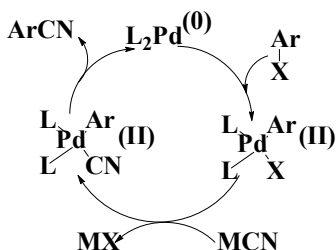
студент, кафедра ФОХ, 3 курс

к.х.н., доц. *Боярский В. П.*

Арилцианиды представляют собой важнейший класс органических соединений, которые находят применение в фармакологии, агрохимической промышленности, используются в качестве красителей, а также являются ценными интермедиатами в органическом синтезе и могут быть легко превращены в различные функционально-замещенные арены. Среди большого количества методов синтеза органических цианидов имеет место палладийкатализируемое цианирование, где в качестве источника цианогруппы используется дешевый, нетоксичный гексацианоферрат (II) калия [1]:



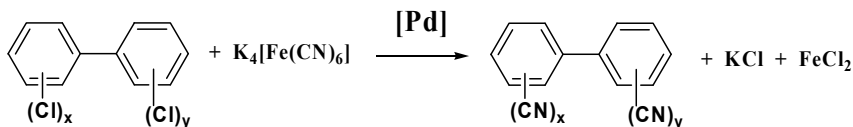
Реакционная способность арилгалогенидов при этом уменьшается в ряду $\text{I} > \text{Br} > \text{Cl}$. Причина заключается в механизме каталитического процесса, в котором ключевой стадией является окислительное присоединение палладиевого комплекса по связи углерод–галоген арилгалогенида [1b]:



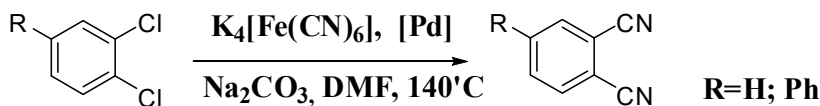
В то же время наибольший практический интерес представляет цианирование именно хлорзамещенных аренов, что связано с их сравнительной коммерческой доступностью. Особое внимание следует уделить возможности цианирования *o*-дихлорзамещенных аренов с получением *o*-арилдинитрилов, которые служат сырьем для уникального класса органических соединений — фталоцианинов. К сожалению,

данные по цианированию арилполигалогенидов в литературе отсутствуют.

Еще более актуальной проблему вовлечения в реакцию цианирования полихлораренов делает проблема утилизации полихлорбифенилов. При условии успешного протекания реакции по нескольким атомам хлора появляется уникальная возможность превращения этих стойких органических загрязнителей в смесь нитрилов бифенилполикарбоновых кислот (потенциальное сырье для получения красителей, в частности, цианиновых):



В связи с этим нами было исследовано цианирование о-дихлорбензола и 3,4-дихлорбифенила. В обоих случаях успешно были получены продукты цианирования соответствующих арилдихлоридов. При этом даже на начальном этапе реакции (при проведении цианирования до конверсии менее 50 %) основным продуктом являлся динитрил, т.е. реакция протекает по двум атомам хлора:



Этот интересный факт связан, вероятно, со способностью промежуточно образующегося хлорарилнитрила выступать в качестве лиганда. Известно, что арилнитрилы способны координироваться палладием [2]. Поэтому промежуточный продукт после протекания реакции по первому атому хлора не покидает координационную сферу комплекса, а подвергается дальнейшему превращению в арилдинитрил. Это открывает широкие перспективы для практического применения реакции в синтезе широкого круга современных материалов.

Л и т е р а т у р а

- [1] а) T. Schareina, A. Zapf, M. Beller. *Chem. Commun.* **2004**. P. 1388–1389;
 б) M. Sundermeier, A. Zapf, S. Mutyala, W. Baumann, J. Sans, St. Weiss, M. Beller. *Chem. Eur. J.* **2003**, 9(8). P. 1828–1836.
 [2] V. Yu. Kukushkin, A. J. L. Pombeiro. *Chem. Rev.* **2002**, 102(5). P. 1771–1802.

КВАНТОВОХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПАГОДАНА

Соловьева А. Г.

студент, кафедра квантовой химии, 5 курс

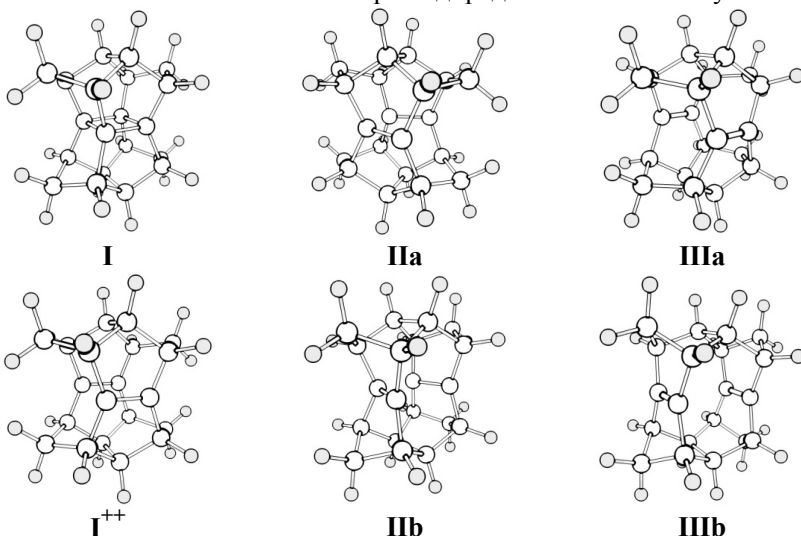
к.х.н. Семенов С. Г.

Пагодан (I) — предельный одиннадцатичленический углеводород, изомерный додекаэдру. Представляет собой твердое вещество, плавящееся без разложения и стабильное до 600 °С в газовой фазе [1].

В настоящей работе квантовохимическим методом PBE0/6-31G** вычислены параметры равновесной структуры, колебательные спектры и относительные энергии молекулы пагодана, двух соответствующих диенов и дирадикалов, а также дикатиона, получающегося при отрыве пары электронов.

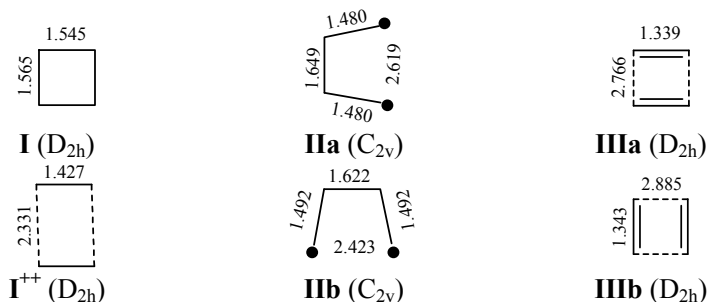
Равновесные длины связей в молекуле пагодана сопоставлены с рентгенографическими длинами связей в монокристалле [2] и с длинами связей, рассчитанными методом B3LYP/6-31G** [3]. Колебательный спектр свидетельствует о достаточно высокой жесткости исследованных молекул.

Вычисленные энергии дирадикалов IIa и IIb (49 и 81 ккал/моль) объясняют высокую термическую стабильность пагодана. Энергии диенов IIIa и IIIb (13 и 56 ккал/моль) указывают на термодинамическую предпочтительность изомера IIIa. Образованию другого изомера препятствуют высокие относительные энергии дирадикала IIb и молекулы IIIb.



Для дикатиона Γ^{++} получена высокосимметричная равновесная конфигурация (D_{2h}) с расщепленным четыреххатомным циклом.

Четыреххатомные циклы характеризуются следующими равновесными межъядерными расстояниями (Å):



Л и т е р а т у р а

- [1] Liu F.-L., Wang S.-J., Peng L. et al., *J. Mol. Struct. (Theochem)*, **759**, 79–85 (2006).
 [2] Prakash G. K. S., Herges L., Krishnamurthy V. V., et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 1764–7772 (1988).
 [3] Allis D. G., Prinzbach H., Hudson B. S., *Chem. Phys. Lett.*, **386**, 356–363 (2004).

3-23

УСОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ СХЕМЫ СИНТЕЗА АНАЛОГОВ СТЕРЕОИДНЫХ ЭСТРОГЕНОВ, СОДЕРЖАЩИХ ФТОР В ПОЛОЖЕНИИ 2

Фидаров А. Ф.

студент, кафедра ХПС, 4 курс

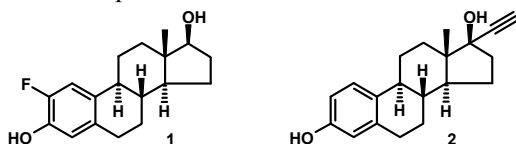
к.х.н. Морозкина С. Н.

Причиной настороженного отношения к использованию эстрогенов в клинической практике является их канцерогенность при длительном использовании (более 5 лет) [1].

Существует два основных типа канцерогенеза, вызываемых эстрогенами — промоторный и генотоксический. 2-Фторэстрадиол (**1**) обладает сильной эстрогенной активностью, при этом канцерогенные свойства у него отсутствуют [2]. Этот факт говорит о том, что канцерогенность эстрогенов обусловлена способностью их метаболитов повреждать ДНК. Особенно опасны катехолэстрогены, образующиеся из при-

родных гормонов или средств для заместительной гормональной терапии (ЗГТ) и способные превращаться в организме в соответствующие о-хиноны. Последние и повреждают ДНК, вызывая необратимую «депуринизацию» ДНК [3].

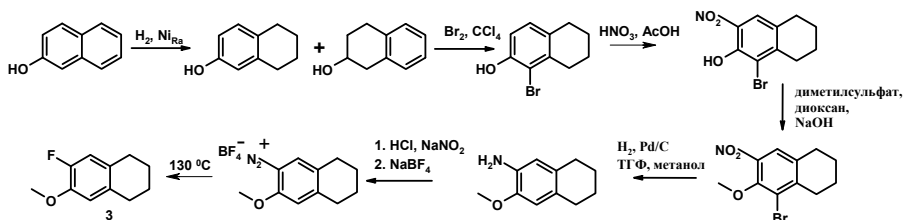
17а –Этинилэстрадиол (2) имеет высокую гормональную активность и низкую канцерогенность и в настоящее время широко используется в клинике в отличие от 2-фторэстрадиола, который обладает лучшими биологическими свойствами: гиполипидимическая активность, положительное влияние на обмен кальция в кости наряду с полным отсутствием канцерогенности.



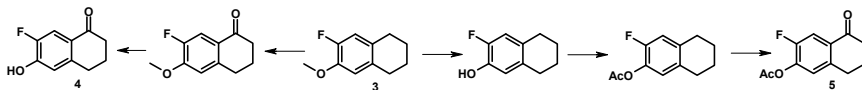
8α-Аналоги эстрадиола обладают относительно высоким сродством к рецепторам эстрогенов и поэтому могут представлять потенциальный интерес для создания на их основе препаратов с улучшенными биологическими свойствами. Поскольку такие стероиды могут обладать гипохолестеринемическим и остеопротекторным действием, можно надеяться на получение на их основе соединений, перспективных для ЗГТ. Причиной не использования в клинике 2-фтор эстрадиола является немасштабируемость и дороговизна его синтеза.

Ранее на кафедре ХПС были разработаны схемы синтеза 8α-аналогов стероидных эстрогенов, содержащих фтор в положении 2 [4]. Было показано, что они проявляют хорошее остеопротекторное действие при пониженном утеротропном, кроме того, они снижают холестерин в сыворотке крови, что важно при лечении ряда заболеваний. Однако снятие метильной группы в положении 3 либо приводит к крайне низким выходам целевых продуктов, либо невозможно.

Цель данной работы усовершенствовать схему синтеза аналогов стероидных эстрогенов, содержащих фтор в положении 2, а именно, разработать схему синтеза, исключая стадию снятия защиты в положении 3. Ключевое соединение 3 синтезировали ранее предложенным методом [4].



В данной работе мы исследовали два альтернативных метода получения тетралина **4**.



Л и т е р а т у р а

- [1] Key T., Appleby P., Barnes I., Reeves G.. *J. Natl. Cancer Inst.*, **94**, 606–616 (2002).
 [2] Liehr J. G.. *Mol. Pharm.*, **23**, 278–281 (1982).
 [3] Loeb L. A., Preston B.D. *Ann. Rev. Genet.*, **20**, 201–203 (1986).
 [4] Белов В. Н. и др. *ЖОрХ*, **33(3)**, 315–323 (2007).

3-24

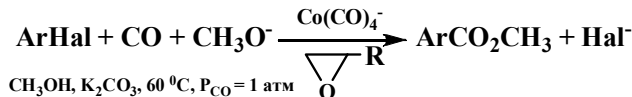
ОСОБЕННОСТЬ СТЕРИЧЕСКОГО ВЛИЯНИЯ ЗАМЕСТИТЕЛЯ В РЕАКЦИИ КАРБОНИЛИРОВАНИЯ ЗАМЕ- ЩЕННЫХ ДИХЛОРБЕНЗОЛОВ

Хайбулова Т. Ш.

магистрант, кафедра ФОХ, 2 курс

к.х.н. *Боярский В. П.*

Карбонилирование арил- и гетарилгалогенидов с использованием в качестве катализатора комплексов кобальта предоставляет уникальную возможность детально изучить механизм ароматического анион-радикального нуклеофильного замещения:

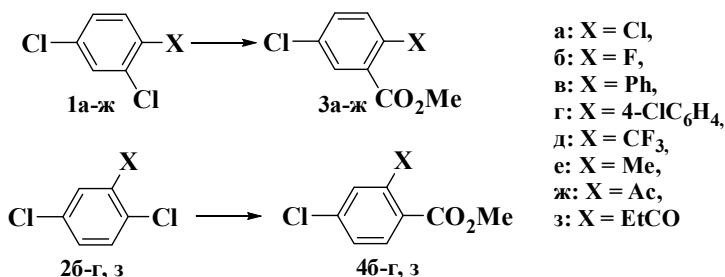


Показано, что активация арилгалогенида кобальтовым комплексом протекает по механизму $S_{RN}1$ и является ключевой стадией процесса [1, 2].

Достоинства данной реакции в качестве исследовательской модели заключаются в необратимости процесса карбонилирования, простоте регулирования глубины протекания реакции и сравнительной легкости выделения и интерпретации структуры получающихся продуктов реакции. Кроме того, немногочисленные анион-радикальные реакции арил-

хлоридов представляют собой фотохимические процессы, протекающие через образование возбужденного состояния арилгалогенида и не дающие информации о его реакционной способности в основном состоянии. В то же время кобальткатализируемое карбонилирование замещенных дихлорбензолов позволяет надеяться на возможность применения этой реакции для изучения закономерностей анион-радикальных процессов в арилхлоридах.

Нами была исследована хемо- и региоселективность первой стадии реакции карбонилирования различных замещенных дихлорбензолов **1,2**. Примечательным является тот факт, что во всех исследованных субстратах **1** и **2** карбонилированию подвергается, прежде всего, атом хлора в положении **2**:



Это говорит об ускорении реакции карбонилирования *орто*-заместителем по сравнению с заместителем, находящимся в *пара*-положении. Если для субстратов **1а**, **1б**, **1д** и **1ж** (и, в меньшей степени, **1в** и **1г**) это можно объяснить отрицательным индуктивным эффектом заместителей, который сильнее проявляется в *орто*-положении, чем в *пара*-положении, то в случае 2,4-дихлортолуола **1е** это объяснение непригодно. Метильная группа является индуктивным донором, причем этот эффект сильнее проявляется, когда эта группа находится в *орто*-положении к реакционному центру. Наблюдаемая относительная реакционная способность связана, следовательно, со стерическим влиянием заместителя. Причем природа этого влияния такова, что соседство заместителя и реакционного центра не замедляет реакцию, как в большинстве процессов замещения в ароматическом ряду, а ускоряет ее. Причиной этого влияния является различие в прочности связи C–Cl.

Л и т е р а т у р а

[1] В. П. Боярский, С. М. Полякова, Е. В. Ларионов, Т. Е. Жеско, И. А. Боярская. *Ж. общ. химии*. **2007**. 77(5). 819–827.

[2] Vadim P. Boyarskiy, Marina S. Fonari, Tatiana S. Khaybulova, Maria Gdaniec, Yurii A. Simonov. *J. of Fluorine Chem.* **2010**. 131(1). 81–85.

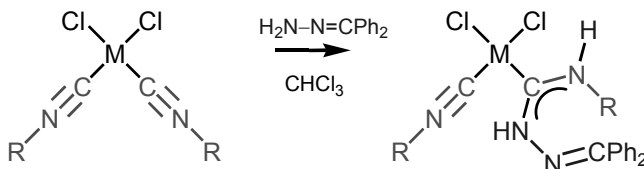
НОВОЕ МЕТАЛЛОПРОМОТИРУЕМОЕ СОЧЕТАНИЕ
ИЗОНИТРИЛОВ И БЕНЗОФЕНОНГИДРАЗОНА,
ПРИВОДЯЩЕЕ К ОБРАЗОВАНИЮ ДИАМИНОКАРБЕНОВЫХ
КОМПЛЕКСОВ

Цховребов А. Г.

студент, кафедра ФОХ, 5 курс

член-корр. РАН, проф. Кукушкин В. Ю.

Металлопромотируемое нуклеофильное присоединение к изонитрилам является привлекательным способом получения ациклических металлокарбенов. Большинство известных таких соединений получены за счет присоединения sp^3 -N (NH_3 , первичные или вторичные амины) или sp^2 -N (имины) нуклеофилов к тройной CN связи изонитрилов. В рамках проекта, посвященного присоединению к координированным изонитрилам, было исследовано сочетание изонитрилов и бензофенонгидразона $\text{H}_2\text{N}-\text{N}=\text{CPh}_2$ — нуклеофила, содержащего NH_2 группу с промежуточной sp^3 -N/ sp^2 -N гибридизацией донорного центра (**Схема**).



M = Pd, R = Cy **1**, Bu^t **2**, Me₂C₆H₃ **3**, MeOC₆H₄ **4**

M = Pd, R = Cy **9**, Bu^t **10**, Me₂C₆H₃ **11**, MeOC₆H₄ **12**

M = Pt, R = Cy **5**, Me₂C₆H₃ **7**, MeOC₆H₄ **8**

M = Pt, R = Cy **13**, Me₂C₆H₃ **14**, MeOC₆H₄ **15**

Схема. Взаимодействие между *cis*-[MCl₂(C≡NR)₂] (**1–5** и **7, 8**) и H₂N–N=CPh₂, приводящее к образованию диаминокарбеновых комплексов *cis*-[MCl₂{C(N(H)N=CPh₂)=N(H)R}(C≡NR)] (**9–15**).

Комплексы **9–15** устойчивы к действию воздуха и влаги в интервале температур 20–80 °C и были охарактеризованы элементарным анализом, ЭСМС высокого разрешения, 1D (¹H, ¹³C{¹H}) и 2D (¹H, ¹H-COSY, ¹H, ¹³C-¹HMQC/¹H, ¹³C-¹H-SQC, ¹H, ¹³C-¹H-MBC) ЯМР спектроскопией.

Были исследованы каталитические свойства комплексов **9–15** в реакции Сузуки (EtOH, K₂CO₃, 80 °C). Было обнаружено, что что диаминокарбеновые комплексы палладия **9–12** обладают крайне высокой каталитической активностью (выходы до 97 %, TON до 1.4×10⁶).

Данная работа была поддержана РФФИ (грант 09-03-00065)

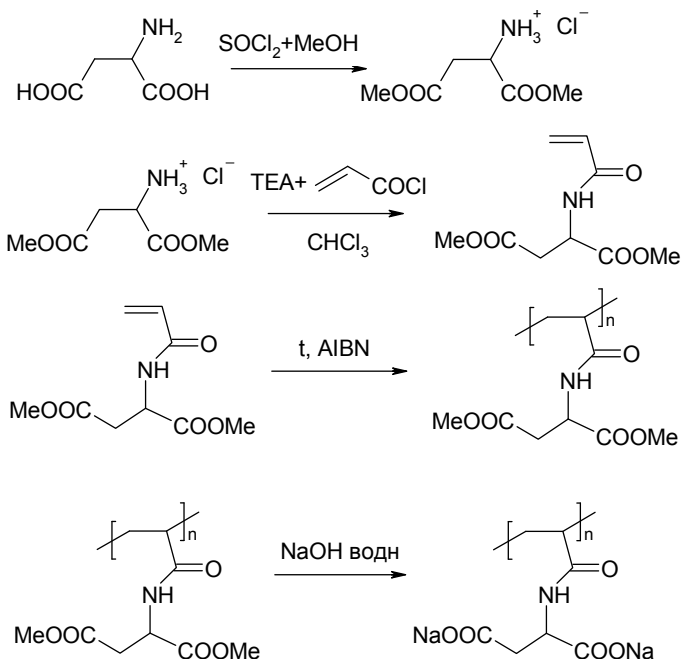
СИНТЕЗ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТОВ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ ИНТЕРПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНЫХ КОМПЛЕКСОВ В ВОДНОМ РАСТВОРЕ

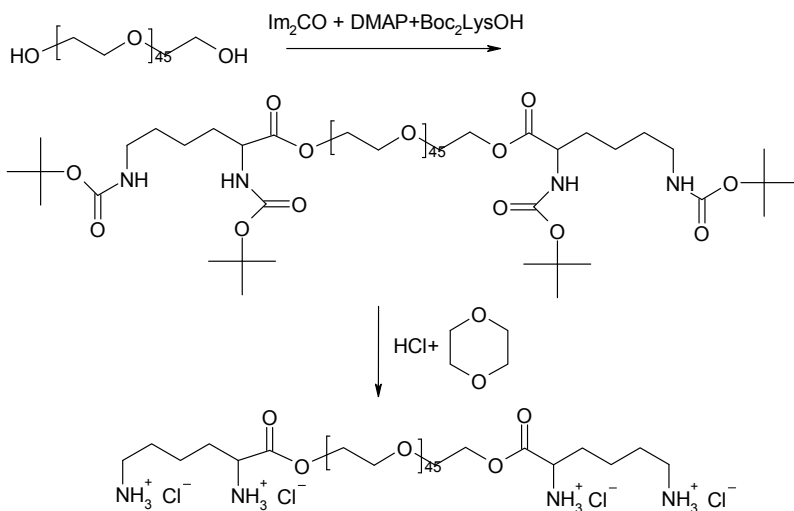
Цырульников С. А.

студент, кафедра химии ВМС, 3 курс

к.х.н. *Гирбасова Н. В.*

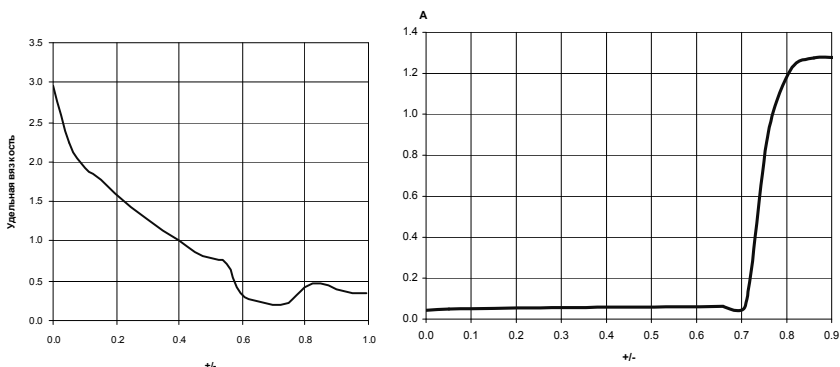
В рамках проекта, поддерживаемого РФФИ, нами проводилось исследование образования интерполиэлектродитных комплексов (ИПЭК) на основе полиэтиленгликоля. Движущей силой образования комплексов в нашем случае является взаимодействие терминальных ионогенных групп дендронов, связанных с молекулами полимеров. В нашей работе мы используем дендроны на основе трифункциональных природных аминокислот. На первом этапе исследования мы синтезировали полиэлектролиты двух типов: несущие ионогенные группы в каждом повторяющемся звене — производные полиакриловой кислоты с остатками аспарагиновой кислоты в боковой цепи, и полиэтиленгликоль с концевыми лизиновыми фрагментами:





Строение полученных полимеров было доказано с помощью спектроскопии ЯМР.

Исследование образования ИПЭК проводили в водных растворах путем титрования раствора одного полимера раствором другого в прямом и обратном порядках при различных концентрациях. При этом проводились измерения оптической плотности растворов, их вязкости, рН. Титрование проводили до точки эквимольности по ионногенным группам. По результатам экспериментов были получены зависимости, указывающие на наличие процессов гелеобразования, протекающих при строго определенном составе системы. Ниже приведены экспериментальные зависимости для удельной вязкости и оптической плотности при прямом титровании.



Проведенные опыты показали зависимость положения порога гелеобразования от соотношения ионогенных групп и от концентраций полимеров в системе. Полученные нами интерполиэлектrolитные комплексы были выделены в виде порошков. Состав комплексов был охарактеризован с помощью спектроскопии ЯМР. Были проведены качественные опыты по набуханию данных гелей 2 рода в различных растворителях.

Таким образом, в данной работе были синтезированы полимеры, модифицированные молекулами трифункциональных природных аминокислот, и проведено первичное исследование гелеобразования в водных растворах этих полимеров.

Секция 4

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ИНТЕРКАЛЯЦИЯ ВОДЫ В СЛОИСТЫХ ОКСИДАХ $MNdTa_2O_7$ ($M = Na, K, Rb, Cs$)

Буровихина А. А.

студент, кафедра ХТК, 3 курс

Абдулаева Л. Д.

студент, кафедра ХТК, 3 курс

Числов М. В.

аспирант, кафедра ХТК, 1 курс

д.х.н., проф. *Зверева И. А.*

Сочетание способности к интеркаляции и наличия полупроводниковых свойств у многих слоистых оксидов привело к интенсивному исследованию фотокаталитических процессов с их участием. Интеркаляция воды (обратимый процесс вхождения молекул воды в межслоевое пространство в частице слоистых оксидов) рассматривается как один из факторов, влияющих на их фотокаталитические свойства. Возможность влияния на интеркаляционные свойства сложных оксидов путем варьирования их химического состава открывает широкие возможности модифицирования их фотокаталитических свойств.

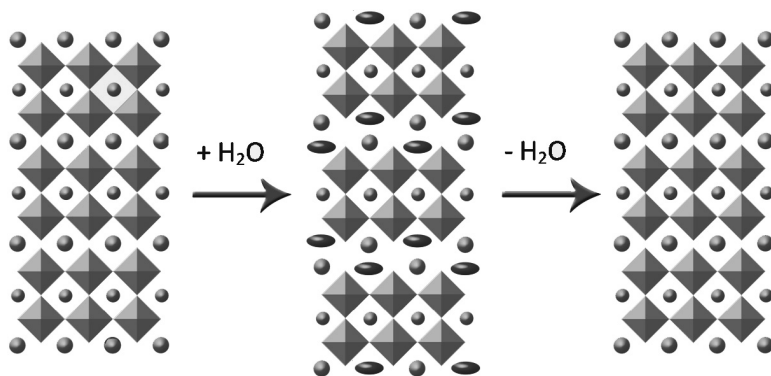


Рис. 1. Схематическое изображение процессов интеркаляции и деинтеркаляции воды в соединении $NaNdTa_2O_7$

Целью данной работы является исследование интеркаляции воды в структуру слоистых перовскитоподобных оксидов $MNdTa_2O_7$ ($M = Na, K, Rb, Cs$).

В задачи работы входило:

- Синтез сложных слоистых оксидов $\text{RbNdTa}_2\text{O}_7$ и $\text{CsNdTa}_2\text{O}_7$ по керамической технологии, и исследование их интеркаляционных свойств.
- Синтез и исследование гидратации межслоевого пространства оксидов $\text{NaNdTa}_2\text{O}_7$ и KNdTa_2O_7 , полученных путем ионного обмена из сложного оксида $\text{CsNdTa}_2\text{O}_7$.

Соединения $\text{RbNdTa}_2\text{O}_7$ и $\text{CsNdTa}_2\text{O}_7$ получали по керамической технологии при атмосферном давлении воздуха при температуре $1000\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 10 часов. Контроль за результатами синтеза осуществляли с помощью рентгенофазового анализа.

Поскольку сложные оксиды $\text{NaNdTa}_2\text{O}_7$ и KNdTa_2O_7 не удается получить по керамической технологии, то их синтез осуществляли по реакции ионного обмена катионов Cs^+ в оксиде $\text{CsNdTa}_2\text{O}_7$ путем обработки расплавами NaNO_3 и KNO_3 .

Для исключения возможности обмена ионов щелочных металлов на ион H^+ выделение продукта синтеза из затвердевшей реакционной смеси производили путем обработки растворами соответствующих щелочей с $\text{pH} > 13$. Вещества $\text{RbNdTa}_2\text{O}_7$ и $\text{CsNdTa}_2\text{O}_7$ так же подвергались обработке растворами RbOH и CsOH с $\text{pH} > 13$ для исследования интеркаляции воды в межслоевое пространство. Все вещества после обработки щелочами фильтровали и высушивали в течение 10 минут на воздухе. Полученные образцы были охарактеризованы методами рентгенофазового и термогравиметрического анализов.

Рентгенофазовый анализ, проведенный до и после термогравиметрического исследования для всех обработанных водными растворами щелочей образцов показал неизменность положения рефлексов полученных фаз для всех синтезированных соединений, кроме оксида $\text{NaNdTa}_2\text{O}_7$. Анализ дифрактограмм сложного оксида $\text{NaNdTa}_2\text{O}_7$ показал уменьшение параметра c решетки во время термогравиметрического анализа. Термограмма, полученная в ходе термогравиметрического исследования, свидетельствует о том, что потеря массы происходит в два этапа, в температурных интервалах $65\text{--}105\text{ }^\circ\text{C}$ и $125\text{--}165\text{ }^\circ\text{C}$. Дифрактограммы промежуточных образцов, прокаленных до $100\text{ }^\circ\text{C}$ и $170\text{ }^\circ\text{C}$, показали наличие двух этапов сжатия кристаллической решетки, что свидетельствует о существовании двух этапов потери интеркаляционной воды с образованием промежуточной устойчивой структуры.

Таким образом, исследование гидратации серии сложных оксидов MNdTa_2O_7 ($\text{M} = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) позволило установить возможность интеркаляции воды в межслоевое пространство только в структуре оксида $\text{NaNdTa}_2\text{O}_7$. Комплексное исследование интеркаляции воды в межслое-

вое пространство слоистого оксида $\text{NaNdTa}_2\text{O}_7$ методами РФА и ТГА показало существование в различных интервалах температур трех устойчивых соединений: $\text{NaNdTa}_2\text{O}_7 \cdot 1,35\text{H}_2\text{O}$, $\text{NaNdTa}_2\text{O}_7 \cdot 0,60\text{H}_2\text{O}$ и $\text{NaNdTa}_2\text{O}_7$.

4-02

ПОВЕДЕНИЕ Ca^{2+} -СЕЛЕКТИВНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ В ТРОЙНОЙ СИСТЕМЕ CaCl_2 - NaDS - H_2O

Иванова Н. М.

магистрант, кафедра физической химии, 2 курс

к.х.н. *Барт Т. Я.*, д.х.н. *Михельсон К. Н.*

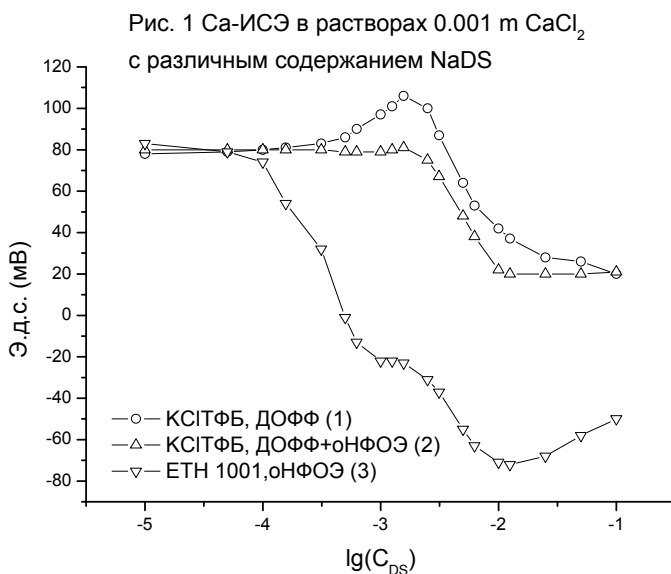
Ионоселективные электроды (ИСЭ) широко применяются в химическом анализе. В частности, Ca^{2+} -ИСЭ на основе нейтральных ионофоров являются главным средством контроля содержания Ca^{2+} в крови и других биологических жидкостях. Влияние Ca^{2+} на процесс мицеллообразования делает актуальным разработку Ca^{2+} -ИСЭ, работоспособного в присутствии ПАВ. Данная работа направлена на создание Ca^{2+} -ИСЭ, пригодного к измерению активности Ca^{2+} в присутствии характерного представителя анионных ПАВ — додецилсульфата натрия (NaDS).

Сложность задачи определяется не только влиянием анионов DS^- на потенциал известных Ca^{2+} -ИСЭ, но также отсутствием четких сведений об активности Ca^{2+} в мицеллярных растворах, и, соответственно, отсутствием четких критериев работоспособности Ca^{2+} -ИСЭ в таких средах.

Для решения поставленной задачи в работе, с одной стороны, исследуются Ca^{2+} -ИСЭ с поливинилхлоридными (ПВХ) мембранами 11 составов, содержащих ионообменники, нейтральные и заряженные ионофоры, а также пластификаторы различной природы, в смешанных водных растворах $\text{CaCl}_2 + \text{NaDS}$, а с другой стороны — исследуются сами эти растворы при помощи стеклянных Na^+ -ИСЭ, кристаллических Cl^- -ИСЭ и ПВХ DS^- -ИСЭ.

Оказалось, что исследуемые ИСЭ по поведению в присутствии NaDS можно разделить на 3 группы: (1) на основе обменников, с пластификаторами, сильно сольватирующими катионы, (2) также на основе обменников, но со слабо сольватирующими или смешанными пла-

стификаторами, и (3) на основе высокоселективных нейтральных или заряженных ионофоров. Кривые для характерных представителей этих групп даны на рис. 1.



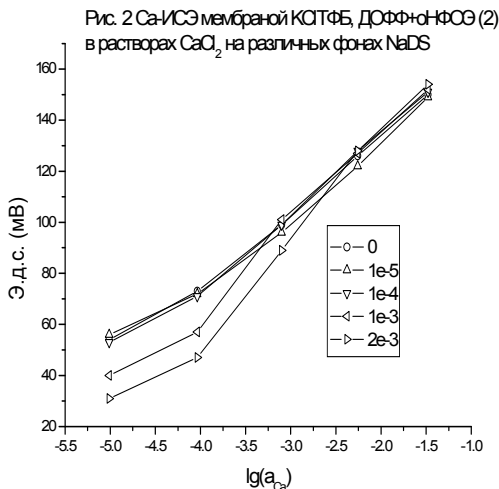
Потенциалы ИСЭ на основе ионофоров (группа 3) коррелируют с потенциалами DS⁻-ИСЭ. Этот результат обусловлен сильной необменной сорбцией соли CaDS₂ такими мембранами, т. к. $K_e \propto K_{CaL}$, а $K^{sel} \propto K_{ML} / K_{CaL}$, т. е. как селективность, так и экстракция увеличиваются с ростом прочности комплексов ион-ионофор.

Максимум на кривой потенциалов электродов 1-й группы удается качественно объяснить влиянием катионов CaDS⁺ и Na⁺, в соответствии с уравнением

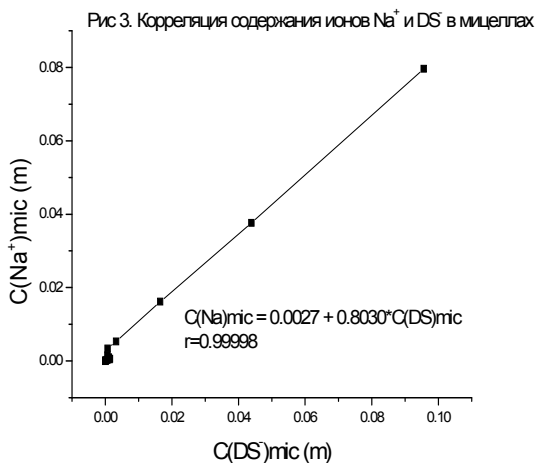
$$E = E^0 + S \lg \left(a_{Ca} + K_{Ca/CaDS}^{sel} K_{CaDS}^2 a_{Ca}^2 a_{DS}^2 + K_{Ca/Na}^{sel} a_{Na}^2 \right)$$

Здесь $K_{Ca/CaDS}^{sel}$, $K_{Ca/Na}^{sel}$ — коэффициенты селективности ИСЭ к ионам Ca²⁺ в присутствии ионов CaDS⁺ и Na⁺, K_{CaDS} — константа устойчивости ассоциата CaDS⁺.

Электроды 2-й группы наиболее перспективны, и вплоть до области мицеллообразования проявляют Нернстовскую функцию ионов Ca²⁺ в присутствии NaDS, см. рис. 2.



Получить независимые данные об активности ионов Ca²⁺ в области мицеллообразования и, таким образом, проверить работоспособность ИСЭ при высоких содержаниях ПАВ пока не удалось, хотя определенный прогресс в этом направлении достигнут. В частности, из анализа поведения Na⁺-ИСЭ, Cl⁻-ИСЭ и DS⁻-ИСЭ получена четкая корреляция содержания ионов Na⁺ и ионов DS⁻ в мицеллах: на каждый анион DS⁻ в мицелле приходится 0.8 катиона Na⁺, см. рис. 3.



РАЗРУШЕНИЕ ТРЕТИЧНОЙ СТРУКТУРЫ БЕЛКА НА ГРАНИЦЕ ЖИДКОСТЬ-ГАЗ ПО ДАННЫМ ДИЛАТАЦИОННОЙ ПОВЕРХНОСТНОЙ РЕОЛОГИИ

Михайловская А. А.

студент, кафедра коллоидной химии, 5 курс

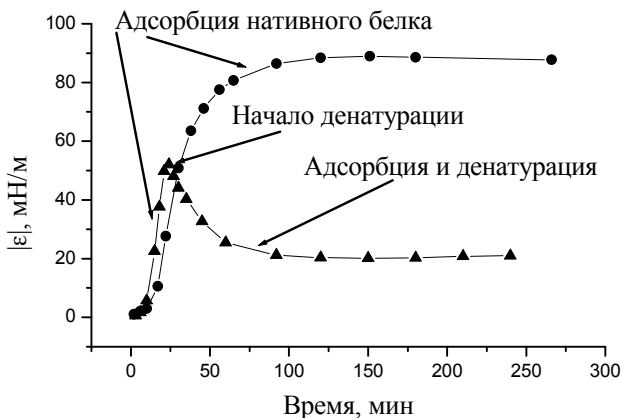
д.х.н. *Носков Б. А.*

Изучение процессов свертывания и разворачивания белковых молекул представляет одну из ключевых проблем современной молекулярной биологии. Несмотря на то, что основные биохимические процессы в живых организмах протекают в клеточных мембранах, до сих пор формирование и разрушение третичной структуры белка изучалось главным образом в объемных фазах. Характер изменения третичной и вторичной структуры белка на границе между двумя флюидными фазами представляет предмет дискуссии. Основные трудности связаны с крайне ограниченным набором экспериментальных методов для исследования конформационных переходов макромолекул в поверхностном слое.

Недавно было показано, что методы дилатационной поверхностной реологии позволяют получить информацию о микроструктуре полимерных адсорбционных пленках и кинетике релаксационных процессов в этих системах, недоступную другим методам [1,2]. В частности, на основе измерения полиэкстремальных кинетических зависимостей динамической поверхностной упругости был исследован механизм адсорбции β -казеина и его комплексов с ионными ПАВ [3].

В данной работе методы поверхностной реологии применены для изучения денатурации глобулярных белков (β -лактоглобулина (БЛГ) и бычьего сывороточного альбумина (БСА)) на поверхности их водных растворов. В случае адсорбции глобул динамическая поверхностная упругость монотонно возрастает с возрастом поверхности, достигая высоких значений (~ 80 мН/м). Малые добавки денатуранта (гидрохлорид гуанидина), как и добавки индифферентного электролита (NaCl) приводят к более быстрым изменениям поверхностных свойств из-за уменьшения электростатического барьера адсорбции при увеличении ионной силы раствора. При достижении некоторой критической концентрации денатуранта на кинетических зависимостях динамической поверхностной упругости появляется локальный максимум, свидетельствующий об образовании дальней области поверхностного слоя (области петель и хвостов), т.е. о разрушении глобулярной структуры белка (рисунок).

Для растворов БЛГ появление максимума на кинетических зависимостях динамической поверхностной упругости сопровождается резким увеличением толщины адсорбционной пленки и величины адсорбции. Этот результат указывает на разрушение как третичной, так и вторичной структуры белка.



Кинетическая зависимость поверхностной упругости растворов БСА ($3 \cdot 10^{-8}$ М) с добавлением 0,5М NaCl (кружки) и 0,65М гидрохлорида гуанидина (треугольники)

Для растворов БСА сравнение с результатами по динамической поверхностной динамической упругости растворов комплексов БСА/ПАВ показывает, что максимум упругости возникает уже при разрушении вторичной структуры молекулы. Дальнейшее увеличение концентрации денатуранта приводит к резкому уменьшению предельного значения упругости, свидетельствуя о разрушении также третичной структуры.

Работа выполнена при финансовой поддержке ННС Тайваня и РФФИ (совместный проект РФФИ-ННС № 05-03-90580 ННС_a, проект РФФИ № 08-03-00207_a)

Л и т е р а т у р а

1. Noskov, B. A.; Akentiev, A. V.; Bilibin, A. Yu.; Zorin, I. M.; Miller, R. *Adv. Colloid Interface Sci.*, **104**, 245–271 (2003).
2. B. A. Noskov, D. O. Grigoriev, S.-Y. Lin, G. Loglio and R. Miller, *Langmuir*, **23**, 9641–9651 (2007).
3. Latnikova, A. V.; Lin, S.-Y.; Loglio, G.; Miller, R.; Noskov, B. A., *J. Phys. Chem. C*, **112**, 6126–6131 (2008).

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ПРОТИВОИОНА НА СТЕПЕНЬ ИХ СВЯЗЫВАНИЯ МИЦЕЛЛАМИ В РАСТВОРАХ ДОДЕЦИЛСУЛЬФАТОВ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Потарикина К. С.

студент, кафедра коллоидной химии, 5 курс

д.х.н., проф. *Усъяров О. Г.*

Степень связывания β противоионов мицеллами является одним из важнейших параметров, определяющих состав и свойства мицеллярных растворов ионных ПАВ [1]. Основной задачей работы являлось потенциометрическое изучение влияния температуры и природы противоионов на величину β , а также сопоставление полученных результатов с известными экспериментальными данными [2], полученными с использованием метода кондуктометрии. Исследовали водные растворы додецилсульфатов натрия (ДСН) и лития (ДСЛ) при брутто-концентрациях, не превышающих 0,02 моль/л. Предварительно ПАВ подвергали очистке путем их многократной перекристаллизации. Растворы готовили на бидистиллированной воде. Измерения выполняли с использованием ионометрического преобразователя И-500. Гальванический элемент состоял из двух электродов: индикаторного стеклянного натрий-селективного (или литий-селективного электрода) и хлорсеребряного электрода сравнения. Степень связывания находили на основании данных о наклоне прямых, характеризующих зависимость средней активности ионов ПАВ в предмицеллярной и в мицеллярной областях от брутто-концентрации. Измерения проводили после соответствующей калибровки по стандартным растворам хлорида натрия и хлорида лития в термостате в интервале температур $20 \div 40$ °С с шагом 5 °С.

Было обнаружено, что для исследованных растворов по мере увеличения температуры происходило уменьшение степени связывания. В координатах $\ln(1-\beta) - 1/T$ эти зависимости в первом приближении могут быть аппроксимированы прямыми линиями (рис.). Следует отметить систематическое отклонение значений β , найденных методами кондуктометрии и потенциометрии (рис., прямые 1 и 2). Причина такого различия, по-видимому, заключается в том, что при определении вклада мицелл в суммарную электропроводность мицеллярной системы не принимается во внимание подвижность связанных ионов, т.е. поверхностная проводимость. Величины β для ДСЛ (рис., прямая 3) оказались несколько выше соответствующих значений для ДСН (рис., прямая 2). В настоящий момент трудно дать объяснение подобного влия-

ния природы противоиона на степень их связывания. Можно лишь предполагать, что оно связано с различным размером мицелл, который, в свою очередь, определяет расстояние между зарядами мицеллообразующих ионов и локализацию противоионов в первой координационной сфере (слое Штерна).

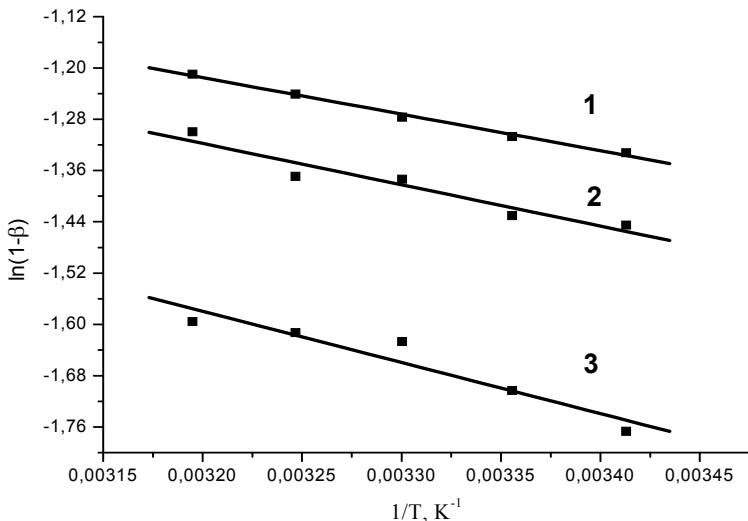


Рис. Зависимости степени связывания противоионов ДСН и ДСЛ от температуры, полученные методами кондуктометрии (1) и потенциометрии (2, 3): 1, 2 — ДСН, 3 — ДСЛ

Л и т е р а т у р а

[1] Русанов А. И., Мицеллообразование в растворах поверхностно-активных веществ, Спб.: Химия, 64–67 (1992)

[2] S. S. Shah, N. U. Jamroz, Q. M. Sharif, *Colloids and Surfaces*, **178**, 199–206 (2001).

ИССЛЕДОВАНИЕ ПАЛЛАДИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ НА РАЗЛИЧНЫХ ПОДЛОЖКАХ ДЛЯ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Дацкевич А. А.

студент, кафедра электрохимии, 5 курс

к.х.н., доц. *Астахова Р. К.*

Создание эффективных недорогих электрокатализаторов, которые бы обеспечивали длительную работу топливных элементов (ТЭ) без снижения их характеристик, имели возможность коммерческого использования, является в настоящее время важной проблемой.

Платина и платиновые катализаторы на высокодисперсных углеродных носителях, например, коммерческие катализаторы E-ТЕК (Pt или Pt-Ru на саже Vulcan XC-72) обладают высокой каталитической активностью и широко используются в ТЭ. Однако платина имеет ряд существенных недостатков и ее стоимость достаточно высока, поэтому перспективным металлом для замены платины в ТЭ является палладий, каталитическая активность которого часто соизмерима с активностью платины, а стоимость сегодня в несколько раз ниже стоимости платины, и его запасы в природе значительны. При этом большое влияние на свойства получаемых катализаторов оказывают природа и состояние подложки, на которую наносится палладий, а также способ нанесения металла.

Для получения палладиевых катализаторов, пригодных для использования в ТЭ, было проведено электрохимическое осаждение небольших контролируемых количеств металлического палладия из растворов глицинато-хлоридных комплексов палладия(II) $\text{Pd}(\text{Hgly})_2\text{Cl}_2$, полученных по методике, описанной в [1], на различные углеродные носители — сажа (Vulcan XC-72) и углеродные нанотрубки (CNT) диаметром 40–60 нм и длиной несколько мкм. Осаждение палладия проводили при вращении дискового электрода в потенциодинамическом режиме.

Были сняты циклические вольтамперные кривые при разных скоростях развертки потенциала (50, 20 и 10 мВ/с) в кислом 0.5М растворе H_2SO_4 и в щелочном 1М растворе КОН и изучена каталитическая активность полученных палладиевых катализаторов с различными углеродными подложками в реакциях окисления спиртов (метанола и этанола) в кислом и в щелочном растворах с добавлением 1М метанола или этанола. Для сравнения параллельно были проведены измерения на коммерческом платиновом катализаторе E-ТЕК.

Было получено, что палладиевые электроды на углеродных подложках не катализируют окисление метанола в кислой и щелочной средах,

но являются хорошими катализаторами для окисления этанола в щелочной среде. Скорость окисления этанола на коммерческом платиновом и на палладиевом катализаторах растет с расширением интервала циклирования потенциала. Каталитическая активность платины в реакции окисления этанола существенно выше в щелочном растворе по сравнению с кислым при одинаковом содержании платины в каталитическом слое. Палладиевый катализатор в щелочном этанольном растворе ведет себя подобно платиновому, однако его каталитическая активность несколько меньше.

Особый интерес в качестве подложки для палладиевых катализаторов при электроокислении спиртов в ТЭ представляет никель, в связи с тем, что это недорогой металл.

Была изучена каталитическая активность палладиевых катализаторов на подложках из пористого никеля в реакциях окисления метанола и этанола в щелочной среде. На пористую никелевую подложку, полученную электрохимически по двум различным методикам, описанным в [2, 3], из растворов, содержавших глицинатно-хлоридные комплексы палладия, на вращающемся электроде в потенциодинамическом режиме осаждали металлический палладий. Были получены электроды с различным содержанием металлического палладия в каталитическом слое. Установлено, что на палладиевых электродах с одинаковой никелевой подложкой и с близким содержанием палладия в каталитическом слое токи окисления метанола и этанола существенно различаются. Каталитическая активность полученных палладиевых слоев при окислении этанола в щелочной среде намного превосходит их каталитическую активность при окислении метанола.

Таким образом, каталитический слой, полученный электрохимическим осаждением металлического палладия на пористую никелевую подложку, может служить хорошим катализатором для прямого этанольного топливного элемента.

Л и т е р а т у р а

[1] Никифорова Т. Г., Кравцов В. И. XXIV Международная Чугаевская конференция по координационной химии. Санкт-Петербург. 15–19 июня, 332, (2009).

[2] C. A. Marozzi, A. C. Chialvo *Electrochim. Acta.*, **45**, 2111–2120 (2000).

[3] J.-K. Chang, S.-H. Hsu, I.-W. Sun, and W.-T. Tsai *J. Phys. Chem.*, **112**, 1371–1376 (2008).

ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРОЛИТА С ОДНОИМЕННЫМ КАТИОНОМ НА СВОЙСТВА МИЦЕЛЛЯРНЫХ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ДОДЕЦИЛСУЛЬФАТА ЦЕЗИЯ

Старикова А. А.

студент, кафедра физической химии, 5 курс

к.х.н. *Савчук К. Р.*

Добавки веществ, которые сами по себе не склонны к мицеллообразованию, способны влиять на физико-химические свойства мицеллярных растворов поверхностно-активных веществ (ПАВ). Это явление можно использовать для получения мицеллярных систем с заданными свойствами. Часто в качестве модуляторов мицеллообразования применяются неорганические соли, присутствие которых снижает поверхностный заряд агрегатов, что может привести к значительному изменению свойств мицеллярных растворов. При исследовании водно-солевых растворов ПАВ, чтобы избежать конкуренции противоионов, которые связываются с поверхностью мицеллы, используют неорганические соли с тем же противоионом.

Широко изучено влияние неорганических солей с одноименным катионом на физико-химические свойства водных мицеллярных растворов анионных ПАВ додецилсульфатов натрия и калия, однако для додецилсульфата цезия таких исследований обнаружено не было. Поэтому в данной работе объектами изучения являются водные и водно-солевые растворы анионного ПАВ — додецилсульфата цезия (CsDS). Солевой добавкой служит электролит с одноименным катионом — CsCl.

Визуальным политермическим методом определены точка и граница Крафта водных растворов CsDS. На основании данных о растворимости CsDS выбрана температура для дальнейших экспериментов (40 °C). Влияние CsCl рассмотрено в диапазоне концентраций от 0 до 0,1 М. Критические концентрации мицеллообразования (ККМ) определены кондуктометрическим методом — на основе зависимости электропроводности раствора от концентрации ПАВ. Кроме того, в случаях, когда кондуктометрическое определение ККМ было затруднено высоким содержанием добавленной соли, эту характеристику получали спектроскопически — при помощи метода флуоресцентного зонда. Другая разновидность этого же метода позволила определить числа агрегации в системах CsDS–CsCl–H₂O. Используя метод изотермической калориметрии титрования, определили энтальпии мицеллообразования (ΔH_{mic}). Вычислены энергия Гиббса (ΔG_{mic}) и энтропия мицеллообразования (ΔS_{mic}).

Обнаружено, что ККМ водных растворов CsDS уменьшается при увеличении концентрации CsCl. Полученные данные подчиняются правилу Коррина-Харкинса для неорганических солей. В изученных системах процесс мицеллообразования обусловлен сильным увеличением энтропии системы. С увеличением концентрации соли энтропия практически не меняется, а снижение энергии Гиббса обусловлено слабым уменьшением энтальпии мицеллообразования. При повышении концентрации CsCl агрегация CsDS становится термодинамически более выгодной. Используя данные об электропроводности и числах агрегации, вычислили степень связывания катионов Cs^+ с мицеллами додецилсульфата, которая не меняется в пределах погрешности и составляет $0,85 \pm 0,01$. Кроме того, проведено сравнение физико-химических свойств изученных систем с ранее исследованными: $\text{NaDS}-\text{NaCl}-\text{H}_2\text{O}$ и $\text{KDS}-\text{KCl}-\text{H}_2\text{O}$.

4-07

ВЛИЯНИЕ ВОДЫ НА АДСОРБЦИЮ СМЕСИ CO_2-CH_4
В МИКРОПОРАХ УГЛЕРОДНОГО АДСОРБЕНТА.
КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

Шаповалова А. А.

студент, кафедра физической химии, 4 курс

к.х.н. *Сизов В. В.*

В связи с возрастанием интереса к альтернативным источникам природного газа, большое значение приобретает разработка эффективных технологий извлечения метана из угольных пластов. Помимо извлечения метана, такие технологии предполагают захоронение CO_2 в экологически безопасной форме.

На адсорбцию газов и жидкостей в природных углеродных материалах одновременно влияет множество факторов, что осложняет экспериментальное изучение процесса. По этой причине широкое распространение при исследовании адсорбции в пористых средах получили методы компьютерного моделирования, позволяющие выборочно изучать действие наиболее важных факторов или их комбинаций. В настоящей работе для изучения влияния воды на адсорбцию смеси CO_2-CH_4 в микропорах углеродного адсорбента было проведено компьютерное моделирование этой системы методом Монте-Карло в большом каноническом ансамбле (μVT).

В каждом расчете число молекул воды фиксировалось, а число адсорбированных молекул газа определялось как среднее по ансамблю. Ширина пор углеродного адсорбента варьировалась от 0,8 нм до 2,0 нм, давление газовой смеси составляло 1, 5 или 10 атм, температура принималась равной 298 К. Смеси с соотношением $\text{CO}_2:\text{CH}_4$, равным 1:1, рассматривались при всех трех указанных давлениях, смеси с соотношениями 1:9 и 9:1 — только при 1 атм.

Результаты моделирования свидетельствуют о том, что селективность к углекислому газу во всех случаях монотонно возрастает с увеличением содержания воды, а селективность к метану монотонно убывает. Это объясняется тем, что присутствие воды изменяет характер межмолекулярных взаимодействий в системе: более полярный компонент CO_2 удерживается в поре не только адсорбционным полем, но и электростатическими взаимодействиями с молекулами воды.

Благодаря электростатическим взаимодействиям, помимо селективности, может увеличиваться и емкость по CO_2 и по всей газовой смеси в целом. Если вода занимает относительно небольшую часть доступного объема и не препятствует адсорбции газа, наблюдается рост емкости. Когда молекулы воды начинают занимать значительный объем поры, затрудняя тем самым адсорбцию газов, а электростатические взаимодействия не могут этого компенсировать — емкость уменьшается. Для такого процесса зависимость емкости от $N(\text{H}_2\text{O})$ носит немонотонный характер (рис. 1, а). В случаях, когда даже небольшое количество воды сильно уменьшает доступный для адсорбции газа объем, емкость монотонно убывает (рис. 1, б).

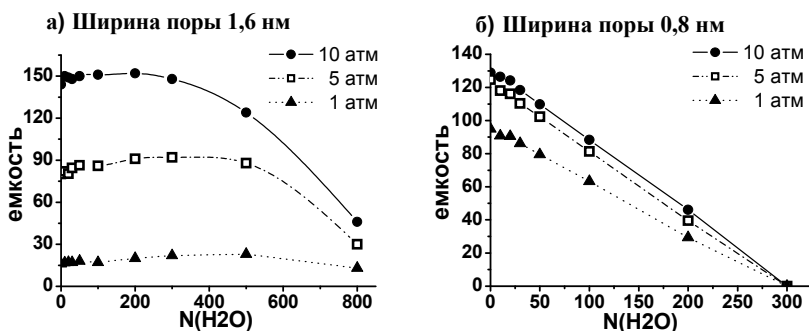


Рис. 1. Зависимость адсорбционной емкости от содержания воды для пор шириной 1,6 нм (а) и 0,8 нм (б). Состав смеси в обоих случаях 1:1.

Реализация одного из описанных вариантов зависимости адсорбционной емкости от содержания воды в значительной степени определя-

ется давлением газовой смеси. Так, при 1 атм увеличение емкости более выражено, чем при 5 атм, а при 10 атм оно может вообще не наблюдаться. Связано это с тем, что при понижении давления уменьшается и плотность системы, что способствует адсорбции большего количества молекул газа за счет усиления электростатических взаимодействий.

Таким образом, в настоящей работе на основании данных компьютерного моделирования предлагается молекулярный механизм, объясняющий различные виды зависимости адсорбционной емкости и селективности от содержания воды в порах углеродных адсорбентов.

4-08

ФАЗОВОЕ ПОВЕДЕНИЕ СМЕСЕЙ, СОДЕРЖАЩИХ КОМПОНЕНТЫ БИОТОПЛИВА И 2,2-ДИМЕТИЛ-1,3-ДИОКСОЛАН-4-МЕТАНОЛ В КАЧЕСТВЕ ДОБАВКИ

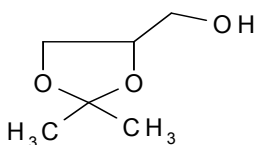
Яковлева М. А.

студент, кафедра физической химии, 4 курс

к.х.н., доц. *Приходько И. В.*, аспирант *Пукинский И. Б.*

Задача сокращения потребления нефти и замены бензина биотопливами становится все более актуальной. Одним из основных подходов при получении биотоплив является введение в автомобильный бензин спиртов, получаемых из органического сырья. Такие композиционные топлива обладают улучшенными эксплуатационными характеристиками, их применение ведет к сокращению потребления углеводородных ископаемых. Серьезной проблемой при создании и использовании такого рода композиций является их фазовая неустойчивость в определенных диапазонах концентраций и температур ввиду неизбежного присутствия в них воды. Данная проблема может быть решена путем введения в состав биотоплив различных добавок. Как было показано в работах сотрудников Института биохимической физики РАН, добавки на основе диоксоланов, получаемых химической модификацией многоатомных спиртов (этиленгликоля, глицерина), существенно улучшают эксплуатационные характеристики топлива, повышают октановое число, расширяют область гомогенного состояния топлива [1].

В нашей работе исследуется стабильность фазового состояния смесей *n*-гептан—этанол—вода—добавка, в которых гептан моделирует углеводородную основу бензина. В качестве добавки выбран 2,2-диметил-1,3-диоксолан-4-метанол (далее диоксолан-А):



Цель работы — определить границы области гомогенности исследуемых жидких смесей в интервале температур от -30 до $+40$ °С и оценить таким образом способность диоксолана уменьшать области расслаивания раствора и кристаллизации льда.

В работе экспериментально исследованы фазовые равновесия жидкость—жидкость, жидкость—твердая фаза и жидкость—пар в бинарных системах, содержащих диоксолан-А. Использовали политермический метод с визуальной фиксацией момента исчезновения второй жидкой или твердой фазы при нагревании пробы, изотермические опыты с газохроматографическим анализом жидких фаз, метод эбулиометрии.

Исследования показали, что в системе гептан—диоксолан-А наблюдается область расслаивания с верхней критической точкой, причём растворимость гептана в диоксолане значительно больше, чем диоксолана в гептане; координаты критической точки: 35,3 мол % диоксолана и 33,5 °С. Система диоксолан-А — вода гомогенна, лишь при значительных содержаниях воды при отрицательных температурах в системе наблюдается образование твердой фазы. Система диоксолан-А — этанол гомогенна во всем рассматриваемом интервале температур и концентраций.

На основе полученных экспериментальных данных оценены параметры групповой модели UNIFAC [2,3] для эфирной группы диоксоланов. С помощью модели осуществлен прогноз фазового поведения исследуемой четверной системы.

Результаты работы позволили оценить эффективность добавки 2,2-диметил-1,3-диоксолан-4-метанола как гомогенизатора смесей углеводорода, этанола и воды.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Фонда
Фундаментальных Исследований (грант РФФИ 10-03-00419)*

Л и т е р а т у р а

- [1] Варфоломеев С. Д., The Chemical Journal, 08, 36–39 (2009).
- [2] Fredenslund Å., Gmehling J., Michelsen M. L., Rasmussen P., Prausnitz J. M., Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., 16, 450–462 (1977).
- [3] Морачевский А. Г., Смирнова Н. А., Пиотровская Е. М. и др, Термодинамика равновесия жидкость—пар. Л.: Химия, 244–265 (1989).

ИЗУЧЕНИЕ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ И ВЯЗКОСТИ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ПЕНТАДЕЦИЛСУЛЬФАТА НАТРИЯ

Акимова Л. Н.

магистрант, кафедра коллоидной химии, 2 курс

Братина В. Ю.

магистрант, кафедра коллоидной химии, 2 курс

д.х.н., проф. *Кочурова Н. Н.*, к.х.н. *Коротких О. П.*

Условием наиболее эффективного использования поверхностно-активных веществ является знание их физико-химических свойств. Одним из уникальных явлений, протекающих в водных растворах большинства ПАВ, является мицеллообразование. Явление мицеллообразования предоставляет колоссальную область для исследований. Пентадецилсульфат натрия относится к классу алкилсульфатов – соединений широко применяемых в качестве моющих средств [1]. Справочные данные по этому веществу весьма малочисленны.

Методом электропроводности исследовано мицеллообразование в водных растворах пента-децилсульфата натрия при температурах 30, 35, 40 и 45 °С. Точка Крафта для этого вещества в водных растворах лежит в области 30 °С [2]. Обнаружен аномальный характер концентрационной зависимости эквивалентной электропроводности для водных растворов исследуемых веществ, при котором в области ККМ наблюдаются минимум и максимум электропроводности (рис. 1). Аналогичный экстремальный характер зависимости электропроводности от концентрации растворов ПАВ проиллюстрирован в экспериментальных работах [3, 4].

Показано, что около 35 °С температурная зависимость ККМ имеет минимум (рис. 2), что объясняется изменением структуры воды и характера гидратации по-

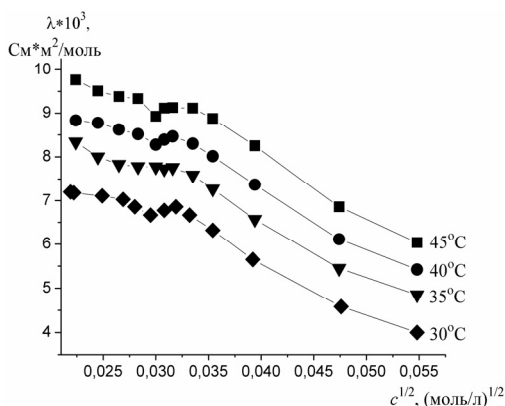


Рис. 1. Зависимость эквивалентной электропроводности от концентрации водных растворов пентадецилсульфата натрия при T 30–40 °С

верхностно-активных ионов около этой температуры [5, 6]. При меньшей температуре ионы понижают энергию активации трансляционного движения молекул воды («рыхлят» воду), а при большей — увеличивают ее, структурируя воду. В обоих случаях для образования мицелл требуется большая концентрация ПАВ.

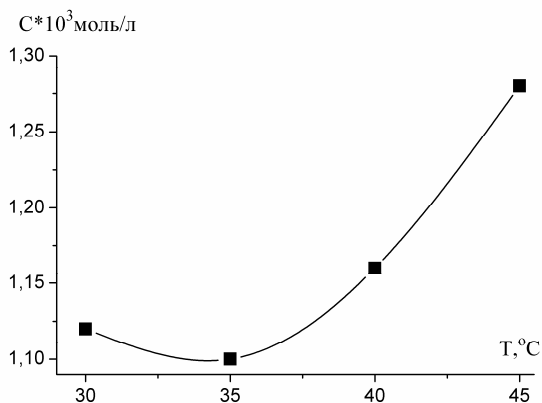


Рис. 2. Зависимость ККМ от температуры

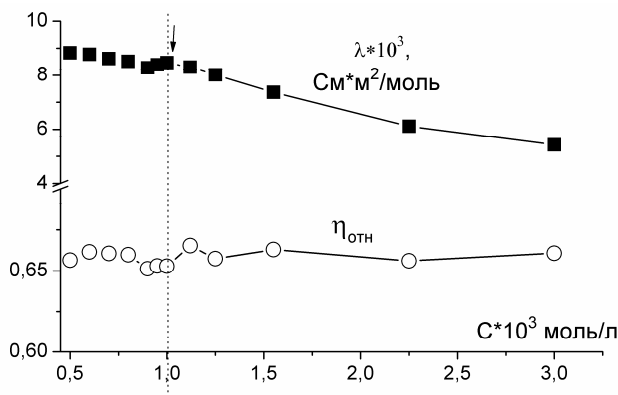


Рис. 3. Зависимость относительной вязкости и электропроводности водных растворов пентадецилсульфата натрия от концентрации при T = 40 °C

Обнаружено anomальное поведение зависимости относительной вязкости $\eta_{отн}$ от концентрации, выявлено появление максимума и минимума, как в случае эквивалентной электропроводности в работе З. Н. Маркиной [3]. Корреляция электрической проводимости и вязкости водных растворов пентадецилсульфата натрия показывает обратную

пропорциональность электро-проводности и вязкости. Максимуму на кривой зависимости $\lambda - \lg C$ соответствует минимум на кривой зависимости $\lambda - \lg C$ и наоборот (рис. 3).

Проведенная экспериментальная работа соответствует теоретическому описанию аномальной электропроводности мицеллярных растворов ПАВ, полученному академиком А.И.Русановым в работе [7]. Работа выполнена при поддержке гранта президента РФ для поддержки научных школ НШ-3020.2008.3

Л и т е р а т у р а

- [1] Ермолаева В. А. Современные наукоемкие технологии, **10**, 23–27 (2007).
- [2] Гермашева И. И. Успехи коллоидной химии, 82–107 (1991).
- [3] Маркина З. Н., Паничева Л. П., Задымова Н. М. Коллоид. журн., **3**, 341–349 (1997).
- [4] Korotkikh O. P., Kochurova N. N., Hong Po-Da. J. of Mend. Comm., **18**, 347–349 (2008).
- [5] Третьяков Ю. М. Структура воды и теплофизические параметры, с. 113 (2006).
- [6] Смирнов Т. Л., Кочурова Н. Н. Коллоид. Журн., **1**, 123–126 (2001).
- [7] Русанов А. И. Коллоид. Журн., **6**, 808–814 (1998).

4-2

ИЗУЧЕНИЕ АДсорбции ИОНОВ ФОНОВОГО ЭЛЕКТРОЛИТА В ПРОЦЕССЕ КИСЛОТНО-ОСНОВНОГО ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОГО ТИТРОВАНИЯ ФЕРРОШПИНЕЛИ

Васютин О. А.

аспирант, кафедра коллоидной химии

д.х.н. *Грибанова Е. В.*

В настоящее время метод потенциометрического титрования широко используется для получения информации о кислотно-основных свойствах поверхности твердого тела. Данные о количестве активных центров и их константах диссоциации являются крайне важными характеристиками сорбентов и катализаторов и должны учитываться при их промышленном производстве и использовании. Для обработки данных потенциометрического титрования с целью получения таких ха-

ра характеристик поверхности различными авторами был разработан ряд теорий и практических методик на их основе, более или менее математически строгих [1]. Большинство из них сходятся во мнении, что на поверхности любого твердого тела существует несколько типов кислотно-основных центров. Это связано как с различными вариантами прикреплении поверхностных ОН-групп к элементам кристаллической решетки объекта, так и с ее возможными дефектами на реальном образце. Необходимо также учитывать, что при измельчении объекта увеличивается доля групп, расположенных на ребрах и вершинах кристаллов, которые будут также энергетически отличаться от групп, расположенных на гранях [2].

В теории связанных центров [3] указывается, что поверхностные ОН-группы могут образовывать комплексы с ионами фонового электролита, что, в свою очередь, влияет на их константы диссоциации. Потенциометрическое титрование классически проводится при различной ионной силе, но до сих пор не было изучено поведение ионов фонового электролита в процессе такого титрования. Целью данной работы является изучение адсорбции ионов K^+ и Cl^- в процессе кислотно-основного титрования образца магнитного сорбента (марганец-цинковой шпинели $Mn_{0,8}Zn_{0,2}Fe_2O_4$).

Потенциометрическое титрование суспензии образца проводилось таким образом, что после прибавления очередной порции титранта (НСI или КОН) фиксировалось как значение рН, так и значение концентрации K^+ и Cl^- (с помощью ион-селективных электродов, находящихся в системе). В качестве фонового электролита использовался 0,001н. раствор КСI.

При интерпретации полученных результатов возник ряд сложностей. Во-первых, необходимо было учитывать постоянное внесение в систему хлорида калия из электрода сравнения, во-вторых, было обнаружено увеличение концентрации Cl^- и K^+ в результате работы ион-селективных электродов. Титрование и фонового раствора, и суспензии приходилось вести с учетом времени, чтобы из конечных данных можно было вычесть эти добавки. Затем строились зависимости концентраций K^+ и Cl^- от рН для фона и суспензии. Вычитание кривых для суспензии из кривых для фона позволяет оценить величину изменения концентрации раствора для данной величины рН в результате введения порошка шпинели и характер адсорбции соответствующего иона на поверхности порошка. Результаты подобных расчетов приведены на рис.1. Как видно, результаты параллельных опытов достаточно хорошо согласуются между собой.

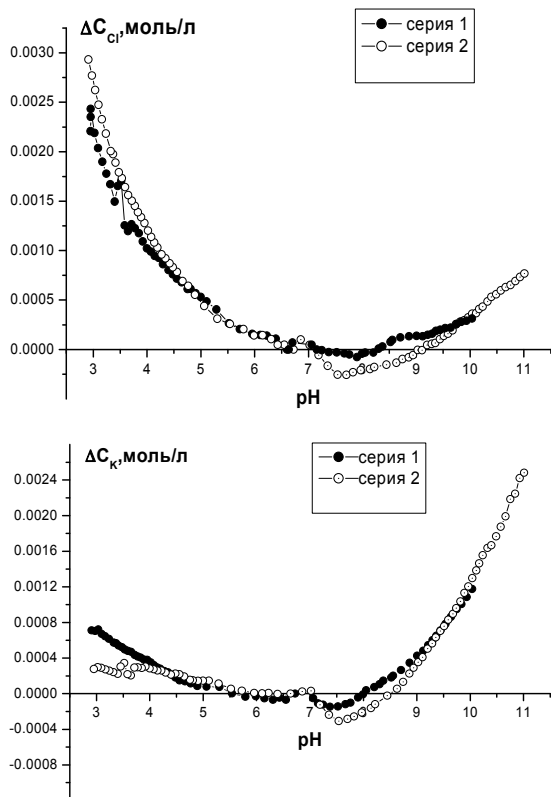


Рис. 1. Изменение концентрации хлора (а) и калия (б) в процессе титрования образца шпинели в зависимости рН раствора

Положительную адсорбция ионов хлора в кислой области, а ионов калия, соответственно, в щелочной области, можно объяснить внесением титрантов и образованием поверхностных комплексов. Небольшие области отрицательной адсорбции в нейтральной области связаны, по-видимому, с явлением нерастворяющего объема. Для выяснения этого вопроса необходимы дополнительные исследования.

Л и т е р а т у р а

- [1] В. Kasprzyk-Hordern. *Advances in Colloid and Interface Science* **110**, p. 19–48, 2004.
- [2] Цыганенко А. А., Мардилович П. П., Лысенко Г. Н., Трохимец А. И. // *Успехи фотоники*. Л.: ЛГУ. **Т. 9**, С. 28–68, 1987.
- [3] J. A. Davis, R. O. James, J. O. Leckie // *Journal of colloid and interface science*. **V. 63**, № 3, p. 480–499, 1978.

ИОНСЕЛЕКТИВНЫЕ ЭЛЕКТРОДЫ
НА ОСНОВЕ МЕМБРАН, СОДЕРЖАЩИХ
ГЕКСАЦИАНОФЕРАТЫ МЕДИ (II), ПВХ И ГРАФИТ

Воцинский Р. В.

студент, кафедра физической химии, 4 курс

д.х.н., проф. *Пендин А. А.*, к.х.н., доц. *Трофимов М. А.*

Ранее [1] было выяснено, что среди мембранных электродов с различными гексацианоферратами металлов (ГЦФМ) в качестве мембраногенов наилучшим потенциометрическим откликом к NH_4^+ и Na^+ обладают электроды с мембранами на основе ГЦФ(III) Cu^{2+} , которые и были выбраны для дальнейших исследований.

В данной работе были разработаны общие методики изготовления гетерогенных мембран ГЦФМ-ПВХ-графит. Определен оптимальный состав композитного материала, обеспечивающий электропроводность мембран, достаточную для потенциометрических измерений. Предложен способ уменьшения обнаруженного потенциала асимметрии мембран. Разработаны конструкции электродов на основе этих мембран и исследованы их сопротивление и время отклика. Потенциометрическим методом исследованы электродные свойства мембран в водных растворах KCl , NH_4Cl , NaCl , CsCl и HCl . Оценена катионная селективность мембранных электродов. Обнаружен следующий ряд селективности: $\text{NH}_4^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{H}^+ > \text{Cs}^+$. Предложено уравнение для ЭДС некоторых используемых гальванических элементов без переноса, объясняющее неполный потенциометрический отклик исследуемых катионно-селективных мембранных электродов.

Л и т е р а т у р а

[1] Воронова М. А., Казак А. С., Пендин А. А., Трофимов М. А. Труды международной конференции «Основные тенденции развития химии в начале XXI века», 266 (2009).

ВЗАИМОСВЯЗЬ ПРИРОДЫ НОСИТЕЛЕЙ ТОКА И ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ ЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОВОДИМОСТИ В СТЕКЛАХ СИСТЕМ $\text{Me}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5$

Гальперина А. Я.

студент, кафедра ХТТ, 4 курс

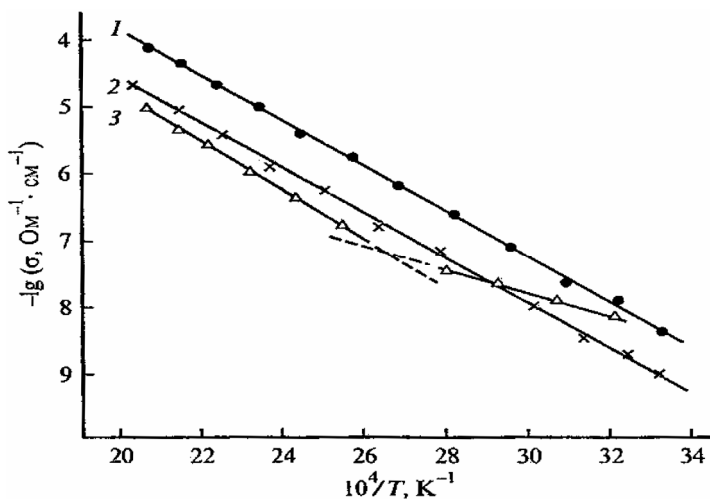
д.х.н., проф., *Пронкин А. А.*

Исследование температурной зависимости электрической проводимости твердых электролитов (как кристаллических, так и стеклообразных) показало, что электропроводность возрастает с повышением температуры и является линейной функцией от обратной температуры

$$\sigma = \sigma_0 \cdot \exp(-E_\sigma/2RT).$$

Это уравнение описывает температурную зависимость электропроводности твердых тел, при этом постулируется, что природа носителей тока и механизм их миграции остается неизменным при всех температурах вплоть до T_g . Исследование природы носителей тока в щелочных силикатных, боратных, фосфатных и т. п. стеклах привело к выводу, что носителями тока в подобных системах являются только щелочные ионы [1] во всей области концентраций щелочного металла. В [2] было показано, что носителями тока в бесщелочных стеклах систем $\text{Me}_2\text{O}-\text{SiO}_2$, $\text{Me}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$, $\text{Me}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5$ и т. п. (где металлы — ионы щелочноземельных металлов) являются протоны, образующиеся при диссоциации примесной воды, а в [3] установлено, что в стеклах системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ только при концентрации Na_2O более 15 мол% истинные числа переноса ионов натрия стремятся к 1,00, а при $0 < [\text{Na}_2\text{O}] < 15$ мол% в переносе электрического тока наряду с ионами натрия участвуют протоны. Однако зависимость $\ln \sigma = f(1/T)$ остается линейной. В работах [4,5] обнаружен излом на этой зависимости для стекла $0,5 \text{Li}_2\text{O}-0,5\text{P}_2\text{O}_5$ и $0,5 \text{Na}_2\text{O}-0,5\text{P}_2\text{O}_5$ изломы на этой зависимости не наблюдаются.

Исследование температурно-концентрационной зависимости электрической проводимости стекол системы $\text{K}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5$ показало наличие изломов на зависимости $\ln \sigma = f(1/T)$ у всех изученных стекол в области 90–110 °С. Наблюдаемое явление было интерпретировано сменой природы носителей тока: в высокотемпературной области носителями тока являются преимущественно ионы калия, а в области низких температур — протоны.



Температурная зависимость электрической проводимости стеклообразных метафосфатов лития (1), натрия (2) и калия (3)

Л и т е р а т у р а

- [1] Sci Glass 7/0 Premium Edition. ITC, Inc., 2008. <http://www.sciglass.info>.
- [2] Соколов И. А., Мурин И. В., Нараев В. Н., Пронкин А. А. О природе носителей тока в бесщелочных стеклах на основе оксидов кремния, бора и фосфора // *Физ. и хим. стекла*. Т. 25. № 5. с. 593–613 (1999).
- [3] Соколов И. А., Мурин И. В., Нараев В. Н., Пронкин А. А. Электрохимическое исследование стекол системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ // *ЖЛХ*. Т. 75. № 8. С. 1226–1233 (2002).
- [4] Соколов И. А., Тарлаков Ю. П., Устинов Н. Ю., Валова Н. А., Пронкин А. А. Влияние природы щелочного катиона на электрическую проводимость стеклообразного MePO_3 , (Me = Li, Na, K) // *Физ.-хим. стекла*. Т. 29. № 3. с. 428–435, (2003).
- [5] Соколов И. А., Мурин И. В., Крийт В. Е., Гальперина А. Я. *Вестник СПбГУ*. Сер.4, вып. 4 (2010).

ПРОТОНИРОВАНИЕ И КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ ПИРИДИНА И ПИРАЗИНА ПО ДАННЫМ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ И УПКР

Гасанова С. Р.

студент, кафедра физической химии, 5 курс

к.х.н., доц. *Денисова А. С.*, м.н.с. *Потапкина Е. В.*

Пиридин и пирозин — органические основания, имеющие высокие константы протонирования, сопоставимые с константами комплексообразования или превышающие их. Система «пиридин—поверхность Ag» является одной из первых, на которой наблюдалось явление усиленного поверхностью комбинационного рассеяния (УПКР) [1]. Менее изученной является система «пирозин—Ag» с близким по строению к пиридиону гетероциклом — пирозином [2, 3]. Одним из интересных фактов, замеченных нами при исследовании адсорбции гетероциклов на поверхности серебра в условиях УПКР, явилась низкая интенсивность сигнала пирозина по сравнению с пиридином. Возможными причинами могут быть различия в ориентации молекул к поверхности, связанные с разными возможностями комплексообразования и протонирования [4].

В данной работе для изучения равновесий протонирования и комплексообразования в объёме раствора и на поверхности получены спектры КР и УПКР систем «py—H⁺», «pz—H⁺», «py—Ag», «pz—Ag», «py—Ag—H⁺», «pz—Ag—H⁺».

Расчитаны оптимизированные структуры и колебательные спектры изучаемых систем в пакете программ Gaussian-03 при использовании метода DFT с гибридным функционалом B3LYP в базе 6-31G(d)/Lanl2dz. Методом TD DFT рассчитаны и электронные переходы в изучаемых системах. Для колебательных спектров свободных лигандов, протонированных молекул и комплексов наблюдалось хорошее соответствие расчётной модели с экспериментом. Расхождения, наблюдаемые при сопоставлении расчётных электронных спектров с экспериментальными вызваны, вероятно, игнорированием влияния растворителя при использовании модели «молекула в вакууме» [5].

Как видно из рис.1, протонированной форме пиридина отвечают две интенсивные полосы при 1008 см⁻¹ и 1026 см⁻¹. В спектрах КР системы «пирозин—кислота» (рис.2) наблюдается сложный контур, из которого при делении полос получены компоненты, относящиеся к одно- и двупротонированному пирозину.

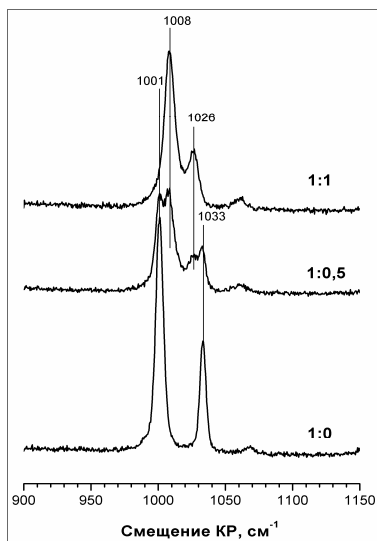


Рис. 1. Спектры комбинационного рассеяния водных растворов пиридина (0,2М). Молярные отношения $\text{py}:\text{HCl}$ приведены на рисунке

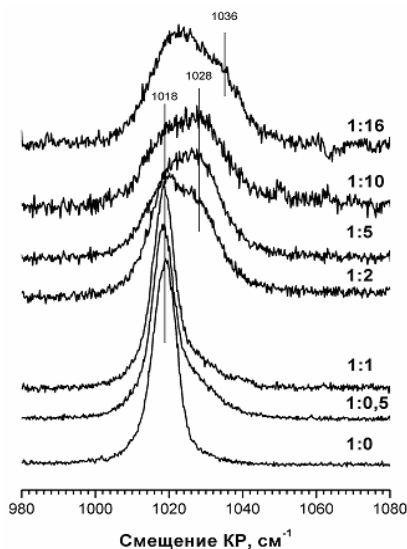


Рис. 2. Спектры комбинационного рассеяния водных растворов пиразина (0,5М). Молярные отношения $\text{pz}:\text{HClO}_4$ приведены на рисунке. В приведенных спектрах вычтен спектр кислоты

При анализе спектров КР водных растворов комплексов пиразина с серебром отмечено, что ионы серебра или не оказывают воздействия на молекулу пиразина или их воздействие по каким-то причинам не отражено в спектре, поскольку наблюдается единственная интенсивная полоса при 1020 см^{-1} , как и в спектре свободного лиганда. В то же время при образовании комплекса пиридина с серебром в спектре наблюдаются изменения, позволяющее сделать отнесение полос и получить концентрационные зависимости распределения форм свободного пиридина и комплексов с серебром.

Полученные результаты позволили уточнить представления об образовании поверхностного комплекса «адсорбат — поверхность серебра» при адсорбции пиридина и пиразина в условиях УПКР.

Л и т е р а т у р а

- [1] M. Fleischmann, P. J. Hendra, A. J. McQuillan. *Chem.Phys.Letters*, **26**, 163 (1974).
- [2] W.-B. Cai, T. Amano, M. Osawa. *J. Electroanal. Chem.*, **500**, 147–155 (2001).

[3] A. G. Brolo, D. E. Irish. *J. Electroanal. Chem. and Interfacial Electrochemistry*, **414**, 183–196 (1996).

[4] Ю. В. Кокунов, Ю. Е. Горбунова, А. С. Казаринова. *Ж. неорг. химии*, **50**, 1981–1990 (2005).

[5] Н. Г. Бахшиев. *Спектроскопия межмолекулярных взаимодействий*. Л.-д.: Наука. 1972. 263 с.

4-6

ВЛИЯНИЕ НИЗКОЧАСТОТНЫХ АКУСТИЧЕСКИХ ВОЛН НА КИНЕТИКУ ПРЕВРАЩЕНИЙ ГЛЮКОЗЫ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ГИДРОКСИДА КАЛИЯ

Горбунов А. О.

студент, кафедры общей и неорганической химии, 3 курс

к.х.н., доц. *Скрипкин М. Ю.*

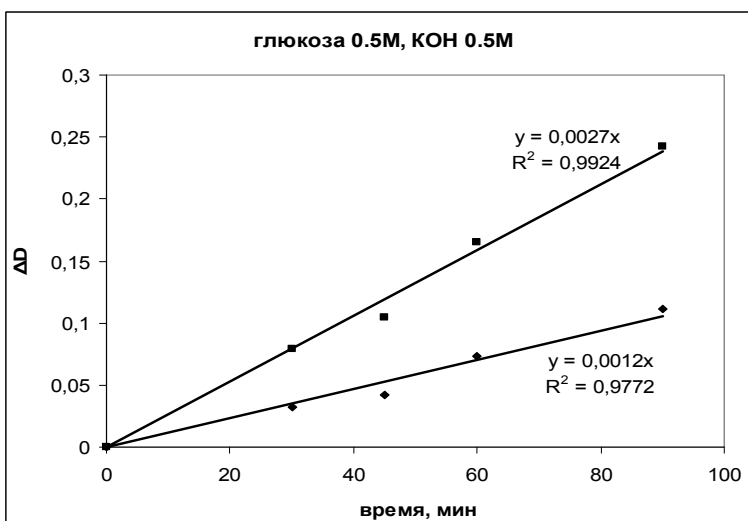
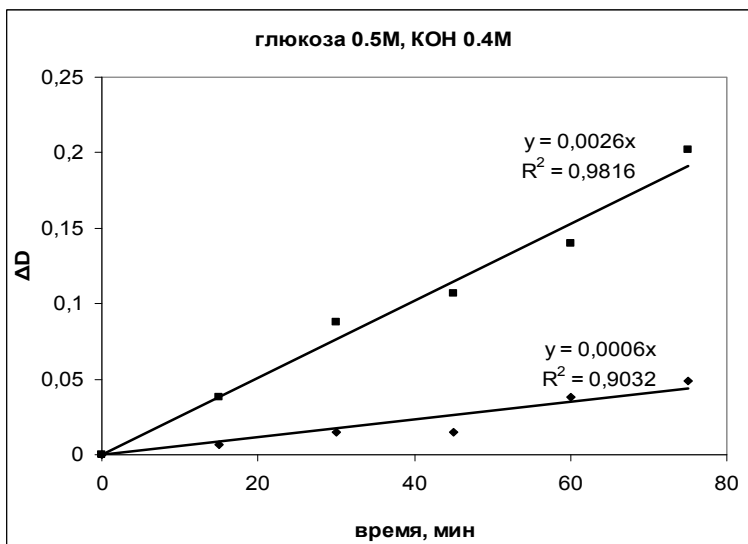
Механизм влияния низкочастотных акустических колебаний на растворы, в отличие от ультразвуковых волн, до конца не изучен и не получил адекватного объяснения. В работе [1] рассматривалось влияние инфразвуковых и низкочастотных волн на спектральные свойства водных растворов ДНК. Авторы связывают это влияние с разрушением или упрочнением водородных связей, столь важных для структуры молекул дезоксирибонуклеиновой кислоты. Однако в литературе нет данных по кинетике превращений органических веществ под действием звуковых волн. В связи с этим представляется актуальным изучить влияние волн данного диапазона именно на кинетику химических реакций, протекающих с участием биологически важных органических соединений.

В данной работе рассматривается влияние акустических колебаний с частотой 30 Гц на кинетику реакций превращений глюкозы в сильнощелочных водных растворах. Изменения, происходящие в растворе, фиксировались с помощью электронной спектроскопии поглощения. Варьируемыми параметрами в системах были концентрации реагентов и время экспозиции в звуковом поле. Результаты показали, что в различных условиях протекают разные химические реакции, что приводит к увеличению оптической плотности в разных диапазонах длин волн.

В качестве примера ниже приведены кинетические кривые для концентраций реагентов 0.5 М по глюкозе и 0.4–0.5 М по КОН. В данных системах наблюдалось отчётливое увеличение оптической плотности со временем в диапазоне с 290 до 340 нм с максимумом поглощения в

310 нм. Производная от изменения оптической плотности в максимуме поглощения по времени рассматривалась как условная скорость реакции. Данные хорошо аппроксимируются линейной зависимостью, что соответствует реакции псевдонулевого порядка.

При действии акустических волн условная скорость реакции увеличивается в 4.33 (0.4 М КОН) и 2.25 раза (0.5М КОН).



Л и т е р а т у р а

[1] Ayrapetyan, S. N., Stepanian, R. S., Ayrapetyan, G. S., Markarian, G. F. and Arakelian, A. G. // The World Wide Web Journal of Biology is an international publication of Epress Inc., 2000, Volume 5, № 51.

4-7

ПОЛУЧЕНИЕ ТОНКИХ ПОКРЫТИЙ ПАЛЛАДИЯ НА НИОБИИ И ВАНАДИИ ДЛЯ ОЧИСТКИ ВОДОРОДА

Дацкевич А. А.

студент, кафедра электрохимии, 5 курс

к.х.н., доц. *Астахова Р. К.*

Известно, что для экстракции водорода высокой чистоты из смеси газов широко используют тонкие палладиевые мембраны, которые обладают высокой селективностью и проницаемостью к водороду [1]. Однако применение этих мембран ограничивается их высокой стоимостью. В то же время, в металлах подгруппы ванадия (V, Nb, Ta) растворимость и проницаемость водорода довольно велика (растворимость при 20 °С 104 см³ Н/гр Nb). Поэтому, целью данной работы является разработка методики получения электрохимическим и химическим осаждением тонких, прочных, сплошных покрытий палладия на ванадии и ниобии. Так как поверхность этих металлов сильно окислена, то очень важна роль подготовки поверхности. Электроды из ванадия и ниобия обезжиривали, используя оксид магния с водой, затем загрязнения и окислы, химически связанные с поверхностью металла, удаляли травлением в растворе следующего состава: плавиковая кислота, азотная кислота, молочная кислота (объемное соотношение составляло 1:1:1), время травления изменялось от 0,5 до 1,5 минуты.

Электрохимическое осаждение палладия проводили из моноэтанолового электролита, приготовленного по методике, предложенной в работе [2], и из глицинатно-хлоридного электролита, описанного в работе [3]. Осаждение вели в гальваностатическом режиме.

Растворы для химического палладирования готовили по методике, представленной в работе [4].

В работе старались получить покрытия, имевшие толщину два-три микрона, так как при данной толщине достигается наибольшее качество покрытия без потери каталитических свойств, которыми оно обладает.

Толщина полученных покрытий определялась гравиметрически, по привесу осажденного палладия, так как для палладия известна масса покрытия (толщина 1 микрон на единицу поверхности (1 см^2) составляет $1,2 \text{ мг/см}^2$).

Были получены образцы ниобия и ванадия с осажденным на них палладиевым покрытием различной толщины и с помощью циклической вольтамперометрии рассчитана площадь активной поверхности палладия. По величине площадей под пиками адсорбции/десорбции атомарного водорода на вольтамперограммах, полученных при различной скорости развертки потенциала определяли количество электричества Q (мкКл) пошедшее на образование монослоя водорода на поверхности палладия. Площадь активной поверхности Сакт палладия рассчитывали из полученных значений Q .

Полученные образцы палладия на ванадии, имели сильно неоднородную поверхность. Циклические вольтамперограммы по своим свойствам сходны с вольтамперными кривыми чистого ванадия, нежели палладия, что говорит о том, что покрытия палладия не сплошные, имеется большое число трещин. Такие осадки невозможно применять в качестве мембран для очистки водорода.

Полученные образцы палладия на ниобии были охарактеризованы с помощью сканирующей электронной микроскопии. Было показано, что покрытия, полученные электрохимическим осаждением не отвечают нужным качествам, содержат многочисленные трещины и толщина покрытий не однородна, в то время как, при химическом осаждении покрытия получаются абсолютно сплошные.

Так же были сняты циклические вольтамперограммы палладиевых покрытий на ниобии в растворах, содержащих этанол, с целью проверки каталитических свойств полученных палладиевых покрытий для возможного применения в топливных элементах. Было получено, что в отличие от чистого ниобия, который каталитически не активен, электрод из ниобия с осажденным на него палладием проявляет каталитическую активность при окислении этанола в щелочной среде.

Следует отметить электролитические осадки палладия из глицинатно-хлоридных растворов. Такие осадки имели серый цвет, были плотными и механически прочными. Значительная шероховатость таких осадков, как отмечается в работе [5], делает целесообразным развитие исследований, результаты которых зависят от полученных осадков палладия, каталитические свойства которых изменяются с изменением активной поверхности.

Л и т е р а т у р а

[1] Tetsuya Ozaki, Yi Zhang, Masao Komaki, Chikashi Nishimura *International Journal of Hydrogen Energy*, **28**, 297–302 (2003).

[2] Красиков Б. С., Андреева Л. Е., Астахова Р. К., Либерт Б. Э. *Журнал прикладной электрохимии*, **11**, 2557, (1985).

[3] Никифорова Т. Г., Кравцов В. И. *XXIV Международная Чугаевская конференция по координационной химии. Санкт-Петербург. 15–19 июня*, 332, (2009).

[4] Maurizio Volpe, Rosalinda Inguanta, Salvatore Piazza, Carmelo Sunseri *Surface and Coating technology*, **200**, 5800–5806 (2006).

[5] Кравцов В. И., Никифорова Т. Г. *Электрохимия*, **34**, 313 (1998).

4-8

ОЧИСТКА ВОДЫ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИМ МЕТОДОМ В РЕАКТОРЕ ПРОТОЧНОГО ТИПА

Иванюха Л. М.

студент, кафедра ХТК, 5 курс

Родионов И. А.

аспирант, кафедра ХТК, 1 курс

д.х.н., проф. *Зверева И. А.*

В настоящее время актуальной является задача очистки воды от органических примесей и загрязнений. Современные методы очистки можно разделить на два типа. Деструктивные методы используют сильные окислители, такие как хлор или озон, выброс которых наносит вред окружающей среде. Недеструктивные методы (газовая продувка, сорбционные, мембранные методы) приводят лишь к извлечению загрязнений из воды, а проблема их уничтожения остается. Фотокаталитический метод является более экологически чистым, так как не требует использования токсичных реагентов и приводит к образованию минеральных продуктов, безопасных для окружающей среды и человека.

Данная работа посвящена исследованию процесса фотокаталитического разложения красителя метилового оранжевого с использованием катализатора диоксида титана, закрепленного на стеклянном носителе.

В ходе работы были решены следующие задачи:

- Разработана эффективная методика закрепления нанокристаллического фотокатализатора TiO_2 на стеклянном носителе, представляющем собой кварцевую крошку;
- Сконструирован и изготовлен лабораторный фотокаталитический реактор проточного типа;

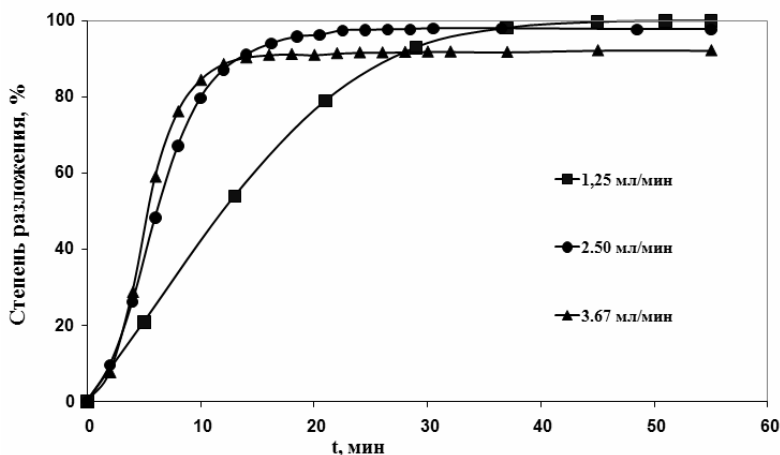
— Исследована зависимость скорости и степени фотокаталитического разложения красителя метилового оранжевого под воздействием УФ света от его исходной концентрации и скорости протекания через реактор;

Для контроля сплошности и однородности покрытия стеклянного носителя диоксидом титана, а также исследования устойчивости покрытий в водной среде использовался метод электронной микроскопии. Исследования проводились на сканирующем электронном микроскопе Carl Zeiss EVO 40EP. Степень разложения красителя метилового оранжевого определялась спектро-фотометрическим методом в интервале длин волн 190–700 нм на спектрофотометре Shimadzu UV-1650 PC.

Закрепление нанодисперсного катализатора на стеклянном носителе проводилось методом осаждения TiO_2 марки Degussa P25 из водной суспензии с последующим отжигом. Разработка эффективной методики включала в себя варьирование состава суспензии и исследование влияния ультразвуковой обработки суспензии на качество покрытий.

Кривые разложения красителя метилового оранжевого были получены при разных скоростях потока (0,5–3,67 мл/мин) для различных исходных концентраций красителя (6–100 мг/л). Во всех случаях прослеживалась следующая зависимость: чем больше скорость потока, тем раньше степень разложения выходит на стационарный уровень и тем меньше значение конечной степени разложения.

Основным результатом работы является достижение степени разложения красителя метилового оранжевого 99,9 % за 50 минут при скорости разложения красителя 0,015 мг/мин.



Зависимость степени разложения красителя метилового оранжевого от времени и скорости потока для случая исходной концентрации 12 мг/л

Изготовленный нами лабораторный фотокаталитический реактор проточного типа может быть применен для исследования эффективности данной фотокаталитической системы для разложения других органических загрязнителей воды: фенола, ацетона, хлорсодержащих органических соединений.

4-9

МИЦЕЛЛЯРНЫЕ СВОЙСТВА ВОДНЫХ РАСТВОРОВ СМЕСЕЙ АНИОННОГО ПАВ (SDS) И ИОННОЙ ЖИДКОСТИ, БРОМИДА 1-АЛКИЛ-3-МЕТИЛИМИДАЗОЛИЯ, ПО ДАННЫМ ПОТЕНЦИОМЕТРИИ И ФЛУОРИМЕТРИИ

Конева А. С.

магистрант, кафедра физической химии, 1 курс

к.х.н. *Сафонова Е. А.*

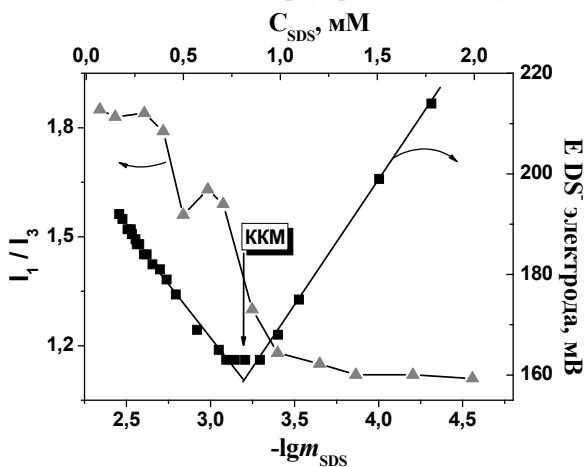
Ионные жидкости (ИЖ) — органические соли с температурой плавления ниже 100 °С — нашли широкое применение в качестве растворителей в «зеленой» химии, катализаторов, компонентов аналитических сенсоров, добавок, улучшающих свойства наноматериалов и др. [1].

Наличие гидрофобной и гидрофильной частей молекулы и способность ИЖ на основе алкилимидазолия (C_nMImX) с длиной углеводородной цепи $n \geq 8$ к мицеллообразованию в водных растворах [2] позволяют сравнивать ИЖ с типичными катионными поверхностно-активными веществами (ПАВ). Способность к самоорганизации ИЖ открывает возможности их использования как модуляторов поведения классических ионных ПАВ [3]. Особый интерес представляют водные растворы смесей катионной ИЖ и анионного ПАВ. Варьирование концентрации и соотношения компонентов позволяет получить системы с различным агрегативным и фазовым поведением.

В данной работе исследованы водные растворы типичного анионного ПАВ, додецилсульфата натрия (SDS), и ИЖ, бромидов 1-гексил-3-метилимидазолия (C_6MImBr) и 1-децил-3-метилимидазолия ($C_{10}MImBr$), при температуре 25 °С и 45 °С.

Методами потенциометрии и флуориметрии были определены значения критической концентрации мицеллообразования (ККМ) в области преимущественного содержания ИЖ. Для потенциометрических измерений были использованы изготовленные на кафедре физической хи-

мии ионоселективные электроды (ИСЭ) с полимерной мембраной, обратимой к ионам $[DS]^-$ или $[C_{10}MIm]^+$, а также электрод с поликристаллической мембраной, селективной к аниону брома (марка ХС-Br-001). Переход к мицеллярной области проявляется в виде изломов на потенциометрических кривых вследствие чувствительности ИСЭ к активности ионов мономерных форм ПАВ или несвязанных противоионов. Флуориметрические измерения проводились на спектрофлуориметре «Флуорат-02 Панорама», в качестве флуористрирующего агента использовали пирен. При образовании мицелл пирен преимущественно сольбилизируется в их углеводородное ядро. Изменение полярности окружения пирена приводит к изменению интенсивности флуоресценции. ККМ определяли по излому на графике концентрационную зависимость отношения интенсивностей флуоресценции двух пиков I1/I3.



Значения ККМ, полученные разными методами, взаимосогласуются.

Для растворов смеси SDS и $C_{10}MImBr$ имеет место эффект синергизма, характерный для многих катион-анионных смесей ПАВ [4]. Значение ККМ для эквимольного соотношения ПАВ — ИЖ (0.16 мМ) на ~ 2 порядка меньше по сравнению с раствором SDS. При добавлении C_6MImBr уменьшение ККМ менее значительно (~ 1 порядка), чем в случае $C_{10}MImBr$. При увеличении температуры исследования, область ККМ становится более широкой.

Для определения ККМ использовали только гомогенные растворы. В ходе работы качественно были обнаружены области гетерогенности: выпадение кристаллического осадка, наличие ламеллярной фазы. Фазовое поведение изучаемых систем является объектом дальнейшего исследования.

Л и т е р а т у р а

[1] Шведене Н. В., Чернышёв Д. В. в, Плетнёв И. В., *Ж. Рос. хим. об-ва им. Д. И. Менделеева* **LII**, 2, 80–91 (2008).

[2] J. Luczak, J. Hupka, J. Thöming, C Jungnickel, *Colloids Surf. A*, **329**, 125–133 (2008).

[3] N. A. Smirnova, A. A. Vanin, E. A. Safonova, I. B. Pukinsky, Yu. A. Anufrikov, A. L. Makarov, *J. Colloid Interface Sci.* **336**, 793–802 (2009).

[4] P. M. Holland, D. N. Rubingh, *Mixed Surfactant Systems*, *ACS Symposium Series* **501**, Washington, DC (1992).

4-10

СВОЙСТВА ИОНПРОВОДЯЩИХ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ПЛЕНОК СОСТАВА 0,7AgI–0,3ZnO

Кориков К. А.

студент, кафедра лазерной химии и лазерного материаловедения, 5 курс

к.ф.-м.н. *Томаев В. В.*

Методом лазерной абляции получены пленки двух видов: AgI и 0,7AgI–0,3ZnO. Методом импедансной спектроскопии исследована проводимость пленок.

Изучалась возможность стабилизации высокотемпературной и высокопроводящей α -фазы AgI в области низких температур за счет чередования нанофрагментов фазы AgI и ZnO в процессе напыления.

Напыление пленок на корундовую подложку с уже сформированной контактной группой (рис. 1) проводилось методом лазерной абляции с помощью эксимерного ультрафиолетового лазера Xe–Cl с длиной волны излучения 308 нм, мощностью импульсов 10 мДж, длительностью 30 нс, частотой следования 14 Гц.

Переключение лазерного луча с одной мишени на другую с одновременным использованием режима счета лазерных импульсов для контроля толщины напыляемых слоев позволяло создавать чередующиеся нанофрагменты фаз AgI и ZnO во всем объеме.

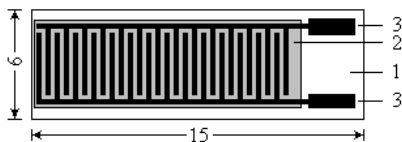


Рис. 1. Конструкция образца с пленкой на основе AgI:

1 — подложка, 2 — пленка на основе AgI, 3 — контакты из Ni

Частотные измерения реальных и мнимых частей комплексного импеданса при температурах от 300 К до 443 К и в диапазоне частот от 100 Гц до 1 МГц были выполнены с использованием потенциостата-гальваностата Autolab PGSTAT 30 (Нидерланды) с импедансным модулем FRA2.

На рис. 2 приведены зависимости мнимой части импеданса от действительной при различных температурах для однофазной пленки AgI, имеющей толщину ~ 180 нм. Низкочастотные хвосты на зависимостях мнимой части импеданса от действительной характеризуют с одной стороны наличие диффузионных процессов на границе электрод/пленка (элемент Варбурга, представляющий собой прямую линию, проходящую под углом $\sim 45^\circ$ к осям Z' и $-Z''$), а с другой барьерный слой на этой же границе (емкость двойного слоя, представляющая собой прямую линию, проходящую параллельно оси $-Z''$). В высокочастотной части на зависимостях мнимой части импеданса от действительной для всех температур наблюдается полукруг (параллельная цепочка, составленная из сопротивления и емкости), который отражает электрические свойства слоя «объема» пленки.

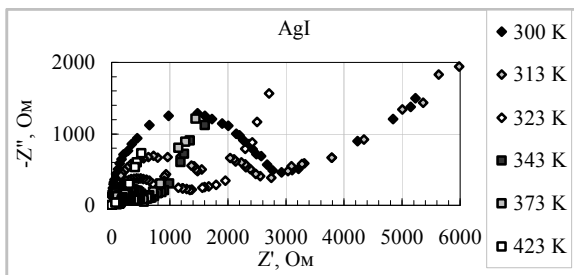


Рис. 2. Годограф импеданса Z для пленки AgI

На рис. 3 приведены зависимости мнимой части импеданса от действительной при различных температурах для двухфазной пленки $0,7\text{AgI}-0,3\text{ZnO}$, имеющей толщину ~ 200 нм.

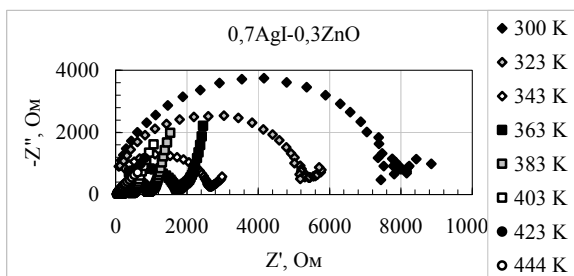


Рис. 3. Годограф импеданса Z для пленки $0,7\text{AgI}-0,3\text{ZnO}$

Показано, что в двухфазной пленке $0,7\text{AgI}-0,3\text{ZnO}$ в отличие от пленки AgI происходит стабилизация электрических характеристик, а отсутствие низкочастотных хвостов для состава $0,7\text{AgI}-0,3\text{ZnO}$ при температурах близких к комнатным, свидетельствует об отсутствии необратимых процессов на границе пленка/электрод.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 08-03-00452)

4-11

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СТЕКОЛ СИСТЕМЫ $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-NaPO}_3$

Крийт В. Е.

аспирант, кафедра ХТТ, 2 курс

Гальперина А. Я.

студент, кафедра ХТТ, 4 курс

д.х.н., проф. *Пронкин А. А.*

В последние годы пристальное внимание ученых привлекают электрические характеристики твердых электролитов (ТЭЛ). Подавляющее число работ посвящено изучению кристаллических ТЭЛ, хотя стеклообразные композиции того же состава, как правило, обладают электрической проводимостью превышающей в сотни раз электропроводность кристаллических ТЭЛ. Кроме того, из стеклообразных композиций, по хорошо отработанной стекольной технологии, можно изготовить детали различной формы, в то время как из кристаллических это затруднительно.

Увеличить электрическую проводимость можно за счет уменьшения энергии активации и увеличения числа носителей тока. Возрастающие концентрации щелочных ионов, являющихся носителями тока в стеклах $\text{Me}_2\text{O-SiO}_2$, $\text{Me}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$, $\text{Me}_2\text{O-P}_2\text{O}_5$ и т. д., где Me — щелочные металлы с ограниченной областью стеклообразования. Поэтому с целью модификации анионной составляющей структуры, в состав стекла можно вводить соединения, содержащие галоген-ионы, ионы серы, селена и т.п. [1]. В настоящей работе изучено влияние ионов SO_4^{2-} на концентрацию носителей тока (ионов Na), энергию электропроводности (E_σ) и саму электропроводность в стеклах системы $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-NaPO}_3$.

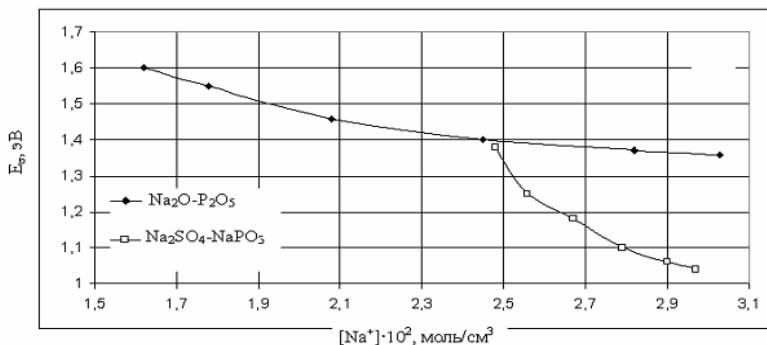


Рис. 1. Зависимость энергии активации электропроводности E_a от объемной концентрации ионов натрия в стеклах систем $Na_2O-P_2O_5$ и $Na_2SO_4-NaPO_3$

Проведено сопоставление этих свойств с аналогичными характеристиками синтезированных нами стекол $Na_2O-P_2O_5$ (рис. 1 и рис. 2), а также с данными полученными другими авторами [2].

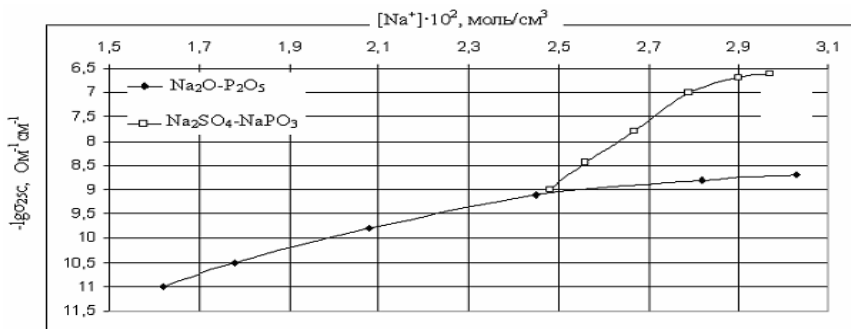


Рис. 2. Зависимость логарифма удельной электропроводности $lg \sigma_{25C}$ от объемной концентрации ионов натрия в стеклах систем $Na_2O-P_2O_5$ и $Na_2SO_4-NaPO_3$

Как видно из рис. 1 и рис. 2 объемная концентрация носителей тока в стеклах системы $Na_2SO_4-NaPO_3$ меньше чем в стеклах системы $Na_2O-P_2O_5$ тем не менее удельная электрическая проводимость при 25 °C возрастает примерно в 700 раз, а энергия активации электропроводности у стекол с максимальным содержанием ионов натрия падает с 1,37 до 1,05 эВ. Наблюдаемое возрастание электропроводности интерпретировано с точки зрения как возрастания концентрации носителей тока, так и падения энергии активации электропроводности, что обусловлено образованием смешанных сульфатнофосфатных полимерных фрагментов

структуры стекла. Энергия диссоциации (E_g) подобных полимерных фрагментов с образованием ионов натрия, ниже, чем E_g чисто оксидных фрагментов. Таким образом, резко возрастает число носителей тока как за счет увеличения концентрации ионов натрия, так и за счет возрастания степени диссоциации полимерных фрагментов структуры.

Л и т е р а т у р а

[1] Соколов И. А. Стеклообразные твердые электролиты. Структура и химические свойства. СПб. Изд-во СПбГПУ. 2009. 391 с.

[2] Нараев В. Н., Пронкин А. А. Исследование природы носителей электрического тока в стеклах системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5$ // Физика и химия стекла 1998.Т.24.№ 4.С.517–523.

4-12

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ФОРМ ВАНИЛИНА

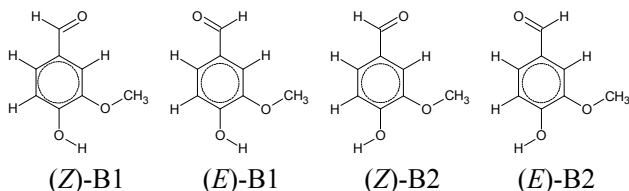
Макарова М. В.

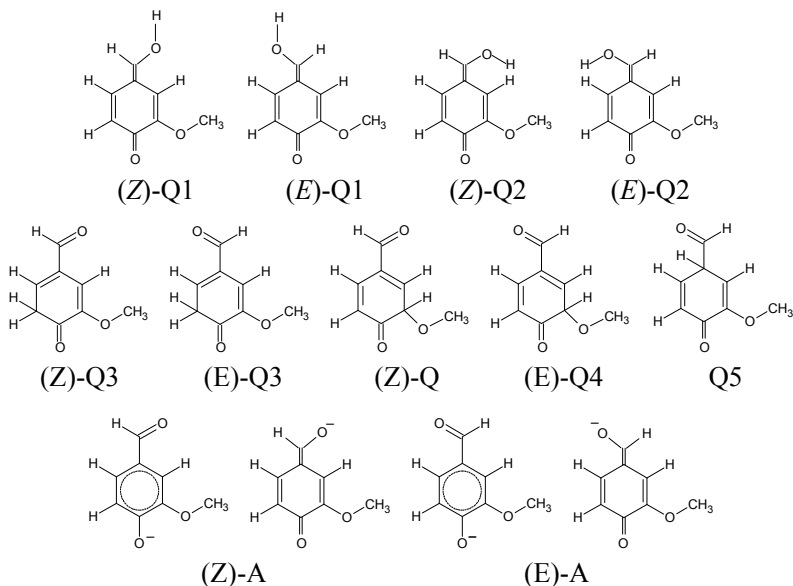
магистрант, кафедра квантовой химии, 1 курс

к.х.н., доц. *Семенов С. Г.*

Интерес к электронному строению электронейтральных и ионизированных форм ванилина обусловлен исследованием высокой реакционной способности лигнина и его производных в процессах варки древесины, а также с изучением реакций лигнификации.

В настоящей работе квантово-химическим методом (U)B3LYP/cc-pVTZ с использованием компьютерной программы GAUSSIAN 03 [1] определены равновесные структурные параметры, дипольные моменты, относительные энергии, колебательные спектры и потенциалы ионизации ряда конформеров бензойдной (B), *n*- и *o*-хиноидных (Q) и депротонированной анионной (A) форм ванилина (в вакууме и в поляризуемой среде с диэлектрическими характеристиками воды):





Установлено, что как в газовой фазе, так и в воде должна преобладать бензоидная форма. Энергия оптимального *n*-хиноидного конформера (Z)-Q1 выше энергии наиболее энергетически выгодного конформера (Z)-B1 на 22 ккал/моль в вакууме и на 15 ккал/моль в воде. Внутримолекулярная водородная связь понижает энергию конформера (Z)-B1 относительно конформера (Z)-B2 на 4.3 ккал/моль. *n*-Хиноидные формы существенно превосходят бензоидные формы по дипольным моментам. Переход в *n*-хиноидную форму из бензоидной усиливает нуклеофильность и электрофильность ванилина.

Для аниона получена структура, промежуточная между бензоидной и *n*-хиноидной, и значительная энергия поляризационной стабилизации в воде, равная 57 ккал/моль.

Л и т е р а т у р а

[1] Frisch M. J., Trucks G. W., Schlegel H. B., Scuseria G. E., Robb M. A., Cheeseman J. R., Montgomery J. A., Jr., Vreven T., Kudin K. N., Burant J. C., Millam J. M., Iyengar S. S., Tomasi J., Barone V., Mennucci B., Cossi M., Scalmani G., Rega N., Petersson G. A., Nakatsuji H., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Klene M., Li X., Knox J. E., Hratchian H. P., Cross J. B., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R. E., Yazyev O., Austin A. J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J. W., Ayala P. Y., Morokuma K., Voth G. A., Salvador P., Dannenberg J. J., Zakrzew-

ski V. G., Dapprich S., Daniels A. D., Strain M. C., Farkas O., Malick D. K., Rabuck A. D., Raghavachari K., Foresman J. B., Ortiz J. V., Cui Q., Baboul A. G., Clifford S., Cioslowski J., Stefanov B. B., Liu G., Liashenko A., Piskorz P., Komaromi I., Martin R. L., Fox D. J., Keith T., Al-Laham M.A., Peng C. Y., Nanayakkara A., Challacombe M., Gill P. M. W., Johnson B., Chen W., Wong M. W., Gonzalez C., Pople J. A. GAUSSIAN-03, Rev. B.05. Pittsburgh PA: Gaussian, 2003.

4-13

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТАЛЛ-КОМПОЗИТНЫХ СИСТЕМ ПОЛИАНИЛИН—ЗОЛОТО

Обрезков Н. П.

аспирант, кафедра электрохимии, 2 курс,

Смирнова А. А.

студент, кафедра электрохимии, 5 курс

д.х.н., проф. *Малеев В. В.*

Полианилин (PANI) является одним из наиболее широко изученных проводящих полимеров. Он занимает особое положение среди большого числа проводящих полимеров за счет высокой химической устойчивости и высокой электроактивности в растворах электролитов. Трехмерная пористая структура полимера позволяет использовать PANI как проводящую матрицу для включения частиц металлов из растворов их солей и создавать на этой основе новые композитные материалы.

Системы с внедрением в полимерную матрицу частиц такого металла как золото представляют помимо научного значения большой практический интерес в связи с возможностью получения электродных материалов с высокой каталитической активностью.

Синтез пленки PANI был проведен на золотом электроде в потенциодинамическом режиме. Дальнейшее применение высоких анодных потенциалов (1 В (х.с.э.)) способствует растворению золота и переходу его в пленки. Для облегчения этого процесса, синтеза были проведены в растворах, содержащих различные добавки хлорид-ионов. Количество хлоридных комплексов золота, образовавшихся при использовании данной процедуры, были определены при помощи циклической вольтамперометрии, путем записи кривых электровосстановления этих пленок, содержащих включения частиц золота. Характеристика полученных композитных материалов PANI/Au осуществлена методом цикли-

ческой вольтамперометрии. Исследована зависимость количеств образующихся комплексов золота от времени выдержки анодного потенциала и от концентрации хлорид-ионов в растворе.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 10-03-00793)

4-14

СРАВНИТЕЛЬНЫЕ ИСПЫТАНИЯ ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИХ рН-ДАТЧИКОВ ВО ФТОРИДСОДЕРЖАЩИХ РАСТВОРАХ

Панкратова Н. М.

студент, кафедра физической химии, 5 курс

Пономарев И. А.

студент, кафедра физической химии, 4 курс

к.х.н., *Кирьянов А. А.*

Рутинная процедура измерения параметра рН технологических сред зачастую оказывается непреодолимой вследствие наличия в растворах фторидсодержащих компонентов. Вместе с тем потребности в селективных потенциометрических датчиках, устойчивых к действию плавиковой кислоты, чрезвычайно велики. Этот вопрос занимает умы исследователей на протяжении нескольких десятилетий; предложены несколько вариантов потенциометрических датчиков, имеющих, однако, значительные ограничения на применение.

В докладе представлены результаты экспериментов, проведённых с потенциометрическими рН-датчиками трёх типов: сурьмяным, хингидронными на основе пластифицированной мембраны и стеклянными электродами; отмечены их преимущества и недостатки. Первые два типа электродов не универсальны, их использование имеет принципиальные ограничения, не связанные с наличием фторид-ионов в растворе. Центральное место в исследовании отведено свойствам стеклянных электродов в средах, различающихся значениями рН и CF_3^- .

Приведён сравнительный анализ потенциометрических свойств электродов из стёкол разных составов, в том числе в динамических режимах. Отмечено, что характер их поведения во фторидсодержащих растворах существенно различается. Пребывание электрода в растворе, содержащем фторид-ионы, сопровождается травлением поверхности селективной мембраны, которое приводит к резкому изменению потен-

циала. Наблюдаемые скачки потенциала воспроизводимы при заданных комбинациях параметров pH и CF^- , но различны для электродов из стёкол разных составов. Установлено, что стёкла, обычно используемые для изготовления промышленных электродов, обладают весьма слабой устойчивостью к действию фторидсодержащих растворов.

По результатам динамических экспериментов обозначены пути изменения составов с целью получения стеклянного датчика, пригодного для измерения pH в кислых растворах, содержащих фторид-ионы. Решение поставленной задачи имеет большое практическое значение, поскольку именно стеклянный электрод является наиболее точным, универсальным и удобным в использовании инструментом в сравнении с другими известными pH-датчиками.

4-15

ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГИДРОФОБИЗИРОВАННЫХ СТЕКЛЯННЫХ ЭЛЕКТРОДОВ

Пономарев И. А.

студент, кафедра физической химии, 4 курс,

Панкратова Н. М.

студент, кафедра физической химии, 5 курс

к.х.н., *Кирьянов А. А.*

Модификация поверхности селективной мембраны стеклянного электрода является одним из способов направленного изменения свойств потенциометрического датчика. Вместе с тем, исследование эффектов изменения поверхностных слоев стеклянной мембраны имеет значение для разработки теоретического описания её функционирования.

В последние годы широкое распространение получила теоретическая модель диссоционного механизма природы селективного поведения стеклянного электрода, предложенная Фридрихом Бауке [1]. В основу теории положены представления об особых диссоционно-ассоционных процессах на самой поверхности стеклянной мембраны, определяющих величину фазового граничного потенциала; резкой критике подвергнута ионообменная теория стеклянного электрода, разработанная «школой Б. П. Никольского и М. М. Шульца» в СПбГУ.

В докладе представлены результаты потенциометрических исследований гидрофобизированных рН-метрических электродов из стекол нескольких составов. В качестве активного агента использован триметилхлорсилан (~5 %-ный раствор в толуоле).

Установлено, что на поверхности стеклянной мембраны образуется плохопроводящая гидрофобная пленка, которая, однако, быстро теряет свои изолирующие свойства и не оказывает существенного влияния на потенциометрические характеристики электрода. Травление гидрофобизированных электродов растворами HF не отличается от травления обычных вымоченных электродов. Сделано заключение, что гидрофобизация может быть использована как способ защиты внутреннего выщелоченного слоя на поверхности стеклянной мембраны от воздействий раствора, и как полезный прием для уменьшения смачивания стеклянной мембраны раствором, например в газочувствительных датчиках с воздушным зазором.

Результаты измерений потенциометрических характеристик мембран с заведомо различными поверхностными слоями рассмотрены в свете теоретической модели Ф. Бауке.

Л и т е р а т у р а

1. Electrochemistry of glasses and glass melts, including glass electrodes / H. Bach, F. G. K. Baucke, D. Krause, ed. Springer. Berlin. 450 p. (2001).

4-16

ТЕРМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ КАТИОНОУПОРЯДОЧЕННЫХ СЛОИСТЫХ ПЕРОВСКИТОПОДОБНЫХ ОКСИДОВ

ANdTiO_4 И $\text{A}_2\text{Nd}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ (A = Na, K)

Санкович А. М.

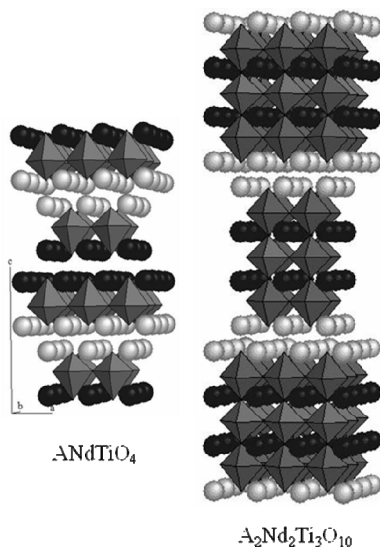
аспирант, кафедра ХТК, 1 курс

д.х.н., проф. *Зверева И. А.*

Интерес к слоистым перовскитоподобным оксидам вызван широким спектром физико-химических свойств (электрических, оптических, каталитических), что делает эти соединения перспективными материалами для практического применения в электронике, энергетике, химической промышленности. Вместе с тем, устойчивость и процессы их

распада до настоящего времени остаются недостаточно изученными, хотя без данных о термической устойчивости невозможно их успешное применение в высокотемпературной области.

В настоящем докладе представлены результаты исследования термической устойчивости оксидов ANdTiO_4 и $\text{A}_2\text{Nd}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ ($A = \text{Na}, \text{K}$). Все вышеперечисленные оксиды относятся к перовскитоподобным фазам и построены по блочному принципу путем чередования фрагментов структуры перовскита и слоев со структурой каменной соли.



Различие структуры соединений ANdTiO_4 и $\text{A}_2\text{Nd}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ заключается в толщине перовскитового слоя, образованного двумерным каркасом октаэдров TiO_6 , которая в $\text{A}_2\text{Nd}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ в три раза больше, чем в ANdTiO_4 . Особенностью структуры этих соединений является полное упорядочение катионов щелочного и редкоземельного элементов по структурным позициям в чередующихся слоях.

Термическая устойчивость слоистых оксидов исследована вплоть до температуры 1400°C методом изотермического отжига и закалки с последующим рентгенофазовым анализом и методами термического анализа с постоянной скоростью нагрева (ТГА и ДСК). Выявлен структурно-химический механизм распада слоистых структур и температурные интервалы фазовых превращений. Установлено, что слоистые оксиды $\text{A}_2\text{Nd}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ с утроенной толщиной перовскитового слоя более устойчивы к высокотемпературному воздействию и эти соединения являются продуктами разложения ANdTiO_4 наряду с титанатами Nd_2TiO_5 и

$\text{Nd}_2\text{Ti}_3\text{O}_9$. Оксиды $\text{A}_2\text{Nd}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ претерпевают распад при более высокой температуре (1400 °C) на $\text{Nd}_{2/3}\text{TiO}_3$ и $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$. Установлено, что натрийсодержащие соединения стабильнее калийсодержащих.

С кристаллохимических позиций проведен сравнительный анализ устойчивости исследуемых соединений. Причина различного термического поведения слоистых оксидов заключается в различной степени анизотропии их структуры. При формировании слоистой структуры координационные полиэдры искажаются путем одновременного удлинения и укорочения аксиальных связей, кроме того, в случае KNdTiO_4 имеет место взаимный наклон октаэдров, что понижает симметрию оксида по сравнению с NaNdTiO_4 и делает его менее устойчивым. Различия в длине мостиковой связи А–О, соединяющей различные слои, при одинаковом координационном окружении катионов щелочного металла A^+ (КЧ = 9) во всех соединениях приводит к большей устойчивости слоистой структуры $\text{A}_2\text{Nd}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$.

Данное исследование показывает, что при высокой температуре слоистые титанаты ANdTiO_4 (с одним слоем перовскита) и $\text{A}_2\text{Nd}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ (с тремя слоями перовскита) стремятся перейти в более устойчивую структуру либо перовскита, либо в слоистую структуру, но с большим числом перовскитовых слоев. Этот экспериментальный факт доказывает более узкие пределы термической устойчивости искусственно синтезированных катионоупорядоченных слоистых структур по сравнению со структурой перовскита и повышение термической устойчивости по мере увеличения числа перовскитовых слоев в слоистой структуре.

4-17

СПЕКТРОСКОПИЯ КОМПЛЕКСОВ ЛАНТАНОИДОВ С ТЕТРАФЕНИЛПОРФИРИНОМ

Старикова Т. А.

аспирант, кафедра физической химии, 1 курс

Тоболкина Е. А.

студент, кафедра физической химии, 5 курс

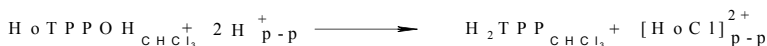
д.х.н. *Пендин А. А.*, к.х.н. *Шумилова Г. И.*

Комплексообразовательная способность лантаноидов с порфиринами зависит от природы металла. Для металлов подгруппы лантаноидов характерна неблагоприятная для орбитальной гибридизации электрон-

ная структура, так как достраивающиеся 4f-оболочки расположены очень глубоко.

В качестве объектов исследования были выбраны комплексы тетрафенилпорфирина (TPP) с лантаноидами: DyTPPB_r, HoTPPCl, ErTPPCl, LuTPPAsAc.

Методом двухфазного спектрофотометрического титрования с обязательным потенциометрическим контролем pH среды изучены их протолитические свойства. В процессе титрования, при уменьшении pH водного раствора электролита, оптическая плотность раствора тетрафенилпорфирина с лантаноидом в хлороформе увеличивается, но при низких значениях pH оптическая плотность начинает уменьшаться, что может свидетельствовать о протонизации порфирина и одновременном выходе металла из металлопорфирина. Комплекс тетрафенилпорфирина с металлами группы лантаноидов разрушается согласно следующей гетерогенной необратимой реакции (на примере гольмия):



Выход металла из металлопорфирина напрямую зависит от положения металла в группе лантаноидов. Так, комплекс тетрафенилпорфирина с Lu⁷¹ разрушается при pH~0,5, с Er⁶⁸ при pH~1,5, с Ho⁶⁷ при pH~1,8, с Dy⁶⁶ при pH~2,4. Отсюда следует, что прочность комплекса металла с порфирином увеличивается с увеличением числа электронов на 4f-оболочке, и тогда выход металла из металлопорфирина произойдет при более низком значении pH.

В щелочной области при pH>7 возможен ионный обмен аниона на гидроксид-ион (на примере гольмия):



где черта сверху означает принадлежность к органической фазе.

Кажущаяся константа гетерофазной реакции определяется:

$$K = \frac{[\overline{\text{HoTPPON}}][\text{Cl}^-]}{[\overline{\text{HoTPPCl}}][\text{OH}^-]}$$

На основании спектральных данных были рассчитаны числа частиц экстралиганда, замещаемых в ходе этих процессов, и кажущиеся константы гетерофазной реакции, которые подтвердили правильность выводов о протекании реакции обмена аниона на гидроксид-ион в щелочной области.

ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА НА СТЕКЛОУГЛЕРОДЕ, МОДИФИЦИРОВАННОМ НАНОЧАСТИЦАМИ ЗОЛОТА

Тарковская М. В.

студент, кафедра электрохимии, 5 курс

д.х.н., проф. *Кондратьев В. В.*

Наноразмерные частицы золота проявляют интересные электрооптические и электрокаталитические свойства, что находит свое применение в области катализа и создания сенсоров на их основе. Один из простых способов получения наночастиц золота на поверхности электропроводящих подложек заключается в электроосаждении золота при контролируемых условиях. Электроосаждение изолированных наночастиц золота может происходить в системах со слабо выраженным взаимодействием зародышей металла с подложкой.

В настоящей работе проведено исследование условий получения частиц золота на поверхности стеклоуглерода и электрохимических свойств модифицированных наночастиц золота на стеклоуглеродной подложке (СУ/Au_{nano}) электродов.

Электроосаждение золота на СУ-подложке проводили из растворов H₂AuCl₄ в потенциостатических условиях при варьируемом времени осаждения золота (2–400 сек) при потенциале -0.3 В. Плотность и размер частиц золота на поверхности электрода были оценены с помощью сканирующей электронной микроскопии. Найдено, что при временах осаждения до 20 секунд размер полученных наночастиц составлял около 20–30 нм.

Электрохимическое поведение СУ/Au_{nano} электродов было исследовано в растворах 0,1 М H₂SO₄ в присутствии хлорид-ионов. Показано, что по сравнению с поликристаллическим золотым электродом, частицы золота проявляют повышенную активность в реакциях окисления в присутствии хлорид-ионов. Изучено электрокаталитическое восстановление перекиси водорода на СУ/Au_{nano} электродах при различных временах осаждения частиц золота в растворах 0,2 М фосфатного буфера (рН = 6,86). Установлено, что токи электровосстановления H₂O₂ на СУ/Au_{nano} электродах на порядок превышают токи на подложке, что указывает на высокую каталитическую активность частиц золота в отношении исследуемого процесса. Волна восстановления на СУ/Au_{nano} смещается в сторону более положительных потенциалов. Таким образом, процесс восстановления H₂O₂ преимущественно проте-

кает на частицах золота, выступающих как ансамбль микроэлектродов на поверхности СУ-подложки. Следует отметить, что на поликристаллическом золотом электроде с тем же размером видимой поверхности чувствительность к реакции восстановления перекиси водорода была существенно меньше, что можно объяснить высокой площадью поверхности наночастиц золота и, возможно, их повышенной активностью.

Исследования на вращающемся дисковом электроде показали, что предельный ток восстановления имеет диффузионную природу и подчиняется уравнению Левича при скоростях вращения 1000–3500 об/мин. Изучена зависимость волны восстановления перекиси водорода от времени осаждения частиц золота на поверхности СУ. Показано, что с ростом степени заполнения поверхности предельный ток возрастает и достигает насыщения при временах осаждения около 150–200 сек. Это можно связать с предельным заполнением поверхности стеклогуглерода осадком золота, который наблюдался на электроде визуально — стеклогуглерод был покрыт тонкой пленкой золота.

В диапазоне концентраций перекиси водорода $5 \cdot 10^{-5}$ – $8 \cdot 10^{-3}$ М наблюдалась линейная зависимость предельного тока от концентрации H_2O_2 , что позволяет использовать модифицированные электроды СУ/Auano в качестве вольтамперометрических сенсоров для определения перекиси водорода.

4-19

СПЕКТРАЛЬНЫЕ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПЛЕКСА ЭРБИЯ С ТЕТРАФЕНИЛПОРФИРИНОМ

Тоболкина Е. А.

студент, кафедра физической химии, 5 курс

к.х.н. *Шумилова Г. И.*

На основании спектров поглощения комплексов тетрафенилпорфирина (ТРР) с лантаноидами: CeТРРАсАс, DyТРРВr, HoТРРCl, ErТРРCl, LuТРРАсАс для исследования был выбран ErТРРCl.

При контакте водных растворов электролитов с раствором металлопорфирина в хлороформе наблюдается значительное влияние рН водного раствора на спектральные характеристики ErТРРCl. В процессе титрования с уменьшением рН водного раствора электролита оптическая плотность раствора тетрафенилпорфирина с лантаноидом в хлоро-

форме увеличивается. Это наблюдается до значения $pH = 1,5$, после которого оптическая плотность уменьшается. Наблюдаемые изменения могут свидетельствовать о постепенной протонизации порфирина и выходе металла из комплекса при $pH = 1,5$. Косвенным подтверждением происходящих процессов является изменение окраски раствора $EgTPPCl$ в хлороформе с розового на зеленый (цвет безметалльного комплекса тетрафенилпорфирина).

Уникальные комплексообразующие свойства металлопорфиринов позволяют применять их в качестве мембраноактивных компонентов в мембранах ионоселективных электродов. Это послужило основанием для исследования $EgTPPCl$ в этом качестве.

Были изготовлены поливинилхлоридные мембраны с $EgTPPCl$ и дибутилфталатом (растворитель-пластификатор). Для мембран на основе металлопорфиринов характерно значительно влияние pH исследуемых растворов, поэтому важно было выяснить область pH , в которой это влияние минимально. Оказалось, что в интервале $pH = 3-8$ влияние значительно, а в кислой и щелочной областях pH практически не влияет на потенциал мембран. Опыт по влиянию концентрации фонового раствора электролита ($NaNO_3$) показал, что вид кривых $E-pH$ зависит от концентрации $NaNO_3$: с разбавлением увеличивается угол наклона линейной части кривой, с ростом концентрации сужается интервал области зависимости (при $1,0M NaNO_3$: $pH = 3-5$).

Характер полученных кривых $E-pH$ предполагает наличие в кислой области (до $pH < 1,5$) — анионной функции, в щелочной — катионной. Это подтверждается проведенными экспериментами.

При $pH = 3,0$ получены анионные функции: NO_3^- , оксалат-ион, при $pH = 8,5$: Na — функция.

Продолжение исследования предполагает определение наличия других ионных функций и селективности исследуемых мембран двумя независимыми методами: методом бионных потенциалов и методом смешанных растворов.

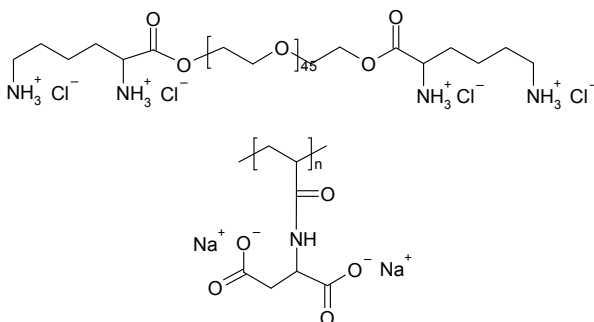
МОДЕЛИРОВАНИЕ ГЕЛЕОБРАЗОВАНИЯ В РАСТВОРЕ,
СОДЕРЖАЩЕМ ЛИНЕЙНЫЙ РЕГУЛЯРНЫЙ ПОЛИАНИОН
И ПОЛИМЕР С ПОЛОЖИТЕЛЬНО ЗАРЯЖЕННЫМИ
ТЕРМИНАЛЬНЫМИ ГРУППАМИ

Цырульников С. А.

студент, кафедра физической химии, 3 курс

д.х.н. *Викторов А. И.*

В нашей работе мы рассматриваем трехкомпонентную систему, в которой экспериментально наблюдалось образование физических гелей. Система представляет собой водный раствор полиэлектролитов, формулы которых приведены ниже:

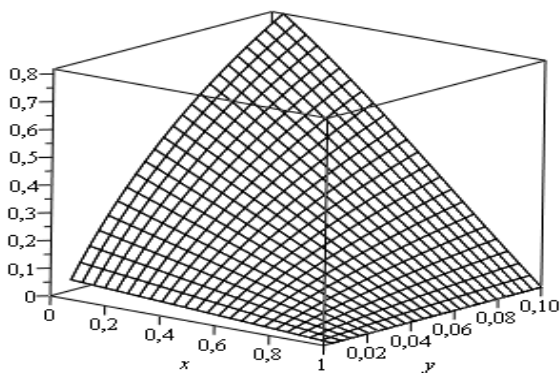


Моделирование проводилось в рамках теории поля средних сил. Выражение для энергии Гельмгольца раствора получено на основе молекулярно-статистического подхода Семенова и Рубинштейна [1].

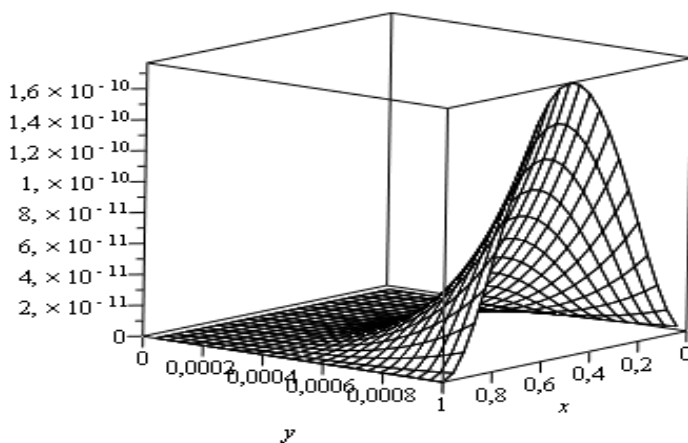
Нами найдены выражения для вероятностей образования кластеров разного размера, построена фазовая диаграмма, получены функции, описывающие доли золя и геля в системе. Найдена функция, описывающая наиболее вероятное число физических сшивок между макромолекулами. На основании полученных зависимостей с помощью результатов теорий Штокмайера [2] и Флори [3] найден порог гелеобразования (линия перколяции). Также нами изучено влияние состава раствора, степени полимеризации полианиона и электростатических взаимодействий на поведение системы.

Ниже приведены диаграммы долей аминогрупп, участвующих в образовании связей и вероятностей образования связи между макромолекулами в зависимости от текущего состава системы и исходных объемных долей полимеров.

Значения долей активных амино групп в системе



Значения вероятностей образования связи между цепями



Л и т е р а т у р а

- [1] Semenov A. N., Rubinstein M. *Macromolecules*, **31**, 1373–1385 (1998).
- [2] Stockmayer W. H. *J. Chem Phys*, **11**, 45–55 (1943).
- [3] Flory P. J. *Principles of polymer chemistry*; Cornell Univ. Press: Ithaca, NY, 1953.

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ НЕИЗОВАЛЕНТНОГО КАТИОННОГО
ЗАМЕЩЕНИЯ $Gd \rightarrow Sr$ В МАТРИЦЕ $Gd_2SrFe_2O_7$ **Шилова А. В.**

студент, кафедра ХТК, 3 курс

Числова И. В.

магистрант, кафедра ХТК, 2 курс

д.х.н., проф. *Зверева И. А.*

Один из важных видов керамики — ферритовая керамика. Ее используют в электронике, например в устройствах памяти, и в качестве катализаторов в химической промышленности. Для разработки управляемой технологии получения ферритовых изделий с высоким выходом и обладающих требуемыми магнитными и другими характеристиками, необходимо обеспечение получения заданной кристаллической структуры и стехиометрии соединений.

Целью работы явилось изучение влияния неизовалентного катионного замещения $Gd \rightarrow Sr$ в матрице $Gd_2SrFe_2O_7$ на состояние атомов Fe и магнитные свойства.

Оксид $Gd_2SrFe_2O_7$ относится к классу слоистых перовскитоподобных соединений и построен по блочному принципу из фрагментов структурных типов перовскита и каменной соли. Слоистые структуры обладают уникальными физико-химическими свойствами, благодаря которым могут найти широкое применение в электронике и катализе.

Твердые растворы $Gd_{2-x}Sr_{1+x}Fe_2O_7$ ($x \leq 0,3$) были синтезированы при атмосферном давлении воздуха с помощью метода изотермического «отжига-закалки» при температуре 1400 °С в интервале 48–78 часов, рентгенофазовый анализ подтвердил их однофазность.

Исследование магнитной восприимчивости в интервале температур 4–300 К показало наличие антиферромагнитных взаимодействий в слоистом перовскитоподобном оксиде $Gd_2SrFe_2O_7$ не только между атомами железа, но и между атомами железа и гадолиния. Аналогичные результаты получены для твердых растворов $Gd_{2-x}Sr_{1+x}Fe_2O_7$ ($x \leq 0,3$), сохраняющих слоистую перовскитоподобную структуру.

Мессбауэровские спектры твердых растворов существенно отличаются от спектра соединения $Gd_2SrFe_2O_7$, хотя для всех характерна тонкая магнитноупорядоченная структура. При небольшом содержании Sr атомы железа также в одном состоянии — Fe^{+3} , но в двух полях различной симметрии. При возрастании концентрации Sr в растворе наблюдается понижение симметрии кислородного окружения атомов железа и появляется третий тип атомов железа — Fe^{+4} .

МЕХАНОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ИОНПРОВОДЯЩИХ КОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ИОДИДА СЕРЕБРА И ОКСИДА КРЕМНИЯ

Ядренников Н. В.

студент, кафедра лазерной химии и лазерного материаловедения, 5 курс

к.ф.-м.н. *Томаев В. В.*

Широкие возможности механохимии как химии нетепловых низко-температурных реакций иллюстрирует тот факт, что в твердой фазе без растворения или плавления реагентов могут быть синтезированы тугоплавкие вещества и интерметаллиды, неорганические и органические соединения, молекулярные комплексы, модифицированы полимеры и фармацевтические препараты, созданы композиционные материалы.

Известно, что проводимость обычных ионных соединений увеличивается при гетерогенном допировании дисперсным диэлектриком, химически инертным по отношению к ионной соли. Композиционные твердые электролиты можно рассматривать как новый класс ионных проводников, обладающих высокой ионной проводимостью. Как правило, проводимость композитов возрастает с уменьшением размера частиц допанта. Следовательно, для практического применения наиболее интересны композиты, содержащие оксиды с ультрамалыми размерами зерен (~10 нм). Очевидно, что при равномерном перемешивании такого оксида с ионным компонентом должен образоваться нанокompозит. В нанокompозитах практически весь объем ионной соли находится в области межфазного контакта, поэтому структура и термодинамические характеристики соли могут существенно изменяться. В частности, если у ионного соединения существует высокотемпературная разупорядоченная фаза, то в нанокompозите она может оказаться стабильной при низких температурах.

В настоящей работе для синтеза нанокompозитов был использован метод механохимии, имеющий ряд своих достоинств, таких как быстрота и экономичность. Синтез проводился в вибрационной мельнице шарового типа. Порошки оксидов и ионной соли (AgI) помещались в реакционную камеру мельницы и истирались в течении получаса.

Иодистое серебро служило проводящим компонентом, а в качестве диэлектрической матрицы при формировании ионпроводящих нанокompозитных материалов был использован аэросил, который широко применяется на практике как носитель катализатора и вторая фаза в композиционных материалах. Это непористая высокодисперсная ($d = 3-40$ нм) псевдоаморфная разновидность SiO_2 с $S_{уд} = 175 - 380 \text{ м}^2/\text{г}$.

Мелкокристаллический порошок AgI был получен с использованием обменной реакции водных растворов AgNO₃ и KI.

В работе были исследованы два типа образцов: 1) исходные порошкообразные образцы иодида серебра; 2) порошкообразные образцы иодида серебра и оксида кремния с объемным соотношением компонентов в % 100:0 и 30:70 соответственно, измельченные в шаровой мельнице.

Фазовый состав всех типов образцов устанавливали методом рентгеновской дифрактометрии.

Съемка дифрактограмм исследуемых образцов проводилась на дифрактометре Thermo ARL X'TRA (США, Швейцария) в режиме $\theta-\theta$ (излучение CuK α) с использованием тонкопленочного коллиматора в диапазоне углов 10÷60°. При этом шаг съемки составил 0.04°, а время съемки составило 2 сек/точка.

В качестве промежуточного результата в таблице приведены значения параметров элементарной (в Å) ячейки для кристаллитов AgI, полученных с помощью дифрактометра Thermo ARL X'TRA.

| Образец | Параметры | | | |
|--------------------------|-----------|-------------------|---------|---------------|
| | a, Å | $\Delta(a)/a, \%$ | c, Å | $\Delta(c)/c$ |
| <i>До измельчения</i> | | | | |
| AgI | 4.58063 | 0 | 7.50208 | 0 |
| <i>После измельчения</i> | | | | |
| 30AgI+70SiO ₂ | 4.54427 | 0.79 % | 7.48123 | 0.28 % |
| AgI | 4.53971 | 0.89 % | 7.47877 | 0.31 % |

Показано, что в результате механохимического синтеза происходит уменьшение параметров элементарной ячейки AgI. На основании полученных результатов предложена модель, объясняющая результаты изменения параметров решетки и связанная с процессами дефектообразования в кристаллитах AgI. Для подтверждения предложенной модели проведены измерения проводимости на переменном токе полученных образцов.

Частотные измерения реальных и мнимых частей комплексного импеданса при различных температурах (20÷160 °С) в диапазоне частот от 100 Гц до 1 МГц были выполнены с использованием потенциостата-гальваностата PGSTAT 30 (Autolab) с импедансным модулем FRA2.

Полученные результаты подтвердили правомерность выбранной модели.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 08-03-00452)

АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ

| | |
|-------------------------------------|--------------------------------|
| А | Ж |
| Абдулаева Л. Д. 151 | Журавлёва Г. А. 18 |
| Аверьянов А. О. 105 | З |
| Акимова Л. Н. 167 | Зарбуев А. В. 116 |
| Арбенин А. Ю. 71 | И |
| Ашмарова Ю. А. 21 | Иванов А. В. 118 |
| Б | Иванова Н. М. 153 |
| Богомолова А. Ю. 108 | Иванюха Л. М. 181 |
| Болотин Д. С. 109 | Ингеройнен О. Г. 120 |
| Большат Е. Е. 103 | К |
| Братина В. Ю. 167 | Каберов Л. И. 63 |
| Буровихина А. А. 151 | Кадина А. П. 122 |
| Бутлак А. В. 57 | Казаков И. В. 57, 61 |
| В | Керестень А. А. 124 |
| Васютин О. А. 169 | Кинжалов М. А. 97 |
| Вилкова А. Н. 13 | Кодинцев И. А. 63 |
| Власенко Н. А. 110 | Конева А. С. 183 |
| Власова М. В. 43 | Кориков К. А. 185 |
| Воцинский Р. В. 172 | Крийт В. Е. 187 |
| Выползов А. В. 112 | Крюков В. В. 20 |
| Г | Кузнецова А. С. 125 |
| Гальперина А. Я. 173, 187 | Кузьмова Т. Г. 64 |
| Гасанова С. Р. 175 | Кукло Л. И. 63 |
| Гладилович В. Д. 11 | Куруч Д. Д. 47 |
| Головкина М. В. 113 | Кутищев А. А. 126 |
| Горбунов А. О. 45, 177 | Кутузова М. Е. 65 |
| Грошева Д. С. 100 | Л |
| Губаль А. Р. 9 | Ларина А. Г. 128 |
| Гунина А. О. 58, 70, 78 | Ледовская М. С. 130 |
| Д | Лисовенко А. С. 48 |
| Дацкевич А. А. 160, 179 | Лисовенко Г. Б. 26 |
| Дмитриева Е. С. 115 | Лобинский А. А. 67 |
| Дойников Д. А. 60 | М |
| Дроздов А. С. 93 | Макарова М. В. 189 |
| Дудчук Р. И. 23 | Матвеев С. М. 50 |
| Е | Маулиева А. Ф. 68 |
| Егорова О. С. 25 | Мельниченко А. Н. 28 |

| | |
|----------------------------|-----|
| Михайловская А. А. | 156 |
| Мишина М. С. | 70 |
| Мойсеюк И. В. | 131 |
| Монин А. В. | 75 |
| Морозов П. Е. | 43 |
| Мукконен И. Н. | 71 |
| Мурашко Е. А. | 29 |
| Мышенков М. С. | 73 |

Н

| | |
|--------------------------|-----|
| Назаров Д. В. | 75 |
| Невский Д. А. | 77 |
| Нурутдинов А. З. | 132 |

О

| | |
|------------------------|-----|
| Обрезков Н. П. | 191 |
| Овечкин А. С. | 16 |
| Орлов С. Н. | 14 |
| Острова П. В. | 52 |

П

| | |
|--------------------------|----------|
| Павлова О. В. | 78 |
| Панкратова Н. М. | 192, 193 |
| Папиева И. С. | 32 |
| Пивнева Е. Е. | 133 |
| Пonomарев И. А. | 192, 193 |
| Потарикина К. С. | 158 |
| Потолицына В. Е. | 33 |

Р

| | |
|--------------------------|-----|
| Ракитина О. В. | 135 |
| Родионов И. А. | 181 |
| Ростовский Н. В. | 91 |

С

| | |
|-------------------------|--------|
| Савинов С. С. | 34 |
| Савичева Е. А. | 137 |
| Санкович А. М. | 194 |
| Сафонов С. В. | 80 |
| Седнев М. В. | 101 |
| Семищенко К. Б. | 54, 67 |
| Силуков О. И. | 82 |
| Смирнова А. А. | 191 |

| | |
|--------------------------|-----|
| Соловьева А. Г. | 139 |
| Спирidonов И. Г. | 15 |
| Старикова А. А. | 162 |
| Старикова Т. А. | 196 |

Т

| | |
|--------------------------|----------|
| Тарковская М. В. | 198 |
| Терещенко Е. В. | 81 |
| Тимофеева Д. В. | 36 |
| Тимофеева И. И. | 38 |
| Тоболкина Е. А. | 196, 199 |
| Тумкин И. И. | 80 |

У

| | |
|----------------------|----|
| Уткина Т. Д. | 82 |
|----------------------|----|

Ф

| | |
|-----------------------|-----|
| Фидаров А. Ф. | 140 |
|-----------------------|-----|

Х

| | |
|-------------------------|-----|
| Хайбулова Т. Ш. | 142 |
|-------------------------|-----|

Ц

| | |
|---------------------------|----------|
| Цховребов, А. Г. | 144 |
| Цырульников Н. А. | 83 |
| Цырульников С. А. | 145, 201 |

Ч

| | |
|--------------------------|---------|
| Чан Куанг Тунг | 95 |
| Числов М. В. | 151 |
| Числова И. В. | 85, 203 |

Ш

| | |
|--------------------------|-----|
| Шакирова Ю. Р. | 55 |
| Шаповалова А. А. | 163 |
| Шилова А. В. | 203 |
| Шишкан О. А. | 99 |

Я

| | |
|--------------------------|-----|
| Ядренников Н. В. | 204 |
| Яковлева М. А. | 165 |
| Ярошенко Д. В. | 39 |

СОДЕРЖАНИЕ

| | |
|--|----|
| Пожелания декана химического факультета участникам Конференции | 4 |
| Секция 1. АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ | 7 |
| Губаль А. Р. Послойный анализ тонких пленок с помощью времяпролетной масс-спектрометрии с импульсным тлеющим разрядом | 9 |
| Гладилов В. Д. Выявление и идентификация пептидов альбумина, модифицированных фосфорорганическими соединениями, с применением методов хроматографии и масс-спектрометрии | 11 |
| Вилкова А. Н. Использование принципа лигандного обмена в условиях высокоэффективной тонкослойной хроматографии при определении аминокислот. | 13 |
| Орлов С. Н. Использование ди-2-этилгексил сульфосукцината натрия в качестве катионообменной добавки для полимерных химических сенсоров | 14 |
| Спирidonov И. Г. Новые химические сенсоры на основе диаминов дипиколиновой кислоты для определения редкоземельных элементов . | 15 |
| Овечкин А. С. Выявление возможностей газохроматографического определения синглетного кислорода на основе реакции с α -терпиненом | 16 |
| Журавлёва Г. А. Газохроматографическое определение паров низших спиртов в воздухе с концентрированием на угольно-фторопластовых сорбентах | 18 |
| Крюков В. В. Влияние сорбционно-активного материала на хроматомембранное газо-экстракционное генерирование стандартных газовых смесей бутиловых спиртов | 20 |
| Ашмарова Ю. А. Очистка воды от микропримесей <i>n</i> -хлорфенола с помощью шунгита-III | 21 |
| Дудчук Р. И. Тандемная масс-спектрометрия конгенеров токсафена. Особенности масс-фрагментации 2-экто,3-эндо,5-экто,8,9,10,10-гепта-хлорборнана и продукта его дегидрохлорирования | 23 |
| Егорова О. С. Использование хроматографических методов для выделения низкомолекулярных белков из эритроцитарной массы крови человека | 25 |
| Лисовенко Г. Б. Кислоторастворимые сорбенты для концентрирования труднолетучих органических соединений из воды | 26 |
| Мельниченко А. Н. Уменьшение инертности системы при хроматомембранной газовой экстракции летучих веществ из водных растворов | 28 |

| | |
|--|----|
| Мурашко Е. А. Совместное определение винбластина и оксибутина | 29 |
| Папиева И. С. Мультисенсорная система типа «электронный язык» как инструмент контроля содержания полифенолов в чае | 32 |
| Потолицына В. Е. Анализ белков методом капиллярной электрохроматографии с использованием полиметакрилатных и дендримерных PLOT-колонок | 33 |
| Савинов С. С. Спектральное определение содержания микроэлементов в слюне человека | 34 |
| Тимофеева Д. В. Определение кадмия, свинца и меди на screen-printed электродах методом инверсионной кулонометрии | 36 |
| Тимофеева И. И. Циклическое инжекционное фотометрическое определение фосфатов в минеральных удобрениях | 38 |
| Ярошенко Д. В. Стратегия исследования и идентификации пептидных комплексов для решения биомедицинских задач | 39 |
| Секция 2. НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ | 41 |
| Власова М. В., Морозов П. Е. Исследование методом ИК спектроскопии квазиодномерных железоорганических наноструктур закрепленных на неорганической матрице. | 43 |
| Горбунов А. О. Влияние низкочастотных акустических волн на взаимодействие ион—растворитель в растворах солей меди (II) | 45 |
| Куруч Д. Д. Квантово-химическое исследование строения кислородных вакансий на поверхности иттрий-замещенного кристалла $VaZrO_3$ | 47 |
| Лисовенко А. С. Влияние донорно-акцепторного взаимодействия на процессы гидрирования боразинов | 48 |
| Матвеев С. М. Оценка энтальпии сублимации молекулярных комплексов на основании структурных данных | 50 |
| Острова П. В. Синтез, спектральная характеристика и исследование фотофизических свойств гетерометаллических ансамблей золота (I), меди (I) и серебра (I) | 52 |
| Семищенко К. Б. Синтез методом ионно-коллоидного наслаивания нанокмпозитов, состоящих из коллоидных частиц гидратированных оксидов металлов и анионов гетерополикислоты | 54 |
| Шакирова Ю. Р. Синтез и исследование фотофизических свойств новых алкинил-фосфиновых $Au(I)-Cu(I)$ комплексов | 55 |
| Бутлак А. В., Казаков И. В. Термическая устойчивость $PH_2BH_2 \cdot NMe_3$ | 57 |
| Гунина А. О. Термодинамические свойства газообразных боратов галлия $GaVO_2$ и $(GaVO_2)_2$ | 58 |
| Дойников Д. А. Исследование координационных соединений алюмазина и ацетонитрила | 60 |
| Казаков И. В. Синтез, структура и термическая устойчивость трибромборазина | 61 |
| Кодинцев И. А., Кукло Л. И., Каберов Л. И. Автоматизированная установка для синтеза нано- и мультинанослоев по методике «слой за слоем» | 63 |

| | |
|---|----|
| Кузьмова Т. Г. Керамика и тонкие плёнки $R_{1-x}Ca_xCOO_{3-z}$ (Eu, Sm; $x = 0-0.5$) | 64 |
| Кутузова М. Е. Масс-спектрометрическое исследование испарения оксида ванадия (III) | 65 |
| Лобинский А. А., Семищенко К. Б. Синтез и исследование нанослоев поливольфрамата лантана | 67 |
| Маулиева А. Ф. Термическое поведение комплекса $TiCl_4 \cdot 2Ph_2CO$ | 68 |
| Мишина М. С., Гунина А. О. Термодинамика газообразного молибдата бора | 70 |
| Мукконен И. Н., Арбенин А. Ю. Синтез ферромагнитного композиционного материала с упорядоченной системой железных наночастиц на основе мезопористого кремнезёма | 71 |
| Мышенков М. С. Синтез фаз ауривиллиуса методами мягкой химии | 73 |
| Назаров Д. В., Монин А. В. Получение нанопорошков оксида алюминия и сравнение его с коммерческими образцами с точким зрения исходного сырья для получения нанокерамики | 75 |
| Невский Д. А. Синтез и исследование ИК-спектров комплексов диородий(II)тетраацетата, $[Rh_2(CH_3COO)_4L_2]$, с N- и P-донорными аксиальными лигандами | 77 |
| Павлова О. В., Гунина А. О. Термодинамические свойства газообразного вольфрамата ванадия | 78 |
| Сафонов С. В., Тумкин И. И. Качественный состав и условия образования газовой фазы при проведении реакции лазерно-индуцированного осаждения меди из раствора | 80 |
| Терещенко Е. В. Физико-химические и оптические свойства стекол системы $Ga_4Ge_{21}Ch_{50}-Sb_2Ch_3$ ($Ch = S, Se$). | 81 |
| Уткина Т. Д., Силюков О. И. Ионный обмен и гидратация сложного слоистого оксида $NaNdTiO_4$ в водных растворах | 82 |
| Цырульников Н. А. Равновесие раствор—твёрдая фаза в системе дихлорид меди—вода—1.4-диоксан | 83 |
| Числова И. В. Синтез сложного слоистого оксида $Gd_2SrFe_2O_7$ в nano-, поли- и моно- кристаллическом состоянии | 85 |
| Секция 3. ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ | 89 |
| Ростовский Н. В. Каталитические реакции diazoкетозэфиров с иминами и 2 <i>N</i> -азиринами | 91 |
| Дроздов А. С. Синтез потенциальных ингибиторов сульфатазы эстрона. | 93 |
| Чан Куанг Тунг. Региоселективность 1,3-диполярного циклоприсоединения нитронов к эфиру кислоты Фейста, последующая изомеризация полученных аддуктов | 95 |
| Кинжалов М. А. Новый синтетический подход к получению 4-арилкарбамоилметил-4,5-дигидропиридазин-3(2 <i>H</i>)-онов. | 97 |
| Шишкан О. А. Радиальная циклосополимеризация хлорида N,N-диаллил-N,N-диметиламмония и его функционализированных производных | 99 |

| | |
|---|-----|
| Грошева Д. С. Новый метод синтеза производных 1,3-диарил-2-тиа-3-азабицикло[3.2.0]гексан-2,2-диоксидов | 100 |
| Седнев М. В. Стереоселективность присоединения N-арилмалеимидов к (Z)-1-арилметилена-3-оксопиразолидин-1-ий-2-идам | 101 |
| Большат Е. Е. Дизайн новых макромолекулярных лигандов и металлополимерные комплексы Ir^{III} на их основе | 103 |
| Аверьянов А. О. Синтез полимерных антиоксидантов для защиты бумаги от старения | 105 |
| Богомолова А. Ю. Модификация поверхности полилактида (PLA) аминокислотой лизином | 108 |
| Болотин Д. С. Нуклеофильное присоединение амидоксимов к нитрилам, протомированное платиной (IV) | 109 |
| Власенко Н. А. Термические превращения N-фталимидоазиридинов, содержащих кратные связи в боковой цепи | 110 |
| Выползов А. В. Реакция 2,4-динитрофторбензола с ендиаминами. Синтез циннолинов | 112 |
| Головкина М. В. Применение азириноконденсированных дибензазепинов в синтезе полигетероциклов | 113 |
| Дмитриева Е. С. Полимеризованные мицеллы на основе производных 11-акрилоилоксиундеканата | 115 |
| Зарбуев А. В. Синтез полимера с чередующимися гибкими звеньями алифатического сложного эфира и жесткими звеньями ароматического имида | 116 |
| Иванов А. В. Первый пример [3+2]-циклоприсоединения диазокетонов к ароматическим тиокетонам и синтез S- и O-содержащих гетероциклов на основе этой реакции | 118 |
| Ингерейнен О. Г. Люминофор-содержащие монодисперсные полимерные частицы со структурой ядро/оболочка | 120 |
| Кадина А. П. Азаметин-илиды из иминов ацилсалицилового альдегида и диазокарбонильных соединений и их превращения | 122 |
| Керестень А. А. Полимер-неорганические нанокомпозиты на основе полиамидоимида и полиэдральных силесесквиоксанов | 124 |
| Кузнецова А. С. Синтез 1-дезамино-8-глутамил-вазопрессина | 125 |
| Кутищев А. А. Ароматические полиамидоимида для первапорационного разделения смесей органических жидкостей | 126 |
| Ларина А. Г. О реакции нитронов с замещенными винилиденциклопропанами и диметиленициклопропанами | 128 |
| Ледовская М. С. Синтез новых полициклических структур на основе гидроксиллактамов | 130 |
| Мойсеюк И. В. Синтез водорастворимых производных β -циклодекстрина | 131 |
| Нурутдинов А. З. Синтез последовательности эксенатида с заменой метионина в 14 положении на норлейцин | 132 |
| Пивнева Е. Е. перегрупповка α -аминокарбонил- O-винилацетамидоксимов | 133 |

| | |
|---|-----|
| Ракитина О. В. Синтез и свойства полиэтиленгликолей, модифицированных пространственно-затрудненными фенолами . . . | 135 |
| Савичева Е. А. Палладийкатализируемое цианирование арилгалогенидов гексацианоферратом (II) калия | 137 |
| Соловьева А. Г. Квантовохимическое исследование пагодана | 139 |
| Фидаров А. Ф. Усовершенствование схемы синтеза аналогов стероидных эстрогенов, содержащих фтор в положении 2 | 140 |
| Хайбулова Т. Ш. Особенность стерического влияния заместителя в реакции карбонилирования замещенных дихлорбензолов | 142 |
| Цховребов А. Г. Новое металлопромотируемое сочетание изонитрилов и бензофенонгидразона, приводящее к образованию диаминокарбеновых комплексов | 144 |
| Цырульников С. А. Синтез полиэлектролитов и экспериментальное изучение образования интерполиэлектролитных комплексов в водном растворе | 145 |
| Секция 4. ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ. | 149 |
| Буровихина А. А., Абдулаева Л. Д., Числов М. В. Интеркаляция воды в слоистых оксидах $MNdTa_2O_7$ ($M = Na, K, Rb, Cs$) | 151 |
| Иванова Н. М. Поведение Ca^{2+} -селективных электродов в тройной системе $CaCl_2$ - $NaDS$ - H_2O | 153 |
| Михайловская А. А. Разрушение третичной структуры белка на границе жидкость—газ по данным дилатационной поверхностной реологии. | 156 |
| Потарикина К. С. Влияние природы противоиона на степень их связывания мицеллами в растворах додецилсульфатов при различных температурах. | 158 |
| Дацкевич А. А. Исследование палладиевых катализаторов на различных подложках для топливных элементов | 160 |
| Старикова А. А. Влияние электролита с одноименным катионом на свойства мицеллярных водных растворов додецилсульфата цезия | 162 |
| Шапалова А. А. Влияние воды на адсорбцию смеси CO_2 — CH_4 в микропорах углеродного адсорбента. Компьютерное моделирование | 163 |
| Яковлева М. А. Фазовое поведение смесей, содержащих компоненты биотоплива и 2,2-диметил-1,3-диоксолан-4-метанол в качестве добавки | 165 |
| Акимова Л. Н., Братина В. Ю. Изучение электропроводности и вязкости водных растворов пентадецилсульфата натрия | 167 |
| Васютин О. А. Изучение адсорбции ионов фонового электролита в процессе кислотно-основного потенциометрического титрования феррошпинели | 169 |
| Вошинский Р. В. Ионселективные электроды на основе мембран, содержащих гексацианоферраты меди (II), ПВХ и графит | 172 |
| Гальперина А. Я. Взаимосвязь природы носителей тока и температурной зависимости электрической проводимости в стеклах систем Me_2O — P_2O_5 | 173 |

| | |
|---|-----|
| Гасанова С. Р. Протонирование и комплексообразование пиридина и пиазина по данным комбинационного рассеяния и УПКР | 175 |
| Горбунов А. О. Влияние низкочастотных акустических волн на кинетику превращений глюкозы в водных растворах гидроксида калия | 177 |
| Дацкевич А. А. Получение тонких покрытий палладия на ниобии и ванадии для очистки водорода | 179 |
| Иванюха Л. М., Родионов И. А. Очистка воды фотокаталитическим методом в реакторе проточного типа | 181 |
| Конева А. С. Мицеллярные свойства водных растворов смесей анионного ПАВ (SDS) и ионной жидкости, бромиды 1-алкил-3-метилимидазолия, по данным потенциометрии и флуориметрии | 183 |
| Кориков К. А. Свойства ионпроводящих наноструктурированных пленок состава $0,7\text{AgI}-0,3\text{ZnO}$ | 185 |
| Крийт В. Е., Гальперина А. Я. Электрические свойства стекол системы $\text{Na}_2\text{SO}_4-\text{NaPO}_3$ | 187 |
| Макарова М. В. Квантово-химическое исследование молекулярных форм ванилина | 189 |
| Обрезков Н. П., Смирнова А. А. Исследование металл-композитных систем полианилин—золото | 191 |
| Панкратова Н. М., Пономарев И. А. Сравнительные испытания потенциометрических рН-датчиков во фторидсодержащих растворах | 192 |
| Пономарев И. А., Панкратова Н. М. Потенциометрические свойства гидрофобизированных стеклянных электродов | 193 |
| Санкович А. М. Термическая устойчивость катионоупорядоченных слоистых перовскитоподобных оксидов ANdTiO_4 и $\text{A}_2\text{Nd}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ ($\text{A} = \text{Na}, \text{K}$). | 194 |
| Старикова Т. А., Тоболкина Е. А. Спектроскопия комплексов лантаноидов с тетрафенилпорфирином | 196 |
| Тарковская М. В. Электрокаталитическое восстановление пероксида водорода на стеклогуглереде, модифицированном наночастицами золота | 198 |
| Тоболкина Е. А. Спектральные и электрохимические свойства комплекса эрбия с тетрафенилпорфирином | 199 |
| Цырульников С. А. Моделирование гелеобразования в растворе, содержащем линейный регулярный полианион и полимер с положительно заряженными терминальными группами | 201 |
| Шилова А. В., Числова И. В. Изучение влияния неизовалентного катионного замещения $\text{Gd} \rightarrow \text{Sr}$ в матрице $\text{Gd}_2\text{SrFe}_2\text{O}_7$ | 203 |
| Ядренников Н. В. Механохимический синтез ионпроводящих композитных материалов на основе иодида серебра и оксида кремния | 204 |
| <i>Авторский указатель</i> | 206 |

Научное издание

IV НАУЧНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ
СТУДЕНТОВ И АСПИРАНТОВ
ХИМИЧЕСКОГО ФАКУЛЬТЕТА СПбГУ

ТЕЗИСЫ ДОКЛАДОВ

*20–23 апреля, 2010 г.
Россия, Санкт-Петербург*

Подготовка оригинал-макета, верстка:

*Михаил Кинжалов,
Николай Ростовский*

Издательство «ВВМ»

190000, Санкт-Петербург,
ул. Декабристов, 6, лит. А, пом. 10н

E-mail: vvmpub@yandex.ru

Подписано к печати 14.04.10. Формат 60 × 90^{1/16}.
Бумага офсетная. Гарнитура Таймс. Печать цифровая. Печ. л. 13,5.
Тираж 130 экз. Заказ 4695

Отпечатано в Отделе оперативной полиграфии
химического факультета СПбГУ
198504, Санкт-Петербург, Старый Петергоф, Университетский пр., 26
Тел.: (812) 428-4043, 428-6919

