Національна академія наук України

Державна наукова установа
«Науково-технологічний комплекс «Інститут монокристалів»

Міністерство освіти та науки України

Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна

За підтримки Enamine Ltd

XI ВСЕУКРАЇНСЬКА КОНФЕРЕНЦІЯ МОЛОДИХ ВЧЕНИХ ТА СТУДЕНТІВ З АКТУАЛЬНИХ ПИТАНЬ ХІМІЇ

Збірка праць

Харків
14-18 квітня 2014 року

ББК 24 УКР-РОС
Г24

Г24

XI Всеукраїнська конференція молодих вчених та студентів з актуальних питань хімії. Збірка праць. – м. Харків: Ексклюзив, 2014. – 68 стор.

ISBN 978-966-2166-85-9

© ДНУ НТК ІМК НАНУ, 2014

Голова оргкомітету:

Чебанов Валентин Анатолійович, д.х.н., проф.

Програмний комітет:

•Десенко Сергій Михайлович, д.х.н., проф., голова секції органічної хімії та хімії природних сполук
•Мчедлов-Петросян Микола Отарович, д.х.н., проф., голова секції фізичної та неорганічної хімії
•Бєліков Костянтин Миколайович, к.х.н., голова секції аналітичної хімії та хімії функціональних матеріалів
•Шишкін Олег Валерійович, д.х.н.
•Холін Юрій Валентинович, д.х.н., проф.
•Орлов Валерій Дмитрович, д.х.н., проф.
•Оковитий Сергій Іванович, д.х.н., проф.
•Щербаков Іліас Бен-Хамудович, к.х.н.
•Калугін Олег Миколайович, к.х.н., доц.

Організаційний комітет:

•Брильова К.Ю., к.х.н. – секретар Оргкомітету
•Щербаков І.Б., к.х.н.
•Широбокова М.Г., к.х.н.
•Муравйова О.О., к.х.н
•Лукашова М.С.
•Лалаянц А.О.
Свинтицька Н.С.

СЕКЦІЯ

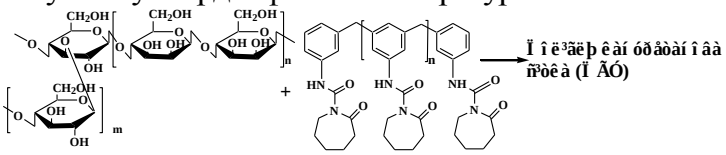
ОРГАНІЧНА ХІМІЯ
ТА ХІМІЯ ПРИРОДНИХ СПОЛУК.

Зшиті полісахариди на основі конжак глюкоманану та блокованого поліізоціанату

К. ДІДЕНКО

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України
Харьківське шосе, 48, Київ-160, Україна
didenko.katherina@gmail.com

Поліглюканутетанові сітки (ПГУ) різного складу на основі конжак глюкоманану (КГМ) та блокованого поліізоціанату (ПІЦ) одержували взаємодією ОН-груп полісахариду та NCO-груп ПІЦ, які утворюються за температури термічної дисоціації блокованого ізоціанату. ПГУ отримували у твердій фазі за температури 150°С.



Одержані зшиті ПГУ з різним ступенем заміщення гідроксильних груп полісахариду не розчиняються у воді та органічних розчинниках, добре набухають у воді, є термостійкими. Проходження реакції утворення ПГУ на основі КГМ та ПІЦ у часі контролювали методом відбирання проб з використанням ІЧ-спектроскопії.

За появою та зміною інтенсивності характеристичної смуги деформаційних коливань NCO-груп слідкували за вивільненням ізоціанатної групи при деблокуванні ПІЦ та їх витрачання на реакцію уретаноутворення. За інтенсивністю характеристичних смуг валентних коливань ОН- та NH-зв'язків (3000 – 3500 $см^{-1}$) контролювали витрачання ОН-груп та утворення NH-зв'язків в реакції уретаноутворення. Утворення уретанових груп характеризували також за появою та зміною інтенсивності смуги 1630 $см^{-1}$ (амід І).

Характеристична смуга коливань NCO-групи 2274 $см^{-1}$ з'явилася після нагрівання реакційної суміші до 130°С, що вказує на проходження термічної дисоціації ПІЦ. В процесі проходження реакції інтенсивність цієї смуги поступово зменшується, що вказує на витрачання утворених ізоціанатних груп. Повне їх витрачання спостерігається за температури 150°С через 30 хв. Збільшення інтенсивності характеристичної смуги валентних коливань NH-зв'язку 3335 $см^{-1}$, а також поява смуги деформаційних коливань NH-зв'язку (амід-І) 1630 $см^{-1}$ вказує на утворення уретанового зв'язку та вивільнення блокувального агенту. В діапазоні хвильових чисел 3000 – 3500 $см^{-1}$ спостерігається перерозподіл інтенсивності смуг валентних коливань ОН– та NH– зв'язків. Витрачання ОН-гру в процесі реакції супроводжується зменшенням інтенсивності характеристичних смуг валентних коливань ОН- зв'язку при 3165 $см^{-1}$.

При 1117 $см^{-1}$ та 1198 $см^{-1}$ спостерігається утворення нових смуг коливань, що відповідають валентним коливанням С-О-С зв'язків в уретановій групі.

Таким чином, ІЧ-спектри вихідних реагентів, ПГУ та проміжних проб реакційної суміші підтверджують термічну дисоціацію ПІЦ з вивільненням ізоціанатних груп та їх участь у взаємодії з ОН-групами полісахариду з утворенням уретанових груп при зшиванні КГМ блокованим ПІЦ.

Біодеградабельність полімерного композиту

М. Р. Чобіт
Національний університет „Львівська політехніка”, кафедра органічної хімії
79016, м. Львів, пл. Св. Юри 3/4.
chobit@polynet.lviv.ua

На сьогоднішній день у світі актуальна проблема утилізації полімерних відходів, що пов’язано з високими темпами виробництва та використання цих матеріалів. Такі матеріали можуть бути застосовані у техніці, будівництві, виготовленні меблів, разового посуду тощо. Тому надзвичайно актуальною проблемою сьогодення є вивчення біодеструкції целюлозовмісних композиційних матеріалів у різних природних умовах.

Метою роботи є дослідження процесу біодеструкції целюлозовмісного полімерного композиту в різних едафічних умовах

Для дослідження інтенсивності біодеградації полімерного композиту, було закладено трансекту за градієнтом зволоженості. Всього було обрано 3 дослідних ділянки з гігрофільними (№1), мезофільними (№2) та мезоксерофільними (№3) умовами. На кожній ділянці на глибину біологічно активного шару ґрунту (0-5 см) було закладено досліджувані зразки матеріалу на основі поліпропілену наповненого целюлозою (ступінь наповнення 40%$_{мас.}$).

Рентгеноструктурний аналіз зразків показав зменшення частки кристалічної фази матеріалу та відповідно – збільшення аморфної, внаслідок біодеструкції в природних умовах. Ці дані узгоджуються з результатами термомеханічних досліджень. В одержаних зразках спостерігалось незначне збільшення температур розм’якшення, що свідчить про погіршення пластичності композитного матеріалу.

При поверхні спостерігається збільшення енергії. Проте у енергетичних складових спостерігаються значно більші зміни ніж у сумарній енергії поверхні. Цей факт підтверджує, що в першу чергу відбуваються структурні зміни поверхні матеріалу при незначному хімічному перетворенні.

Проведені дослідження показали, що найбільша активність природного впливу на досліджувані зразки відзначаються умовно-непорушені едафотопи під буковим лісом. Біодеструкція насамперед проходить у поверхневій зоні досліджуваних зразків за результатами термомеханічного дослідження.

Одержання харчових ароматизаторів з відходів виробництва спирту

Н.Б.Мельник, М.Р.Чобіт, Ю.В. Панченко
Національний університет „Львівська політехніка”, кафедра органічної хімії
79016, м. Львів, пл. Св. Юри 3/4.
chobit@polynet.lviv.ua

Промислові ароматизатори для харчових продуктів – це складні суміші натуральних і синтетичних складових, розроблені відповідно до вимог конкретного продукту (морозиво, спиртні напої, хлібобулочні вироби). Речовини, які використовують для виробництва ароматизаторів, як правило, ідентичні відповідним, що зустрічаються у природі. Одними з найбільш відомими та уживаними є оцтові естери нижчих спиртів.

Метою цієї роботи було вивчення одержання таких ароматизаторів з відходів виробництва спирту. В якості сировини досліджувалась сивушна олія – побічний продукт спиртового бродіння, що міститься як домішка в неректифікованому етанолі (спирті-сирці), при одержанні останнього процесом бродіння з цукро- та крохмалевмісної харчової сировини. Головна складова частина сивушної олії – одноатомні насичені спирти C_3-C_9, з яких основним компонентом є ізоаміловий спирт, до складу також входять ізобутиловий і н-пропіловий спирти та в незначних кількостях вищі спирти, а також аліфатичні альдегіди, жирні кислоти і фурфурол. Сивушні олії в 19 разів токсичніші за етиловий спирт. Утилізація цих відходів з метою отримання цінних продуктів, які можуть знайти використання у харчовій і косметичній промисловості, є вкрай актуальною задачею.

У результаті проведеної роботи доведена принципова можливість використання сивушної олії для одержання естерів, які можуть знайти застосування у харчовому та косметичному виробництвах; відпрацьована методика одержання естерів, в основу якої покладена кислотно-каталітична естерифікація спиртів сивушної олії оцтовою кислотою в присутності концентрованої сульфатної кислоти, та досягнуто повне перетворення вихідної сировини; здійснено розподіл суміші естерів за визначеними температурними інтервалами на окремі фракції, що дозволило виділити практично чисті етилацетат та ізоамілацетат.

Використання насадки МарМак для дослідження тютюнового диму

М. П. Ільчишин,[1] М. Р.Чобіт [2]

[1]Львівський національний медичний університет імені Данила Галицького, кафедра терапевтичної стоматології, 79010, м. Львів, вул. Пекарська 69в

E-mail: terstomlnmu@mail.ru

[2]Національний університет „Львівська політехніка”, кафедра органічної хімії 79016, м. Львів, пл. Св. Юри 3/4. chobit@polynet.lviv.ua

Тютюнопаління є однією із проблем сьогодення. Тому для дослідження дії компонентів тютюнового диму на організм людини важливе значення має спосіб виділення цих компонентів із сигарет у процесі паління. До таких компонентів можна віднести продукти неповного згорання тютюну такі як нікотин, смоли, ефірні масла, чадний газ тощо, які разом із тютюновим димом потрапляють в організм людини.

Відомий спосіб екстракція компонентів тютюнового диму рідким середовищем (вода, органічні розчинники) коли потік пропускається через барботер із відповідною рідиною. Відомий спосіб абсорбції продуктів неповного згорання тютюнового диму при спалюванні сигарет, які закріплюються на тримачі, при якому відбувається перехід компонентів тютюнового диму у рідину. Недоліком цього способу є те, що при виділенні компонентів тютюнового диму із сигарет отримують не сталі величини через неоднаковий вміст тютюну у сигаретах, похибка між зразками іноді складає не менше 10 % мас.

Нами розроблена конструкція насадки МарМак для кількісного визначення компонентів тютюнового диму, яка дозволить використовувати відому наважку тютюну, для точнішого визначення компонентів тютюнового диму. Отримані точні величини можна використовувати у подальших дослідженнях на лабораторних тваринах при вивченні дії продуктів неповного згорання на слизові оболонки порожнини рота та тканини пародонту на щурах лінії Вістар. Також це дасть можливість досліджувати ефективність нових фільтрів для очищення тютюнового диму. Зокрема такі фільтри можна одержувати полімерною функціоналізацією поверхні різної природи (мінерального та природного походження) для селективної дії. Отримані результати важливі для подальшого опрацювання лікувально-профілактичних заходів у боротьбі зі шкідливим впливом тютюнопаління.

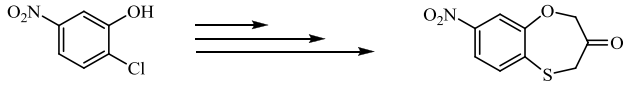
Синтез ізомерних 2*H*-1,5-бензоксатієпін-3(4*H*)- та 5*H*-4,1-бензоксатієпін-3(2*H*)-онів

Т. ТАРАСЮК, О. ШИШКІНА
Київський національний університет імені Тараса Шевченка,
вул. Володимирська, 62а, Київ, Україна
shishkina_lo@mail.ru

Семичленні оксиген- та сульфурвмісні гетероцикли, як відомо, мають широкий спектр біологічної активності. Наприклад, похідні 1,5-бензоксатієпіну є антагоністами серотонінових S_2 рецепторів та кальцієвих каналів, проявляють діуретичну та антитромботичну активність [1]. Крім того, вони можуть бути використані для лікування глаукоми [2]. Цікаво, що 2*H*-1,5-бензоксатієпін-3(4*H*)-он є ізостером природної сполуки калон (watermelon ketone), який був виділений з шкірки кавуна та широко використовується в парфумерії [3].

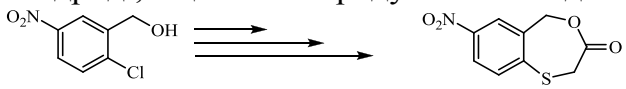
На даний момент існує лише один метод синтезу 1,5-бензоксатієпін-3(4*H*)-ону з виходом 79% [4], тоді як ізомерний 4,1-бензоксатієпін-3(2*H*)-он в літературі неописаний.

Запропонований метод синтезу 1,5-бензоксатієпін-3(4*H*)-ону дозволяє отримати з 5-нітро-2-хлорофенолу (**1**) цільовий продукт **2** з виходом 91%.



1 2

Схожий підхід був використаний в синтезі 4,1-бензоксатієпін-3(2*H*)-ону (**4**). Так, на першій стадії відбувається нуклеофільне заміщення атому хлору в сполуці **3** на залишок тіогліколевої кислоти та подальша циклізація продукту заміщення, кип'ятінням в оцтовому ангідриді, в цільовий продукт **4** з виходом 85%.



3 4

Структури всіх синтезованих сполук було доведено методами ^{1}H, ^{13}C ЯМР та ІЧ-спектроскопії.

Література:

[1] H. Sugihara, M. Hirata, *U.S. Patent* 4 672 064 (1987).

[2] T. Ogawa, T. Deguchi, *U.S. Patent* 5 538 974 (1996).

[3] N.G. Kozlov, L.I. Basalaeva, O.G. Vyglazov, V.A. Chuiko, *Chem. Nat. Compd.* **47**, 391-394 (2011).

[4] H. Sugihara, H. Mabuchi, Y. Kawamatsu, *Chem. Pharm. Bull.* **35**, 1919-1929 (1987).

Изучение реакционной способности производных аминоизоксазола в реакциях с карбонильными соединениями

А. Морозова[1], Е. Муравьева[2]
1. Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина, пл. Свободы, 4, Харьков, Украина
2. ГНУ «НТК «Институт монокристаллов» НАН Украины, пр. Ленина, 60, Харьков, Украина
alisa.d.morozova@gmail.com

Производные аминоизоксазола используются как билдинг-блоки для получения библиотек органических соединений, обладающих различными типами биоактивности [1]. Имеется небольшое количество публикаций, касающихся многокомпонентных реакций с участием 5-амино-3-метилизоксазола **1** с карбонильными соединениями, которые содержат противоречивую информацию [2,3]. Ряд работ нашей лаборатории посвящен изучению реакций амина **1** с производными циклогександиона [4] и с N-ариламидами ацетоуксусной кислоты [5], тогда как реакции 3-амино-5-метилизоксазола **2** в подобных взаимодействиях не описаны.

Целью данной работы было сравнение реакционной способности вышеуказанных аминоизоксазолов **1** и **2** в реакциях гетероциклизации с участием ароматических альдегидов и метиленактивных соединений.

В частности, нами обнаружена различная реакционная способность данных аминов. Например, в отличие от 5-амино-3-метилизоксазола **1**, его изомер не вступает в реакции, приводящие к образованию аннелированных гетероциклических систем, а его поведение соответствует поведению первичного амина (рис. 1).

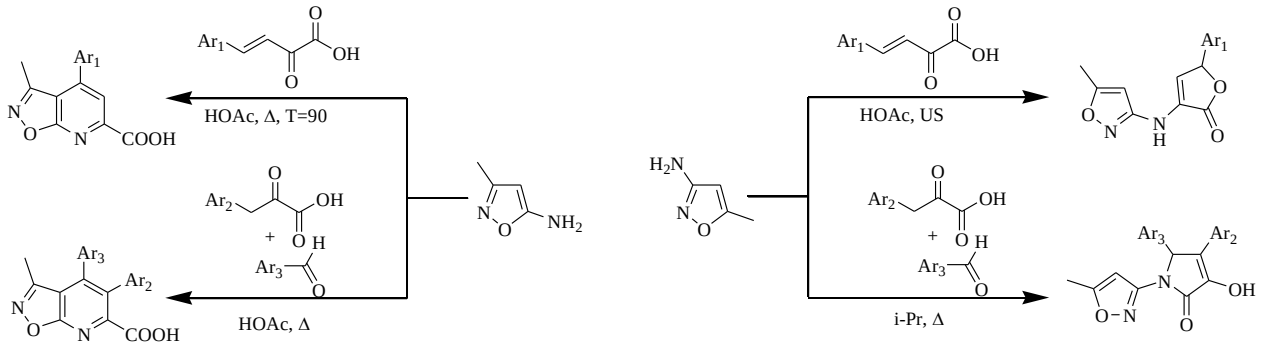


Рис. 1

Литература:

[1] Shin, K. D. et al. J. Biol. Chem. 2005, 280, 41439.
[2] Tu, S.-J. et al. J. Comb. Chem. 2009, 11, 428.
[3] Ma, N. et al. Green Chem. 2010, 12, 1357.
[4] E. A. Muravyova et al. ARKIVOC, 2013, iii, 338−371.
[5] V. V. Tkachenko et al. Article in monograph "Selected Methods of Synthesis and Reactions of Heterocycles", IBS press, (in press).

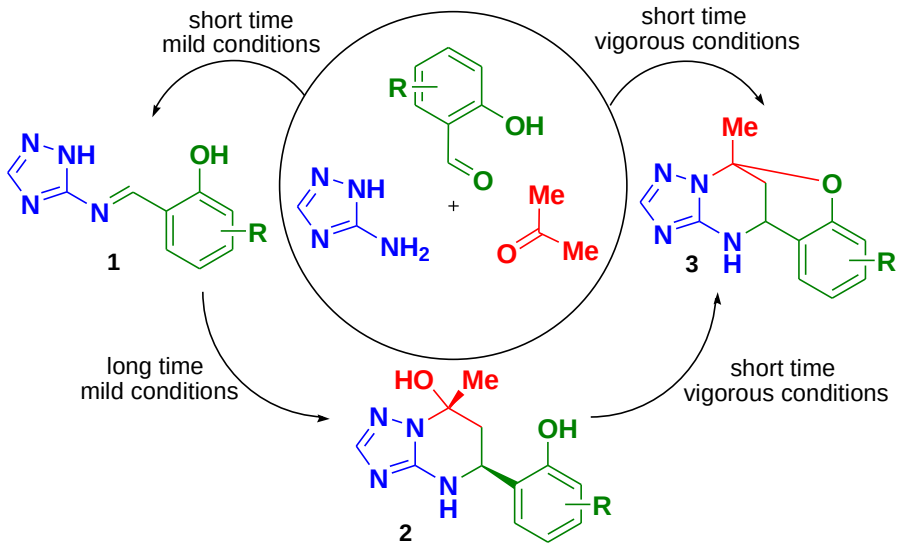
Проблема селективности трехкомпонентной конденсации производных салицилового альдегида, 3-амино[1,2,4]триазола и ацетона

М. Кондратюк[1,2], Ю. Седаш[1,3]

1. ГНУ «НТК «Институт монокристаллов», пр. Ленина 60, Харьков, Украина
2. Харьковский национальный университет им. В.Н. Каразина, пл. Свободы, 4, Харьков, Украина
3. Запорожский государственный медицинский университет, пр. Маяковского, 26, Запорожье, Украина

michael.kondratiuk@mail.ru
yuriy_sedash@yahoo.com

Вопрос направленности и селективности многокомпонентных реакций возникает особенно часто в тех случаях, когда в качестве одного или нескольких реагирующих компонентов выступают полифункциональные молекулы, содержащие два и более схожих по природе, но не эквивалентных реакционных центра. Так реакция ароматических альдегидов, 3-амино[1,2,4]триазола и СН-карбонильных кислот проходит с образованием различных гетероциклов в зависимости от применяемых условий реакции и строения исходных веществ.[1] В продолжение нашей работы,[2] мы изучили возможность селективного получения дигидроксипроизводных (**2**) в различных условиях с использованием кислого катализа для различных производных салицилового альдегида.



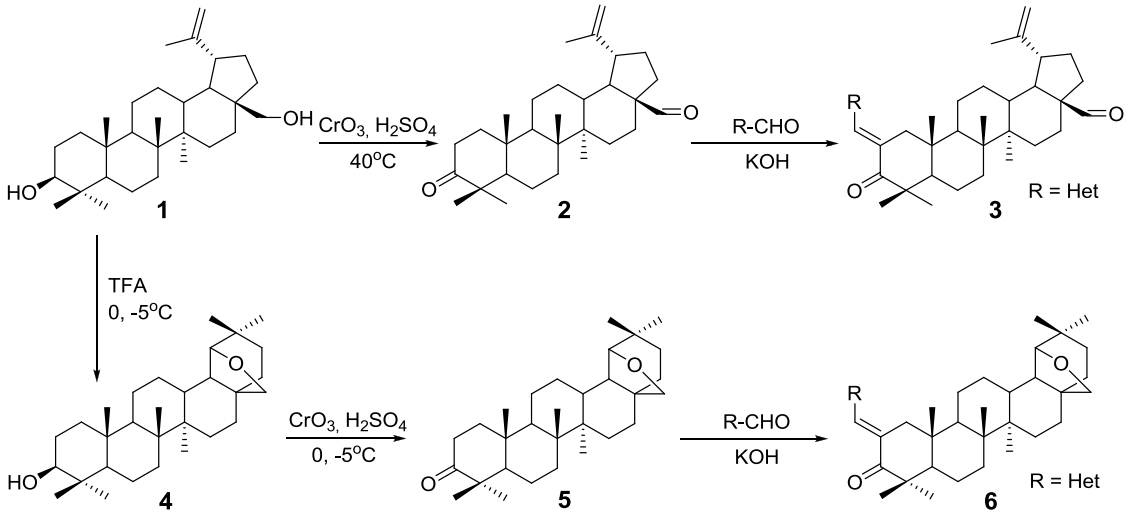
[1] {a} Y. V. Sedash, N. Y. Gorobets, V. A. Chebanov, I. S. Konovalova, O. V. Shishkin, S. M. Desenko, *RSC Adv.* **2012**, *2*, 6719-6728; (b) L. V. Frolova, I. Malik, P. Y. Uglinskii, S. Rogelj, A. Kornienko, I. V. Magedov, *Tetrahedron Lett.* **2011**, *52*, 6643-6645.

[2] N. Y. Gorobets, Y. V. Sedash, K. S. Ostras, O. V. Zaremba, S. V. Shishkina, V. N. Baumer, O. V. Shishkin, S. M. Kovalenko, S. M. Desenko, E. V. Van der Eycken, *Tetrahedron Lett.* **2010**, *51*, 2095-2098.

Синтез α,β-непредельных кетонов на основе бетулина и аллобетулина

А.Н. СЕМЕНЕНКО[1], Н.Л. БАБАК[1]
1. ГНУ «НТК «Институт монокристаллов» НАН Украины, пр. Ленина, 60, Харьков, Украина
72nko@rambler.ru

Создание новых хиральных добавок для жидкокристаллических композиций – востребованное направление современного материаловедения. Результаты существующих на сегодняшний день исследований указывают на перспективность получения таких добавок на основе природных молекулярных платформ [1,2]. Цель настоящей работы – синтез и изучение физико-химических характеристик α,β-непредельных кетонов производных природного пентациклического тритерпеноида ряда лупана – бетулина. Модификация исходной молекулярной платформы осуществлена в результате перегруппировки Вагнера-Мейервейна с образованием аллобетулина **4**. Дальнейшее окисление бетулина и аллобетулина с использованием реактива Джонса приводит к образованию бетулонового альдегида **2** и аллобетулона **5**, взаимодействие которых с гетероциклическими альдегидами завершается формированием целевых α,β-непредельных кетонов **3** и **6**. Результаты изучения специфических физико-химических характеристик (величина закручивающей способности, растворимость в нематической матрице, фотостабильность и др.) свидетельствуют о практической значимости полученных веществ.



Литература:

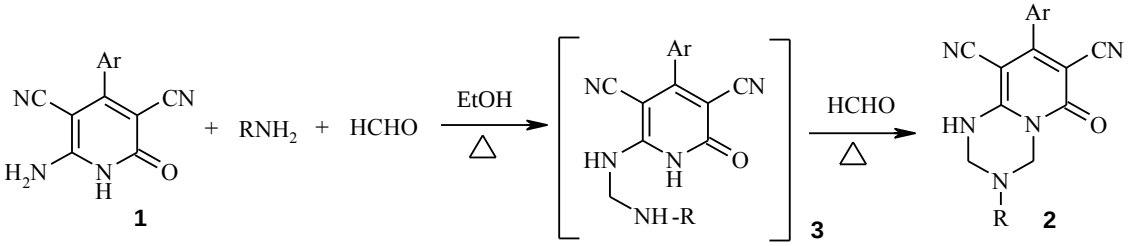
[1] Пат. 85812 UA, Ф. Г. Яременко, Ж. О. Кондратюк, В. М. Вакула та ін., заявл. 19.10.2009, опубл. 25.02.2009, Бюл. № 4. – 8 с.

[2] Пат. 90644 UA, Ф. Г. Яременко, Ж. О. Кондратюк, В. М. Вакула та ін., заявл. 19.10.2009, опубл. 11.05.2010, Бюл. № 9. – 8 с.

Новый подход к синтезу замещенных пиридо[1,2-a][1,3,5]триазинов

А.Н. Хрусталева, К.А. Фролов, В.В. Доценко, С.Г. Кривоколыско
Лаборатория «ХимЭкс», Восточноукраинский национальный университет им. Владимира Даля, кв. Молодежный, 20-А, Луганск, Украина
khrustaleva.anastasia@yandex.ru

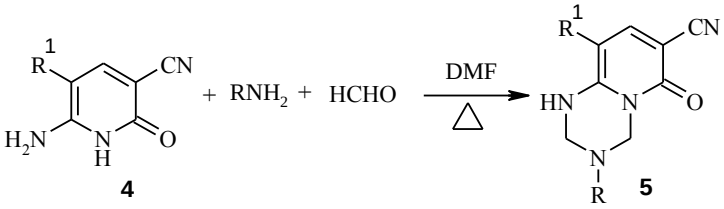
Установлено, что 4-Ar-6-амино-2-оксо-1,2-дигидропиридин-3,5-дикарбонитрилы (**1**) легко реагируют с первичными аминами и избытком формальдегида с образованием 8-Ar-3-R-6-оксо-1,3,4,6-тетрагидро-2*H*-пиридо[1,2-*a*][1,3,5]триазин-7,9-дикарбонитрилов (**2**) с выходами 23-77%. Предположительно, реакция протекает с образованием неизолируемого интермедиата (**3**), который при взаимодействии со вторым молем HCHO подвергается внутримолекулярной циклоконденсации, приводящей к соединениям **2.**



1 a Ar = Ph; **b** Ar = 4-MeOC$_6$H$_4$;

2 a Ar = Ph, R = Me; **b** Ar = Ph, R = CH$_2$Ph; **c** Ar = Ph, R = Ph; **d** Ar = Ph, R= 4-MeC$_6$H$_4$; **e** Ar = Ph, R= 4-FC$_6$H$_4$; **f** Ar = 4-MeOC$_6$H$_4$, R = Me; **g** Ar = 4-MeOC$_6$H$_4$, R = CH$_2$Ph; **h** Ar = 4-MeOC$_6$H$_4$, R = 4-MeC$_6$H$_4$.

Отсутствие заместителя в 4-положении пиридинового цикла не влияет на направление реакции – аминометилирование 5-R^1-6-амино-2-оксо-1,2-дигидропиридин-3-карбонитрилов (**4**) приводит к образованию 3-R-9-R^1-6-оксо-1,3,4,6-тетрагидро-2*H*-пиридо[1,2-*a*][1,3,5]триазин-7-карбонитрилов (**5**). Выходы соединений **5 a-i** и **5 j-p** составляют 14 – 54 и 9 – 26 % соответственно.



4 a R^1 = CN; **b** R^1 = COOEt;

5 a R^1 = CN, R = Pr; **b** R^1 = CN, R = 2-FurCH$_2$; **c** R^1 = CN, R = PhCH$_2$; **d** R^1 = CN, R = Ph; **e** R^1 = CN, R= 4-MeC$_6$H$_4$; **f** R^1 = CN, R = 2-MeC$_6$H$_4$; **g** R^1 = CN, R = 4-MeOC$_6$H$_4$; **h** R^1 = CN, R = 2-EtOC$_6$H$_4$; **i** R^1 = CN, R = 3,4-Me$_2$C$_6$H$_3$**;** **j** R^1 = COOEt, R = Me; **k** R^1 = COOEt, R = 2-FurCH$_2$; **l** R^1 = COOEt, R = PhCH$_2$; **m** R^1 = COOEt, R = Ph; **n** R^1 = COOEt, R = 4-MeC$_6$H$_4$; **o** R^1 = COOEt, R = 4-EtC$_6$H$_4$; **p** R^1 = COOEt, R = 4-MeOC$_6$H$_4$.

Строение полученных соединений подтверждено спектральными данными (ИК, ^{1}H ЯМР, ^{13}C ЯМР, хроматомасс-спектрометрии).

Терехкомпонентное последовательное однореакторное взаимодействие СН-кислот, ДМФДМА и 2-(1*H*-бензо[*d*]имидазол-2-ил)аценитрила

А. Лага[1] и М. Водолаженко[2]
1. Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина,
пл. Свободы, 4, 61022 Харьков, Украина
2. ГНУ «НТК «Институт Монокристаллов» НАН Украины,
пр. Ленина, 60, 61001 Харьков, Украина
anastasija.laga@rambler.ru

Соединения, содержащие бензимидазольный фрагмент, проявляют широкий спектр биологической активности, в том числе и противогрибковую [1]. Продолжая изучение трехкомпонентного однореакторного взаимодействия СН-кислот (**1**), ДМФДМА (**2**) и метиленактивных нитрилов [2], с целью разработки препаративных методов синтеза новых аналогов описанных в литературе противогрибковых агентов, нами было изучено поведение 2-(1*H*-бензо[*d*]имидазол-2-ил)аценитрила (**4**) в реакциях подобного рода. В ходе исследований в качестве СН-кислот использовались различные циклические и ациклические дикетосоединения. Было установлено, что в ряде случаев, в зависимости от условий проведения реакции и используемого катализатора, помимо ожидаемого продукта **4** [3] могут образовываться продукт альтернативной направленности **5** и продукт **6**, в котором отсутствует метиновый фрагмент молекулы ДМФДМА **2**.

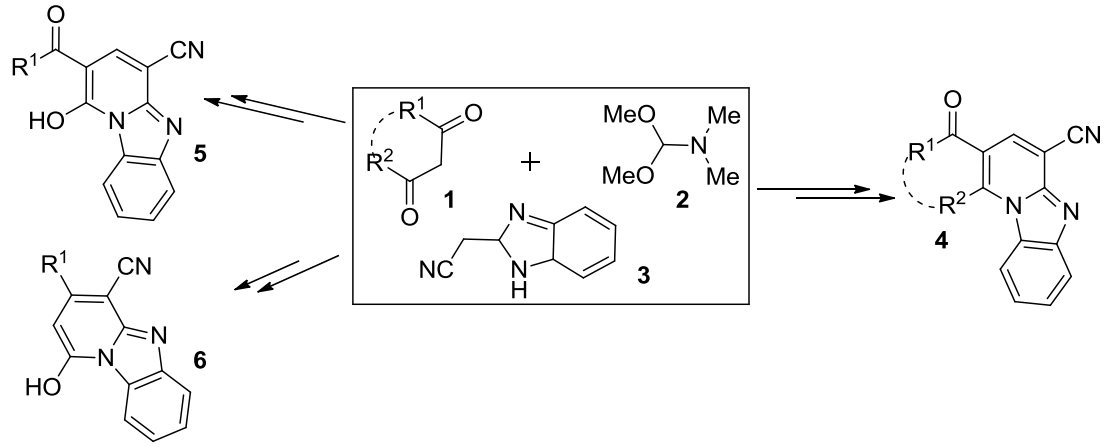


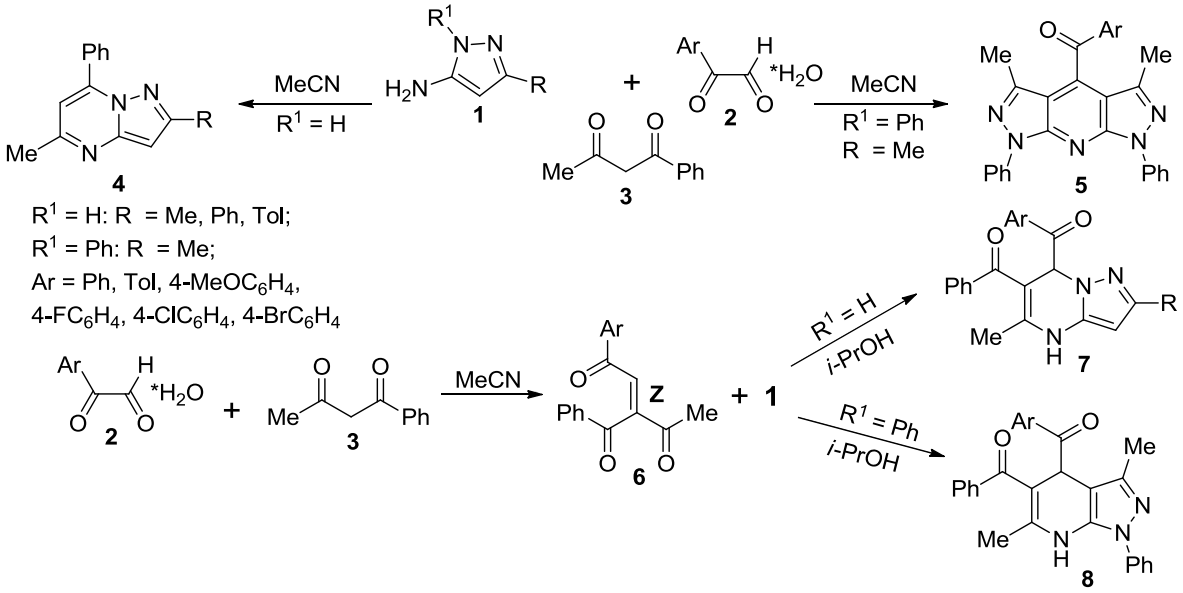
Схема. 1

[1] H. Takeshita, J. Watanabe, Y. Kimura, K. Kawakami, H. Takahashi, M. Takemura, A. Kitamura, K. Someya, R. Nakajima, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **20** 3893 (2010).
[2] M. A. Vodolazhenko, N. Yu. Gorobets, S. A. Yermolayev, V. V. Musatov, V. A. Chebanov, S. M. Desenko, *RSC Adv.*, **2**, 1106 (2012).
[3] N. Yu Gorobets, B. H. Yousefi,. F. Belaj, C. O Kappe, *Tetrahedron*, **60**, 8633 (2004).

Циклоконденсации арилглиоксалей, бензоилацетона и 3(5)-аминопиразолов

В.Е. Зеленская[1], О.Н. Петрова[2], Л.Л. Замигайло[2]
1. ХНУ им. В.Н. Каразина, пл. Свободы, 4, Харьков, Украина
2. ГНУ «НТК «Институт монокристаллов» НАН Украины, пр. Ленина, 60, Харьков, Украина
lera-zelenskaya@mail.ru

Проведение однореакторных многокомпонентных взаимодействий – современный и эффективный метод синтеза азотсодержащих гетероциклов. На сегодняшний день исследованы реакции арилглиоксалей с аминоазолами и циклическими 1,3-дикетонами [1]. В то же время сведения о таких взаимодействиях с участием ациклических 1,3-дикарбонильных соединений отсутствуют. Цель настоящей работы – установить направленность взаимодействия арилглиоксалей с 3(5)-аминопиразолами и бензоилацетоном. Установлено, что при проведении изучаемого однореакторного превращения в зависимости от строения исходного амина образуются продукты циклоконденсации аминопиразола **1** и арилглиоксаля **2** – дипиразоло[3,4-*b*:4',3'-*e*]пиридины **5** или аминоазола **1** и 1,3-дикетона **3** – пиразоло[1,5-*a*]пиримидины **4**. Однако постадийное проведение реакции завершается образованием частично гидрированных производных пиразоло[1,5-*a*]пиримидинов **7** и -[3,4-*b*]пиридинов **8**.



Литература:

[1] О.Н. Петрова, Л.Л. Замигайло, М.Г. Широбокова, С.В. Шишкина, О.В. Шишкин, В.И. Мусатов, В.В. Липсон, *ХГС* **7**, 1026-1039 (2013).

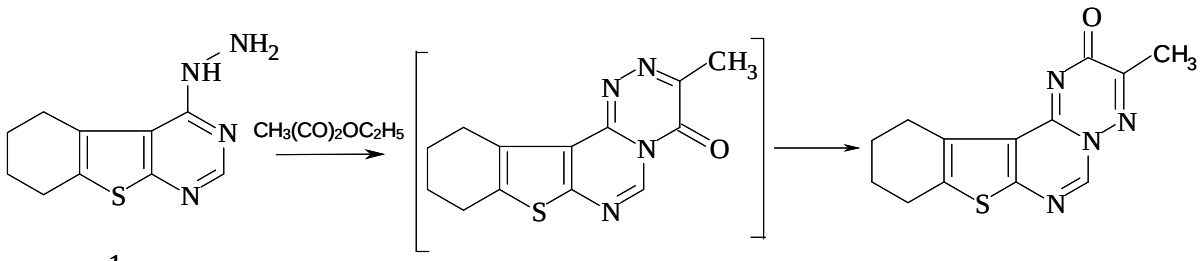
Новий одностадійний синтез 3-метил-9,10,11,12-тетрагідро-2Н-[1]бензотієно[2',3':4,5]піримідо [1,6-b][1,2,4]-триазин-2-ону

Н.С .САНЧЕНКО, В. О. АСТАХІНА Д. О. КОЛОМЕЙЦЕВ
ДВНЗ«Український державний хіміко-технологічний університет»
49005, м. Дніпропетровськ, пр. Гагаріна, 8,
e-mail:ughtu@mail.ru

1,2,4-Триазини є перспективним класом гетероциклічних сполук, який володіє різноманітним спектром біологічної активності, а саме міотична, гіпотензивна, протизапальна [1]. Відомо, що 1,2,4-триазини, анельовані до хіназоліну, є важливими сполуки в гетероциклічній та медичній хімії. Нещодавно був описаний одностадійний синтез похідних 3-заміщеного 2Н-1,2,4-триазино[2,3 -c] хіназолін-2-ону [2].

Тіофен – добре відомий аналог бензолу, тому цікавим було порівняння активності 4-гідразинохіназоліну і 4-гідразин-5,6,7,8-тетрагідробензотієно[2,3-d]піримідину **1** в реакції взаємодії з етілпіруватом.

Кип'ятінням 4-гідразинпохідного 1 з етілпіруватом в оцтовій кислоті було отримано сполуку 3 в якості монопродукту. Вірогідно, ключовою стадією цього синтезу є утворення основи Шиффа, яка циклізується в очікуваний інтермедіат **2,** та в подальшому підлягає перегрупуванню Дімрота в ізомер **3.**



1 2 3

Структура отриманої сполуки **3** однозначно доведена за допомогою ЯМР^{1}Н-спектроскопії, МАСС-спектрометрії та рентгеноструктурного аналізу.

В результаті було розроблено одностадійний метод синтезу 3-метил-9,10,11,12-тетрагідро-2Н-[1]бензотієно[2',3':4,5]піримідо[1,6-b][1,2,4]-триазин-2-ону **3** та доведено, що 4-гідразин-5,6,7,8-тетрагідробензотієно[2,3-d]піримідин **1** поводить себе в реакції взаємодії з етілпіруватом аналогічно 4-гідразинохіназоліну.

[1] C. J. Shishoo, M. B. Devani, G.V. Ullas, S, *J. Heterocyclic Chem.* **18**, 43-46 (1981).
[2] O. V. Karpenko, S. I. Kovalenko, O. O. Chekotylo, *Heterocycles* **71**, 619-626 (2007).

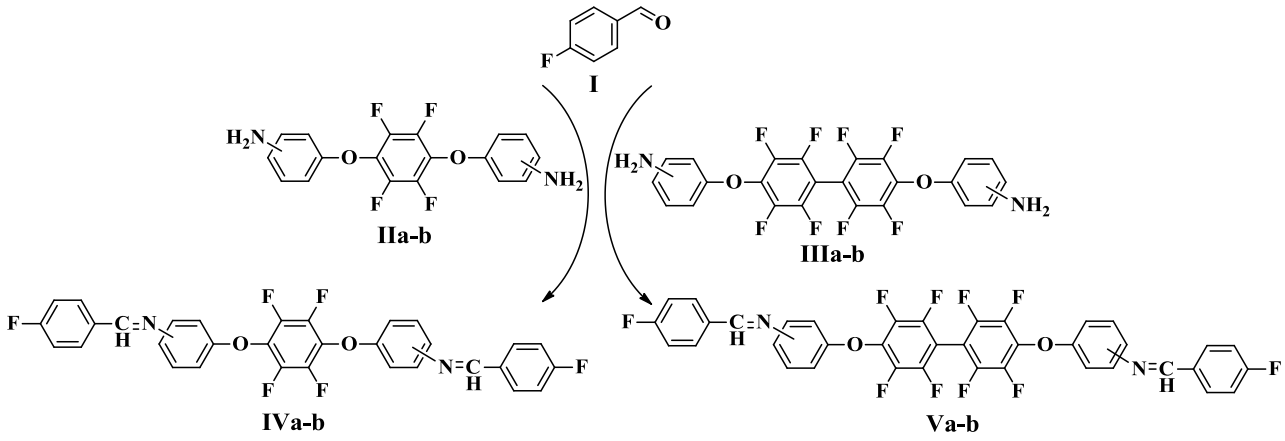
Синтез фторированных в ядро азометинсодержащих мономеров

Я. Л. Кобзарь, И. М. Ткаченко
Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины
Харьковское шоссе, 48, Киев, Украина
yaroslav_kobzar@mail.ru

Наличие азометиновых групп в составе органических соединений позволяет придать последним люминесцентные и жидкокристаллические свойства, а также возможность к комплексообразованию с ионами различных металлов. Включение в состав таких соединений фторированных фрагментов, наряду с повышением термической и химической стойкости, позволяет улучшить их оптические и электрооптические свойства, а введение двух и более реакционноспособных групп открывает перспективу использования их в качестве мономеров для получения термостойких полимерных материалов.

Целью данной работы является получение новых изомерных мономеров, содержащих в своем составе азометиновые группы, фрагменты тетрафторбензола и октафторбифенила.

Мономеры **IVa-c** и **Va-c** получены взаеодействием фторсодержащих изомерных диаминов **IIa-c** и **IIIa-c** с *n*-фторбензальдегидом (**I**) в этиловом спирте согласно схеме:



где **IIa**, **IIIa**, **IVa**, **Va** – *пара*-; **IIb**, **IIIb**, **IVb**, **Vb** – *мета*-; **IIc**, **IIIc**, **IVc**, **Vc** – *орто*-мономеры.

Полученные мономеры, в которых азометиновые группы находятся в *пара*-, *мета*- и *орто*-положениях, представляют собой белые порошки, хорошо растворимые в большинстве органических растворителей. Строение изомерных фторированных в ядро азометинсодержащих мономеров доказано с помощью методов ИК, ^{1}H и ^{19}F ЯМР спектроскопии.

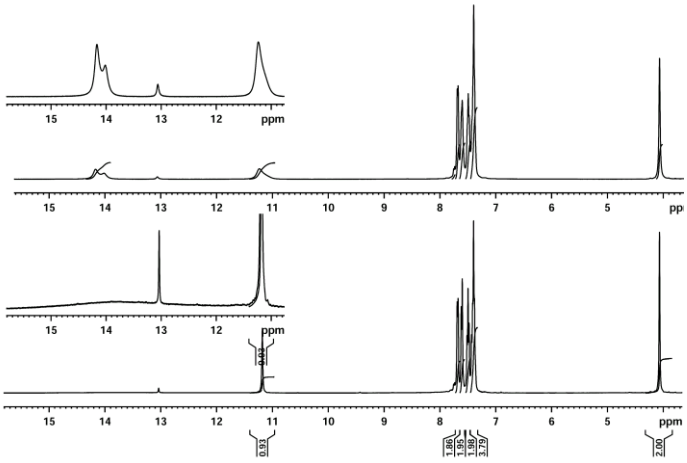
Полученные соединения представляют интерес в полимерной химии для синтеза на их основе азометинсодержащих фторированных в ядро полиэфиров.

Встановлення структури і віднесення ліній у спектрі 4,7-дигідро-3,5-дифенілпіразоло[3,4-c][1,2]діазепін-8-(1H)-тіону за допомогою 1М та 2М спектроскопії ЯМР

Д.С. Степанова 1, О.С. Ніколаєв 2,
С. Ю Суйков .1, О.О. Абакумов 1,
С.Л. Богза 2

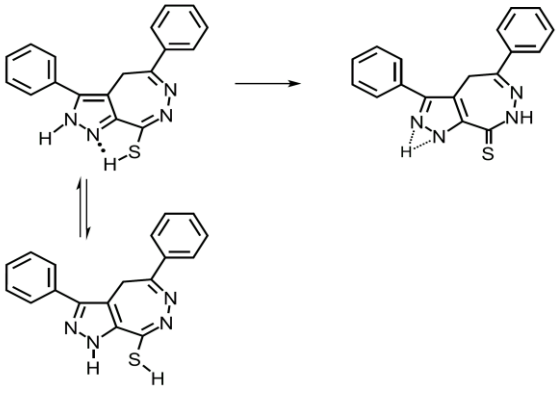
1.Інститут фізико-органічної хімії ті вуглехімії ім. Л.М. Литвиненка НАН України, вул. Р. Люксембург, 70, Донецьк, Україна
2.Донецький національний університет, вул. Університетська 24, Донецьк, Україна
dis.stepanova@gmail.com

За допомогою 1М (1H та 13C) та 2М спектроскопії ЯМР (COSY, HSQC, HMBC) було проведено віднесення ліній у спектрі 4,7-дигідро-3,5-дифенілпіразоло[3,4-c][1,2]діазепін-8-(1H)-тіону. Сполука демонструє значну варіативність спектральних характеристик у часі.



Так, відбувається звуження піку при 11,3 м.д. і практично зникнення піку при 14,5 м.д. протягом 19 днів після приготування розчину. Обидва сигнали є рухливими і за даними HSQC відповідають N-H протонам. Через швидку релаксацію N-H протонів у початковий період спектр HMBC не демонструє кросс-піків від цих протонів. Через 19 днів у сталому стані зразку за відповідними сигналами вдалося маркувати вуглець >C=S фрагменту та ряд дальніх спін-спінових взаємодій.

Доведено, що кристалізований із етанолу продукт спочатку знаходиться в формі тіолу, в якому є водневий зв'язок між тіольним воднем і атомом азоту піразольного циклу. Водневий зв'язок стабілізує одну з форм піразолу і конкурентно сповільнює прототропну ізомеризацію піразольного циклу. Після витримки зразку за рахунок прототропної ізомеризації у діазепіновому циклі утворюється ізомер з менш рухливою по водню тіоамідною групою. Саме це і призводить до звуження в протонному спектрі сигналу при 11,3 м.д.



Таким чином, у малополярному середовищі структура існує у вигляді імінотіолу, а в полярній − тіоаміду, при цьому перехід є достатньо повільним і відбувається за десятки днів

Исследование кинетики разложения хлористого аммония в реакторе-смесителе отделения дистилляции содового производства

Д. ФИЛОНЕНКО, А. ШЕСТОПАЛОВ[1]
1. Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт», ул. Фрунзе 21, г.Харьков, Украина
pheonix_alex@mail.ru

Разработка реактора-смесителя отделения дистилляции с целью снижения объема реакционной зоны является весьма актуальной задачей, так как позволит в несколько раз уменьшить циркуляционный поток кристаллов ангидрита в реакторе-смесителе и более полно использовать малоактивную часть суспензии гидрата кальция [1]. Реакция между $Ca(OH)_2$ и NH_4C1 в реакторе-смесителе проходит достаточно быстро (в течение 3-5 мин.), но с целью ликвидации пресыщения раствора по $CaSO_4$ и $CaCO_3$, а также более полного использования малоактивной части извести пребывание жидкости в смесителе увеличивают до 30–40 мин, что и определяет объем аппарата.

В промышленных условиях модель реактора-смесителя была смонтирована на ВАТ «Крымский содовый завод» и включена по жидкостным потокам параллельно промышленному реактору-смесителю отделения дистилляции. Модель реактора смесителя представляет собой цилиндрический аппарат из нержавеющей стали диаметром 1,0 м и высотой 2,4 м; объем реакционной зоны 1,6 $м^3$ (при расстоянии от верхней крышки до уровня жидкости 0,4 м). Внутри модели помещена рамно-пропейлерная мешалка, приводимая во вращение электроматором мощностью 3,7 кВт (900 об./мин.).

На основание полученных экспериментальных данных значение константы скорости реакции в температурном интервале 14-34ºС может быть в пределах $0{,}9\cdot10^{-3}$-$0{,}8\cdot10^{-3}$ $м^6/кг^3сек$.

Исследование кинетики реакции, основанное на экспериментальных данных и вычислений по математической модели процесса, выполненные в производственных условиях, показали, что достижение высокой степени разложения хлорида аммония (90%) требует учета характера движения реакционной смеси через реактор. Анализ экспериментальных данных показал, что для реакции 3-го порядка в проточном реакторе идеального вытеснения достижение степени превращения с долей 0,9-0,95 возможно при величине объема реакционной зоны в 20-30 раз меньшей, чем в реакторе идеального перемешивания.

Литература:

[1] Филоненко Д. В. Шестопалов А. В. Анализ направлений усовершенствования реактора-смесителя отделения дистилляциисодового производства / Д. В. Филоненко, А. В. Шестопалов // Вісник НТУ «ХПІ». Серія: Нові рішення в сучасних технологіях. – Х: НТУ «ХПІ», – 2013. – № 26 (999). – С.194–198.

Ініційована коолігомеризація залишків фракції C_9 суспензійного процесу

О.Оробчук, З. Мареш , Л. Ревенко
Національний університет «Львівська політехніка», вул. С. Бандери, 12, Львів, Україна
or_oksana@ukr.net

Відомо, що при піролізі вуглеводневої сировини, з метою одержання етилену, одним із побічних продуктів, що утворюється є фракція C_9 (423 - 463 К). 40-60% мас. фракції C_9, в основному, складають ненасичені вуглеводні: стирол (до 16,0 % мас.), його похідні α-метилстирол, вінілтолуол, а також інден та ДЦПД (до 18,0 % мас.) [1]. Нами досліджено процес суспензійної коолігомеризації ненасичених вуглеводнів фракції C_9 рідких продуктів піролізу дизельного палива. Даний метод дозволяє проводити процес при невисоких температурах (353К – 373К) впродовж 3-5 годин. При проведенні ініційованої коолігомеризації фракції C_9 в суспензії одержуємо продукт із виходом до 24,0 % мас. і низьким показником кольору (20…30 мг J_2/100 $см^3$) [2].

З метою забезпечення маловідходності і максимального ступеня переробки вуглеводневої сировини запропоновано здійснювати коолігомеризацію непрореагованих залишків фракції C_9 суспензійного процесу. Використовували органічну фазу зі стадії розділення суспензії як сировину для реакції коолігомеризації в розчині. Процес коолігомеризації вуглеводнів проводили при температурі 453 К, при концентрації ініціатора гідропероксиду ізопропілбензолу 1% мас. від вуглеводневої фракції впродовж 6 год. Вибір вищих температур зумовлений складом фракції, а саме наявністю значної кількості дициклопентадієну (ДЦПД), близько 18,0%. Якщо основними реакційноздатними мономерами першої стадії були стирол і його ненасичені похідні, то на другому етапі як смолоутворювальний компонент переважає ДЦПД. "Класична" коолігомеризація в розчині залишків фракції суспензійної коолігомеризації дозволяє отримати задовільні результати. При коолігомеризації, збагаченої ДЦПД сировини, одержуємо продукт з виходом 22,0…32,0% у перерахунку на фракцію. Коолігомери, синтезовані на даному етапі, характеризуються високим показником кольору (60-80 мг I_2/100 мл), температурою розм'якшення (326К – 351К), але низькою ненасиченістю (10,3 – 18,4 г Br_2/ 100 г).

Таким чином, двостадійний метод дозволяє синтезувати два види коолігомеру з різними властивостями. Сумарний вихід продукту коливається в межах 28,9…45,2 % мас. в перерахунку на фракцію C_9. Запропонована нами технологія дає можливість отримати коолігомери різної марки з максимально можливим виходом продукту.

Література:

[1] Думский, Ю. В. Химия и технология нефтеполимерных смол / Ю. В. Думский, Б.И. Но, Г. М. Бутов. – М.: Химия, 1999. – 302 с..

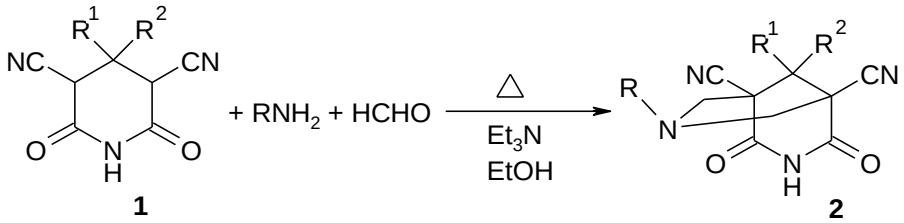
[2] Оробчук, О. М. Дослідження суспензійної коолігомеризації ненасичених вуглеводнів фракції C_9, ініційованої органічними пероксидами /О.М. Оробчук, У. В. Фуч, Р.О. Субтельний, Б.О. Дзіняк // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. Технологии органических и неорганических веществ. - 2013.- №5/6 (65). – С.39-42.

Синтез производных диазабициклононана аминометилированием 2,6-диоксопиперидин-3,5-дикарбонитрилов

А.Н. ХРУСТАЛЕВА, К.А. ФРОЛОВ, В.В. ДОЦЕНКО, С.Г. КРИВОКОЛЫСКО
Лаборатория «ХимЭкс», Восточноукраинский национальный университет им. Владимира Даля, кв. Молодежный, 20-А, Луганск, Украина
khrustaleva.anastasia@yandex.ru

Целью данной работы было изучение возможности получения ранее неизвестных производных диазабициклононана аминометилированием имидов Гуаресски. Исходные диоксопиридины получали по известной методике - многокомпонентной конденсацией этилового эфира цианоуксусной кислоты, цианоацетамида и соответствующего кетона при перемешивании в метаноле в условиях основного катализа.

Установлено, что при взаимодействии 4-R^1-4-R^2-2,6-диоксопиперидин-3,5-дикарбонитрилов (**1**) с эквимолярным количеством первичного алифатического амина и многократным избытком формальдегида образуются 7-R-9-R^1-9-R^2-2,4-диоксо-3,7-диазабицикло[3.3.1]нонан-1,5-дикарбонитрилы (**2**). Реакцию проводили при кипячении в этаноле в присутствии каталитических количеств Et_3N с последующим подкислением HCl до pH 4-5. Выход веществ **2a-g** составил 15-67%.

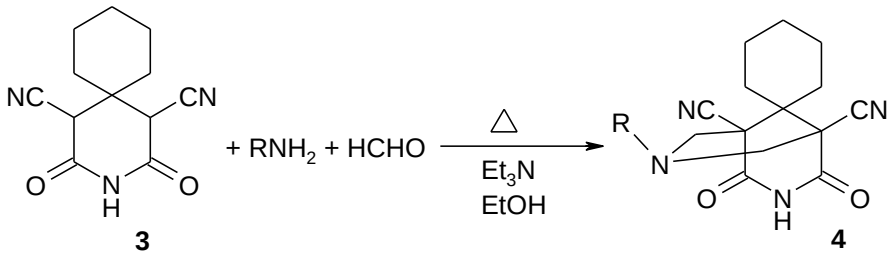


1 **2**

1 a $R^1 = R^2$ = Me; **b** R^1 = Me, R^2 = Bu;

2 a $R^1 = R^2$ = Me, R = Me; **b** $R^1 = R^2$ = Me, R = *i*-Pr; **c** $R^1 = R^2$ = Me, R = $PhCH_2$; **d** R^1 = Me, R^2 = Bu, R = Me; **e** R^1 = Me, R^2 = Bu, R = *i*-Pr; **f** R^1 = Me, R^2 = Bu, R = *i*-Bu; **g** R^1 = Me, R^2 = Bu, R = *sec*-Bu.

Аминометилирование 2,4-диоксо-3-азаспиро[5.5]ундекан-1,5-дикарбонитрила (**3**) приводит к образованию соответствующих 7-R-2,4-диоксо-3,7-диазаспиро[бицикло[3.3.1]нонан-9,1'-циклогексан]-1,5-дикарбонитрилов (**4**). Выход продуктов реакции составляет 18-71%.



3 **4**

4 a R = Me; **b** R = Pr; **c** R = *i*-Pr; **d** R = *i*-Bu; **e** R = $PhCH_2$

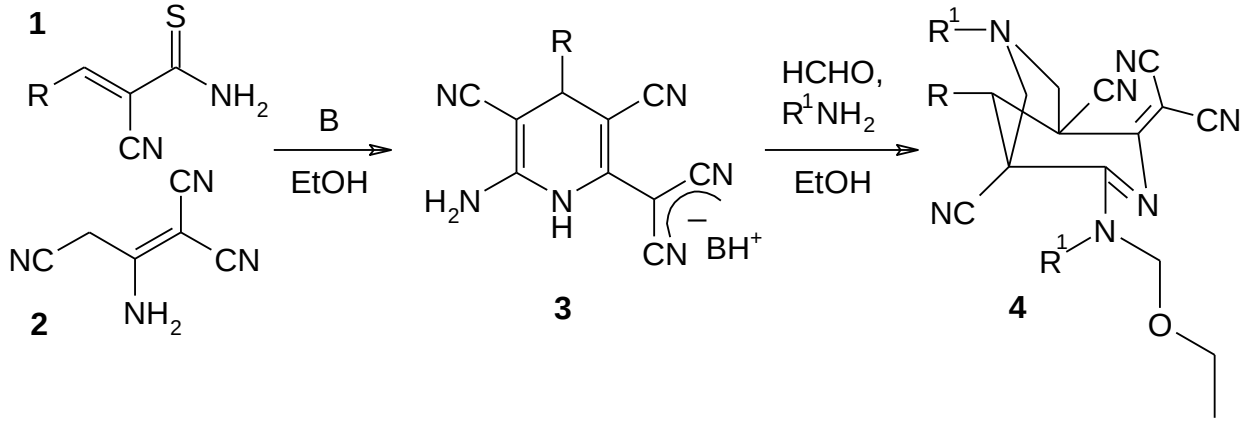
Строение полученных веществ подтверждено методами ИК, ^{1}H ЯМР, ^{13}C ЯМР и хроматомасс-спектрометрии.

Синтез производных 4-(дицианометилиден)-2-[(этоксиметил)амино]-3,7-диазабицикло[3.3.1]нон-2-ен-1,5-дикарбонитрила

А. А. Цымбал, К. А. Фролов, В. В. Доценко, С. Г. Кривоколыско
НИЛ «ХимЭкс», Восточноукраинский национальный университет имени Владимира Даля, 91034 кв. Молодежный, 20А 7/309, Луганск, Украина
acymbal@ukr.net

В продолжение наших исследований в области аминометилирования замещенных пиридинов нами было изучено поведение соединений **3 a-c** в условиях реакции Манниха. Исходные соединения интересны наличием нескольких нуклеофильных центров в молекуле: С-3, С-5 пиридинового ядра, а также эндоциклический и экзоциклический атомы азота.

Установлено, что соли **3** взаимодействуют с двукратным избытком первичного амина и избытком водного раствора HCHO при кипячении с образованием ранее неизвестных производных 9-R-4-(дицианометилиден)-2-({[(этоксиметил)(R^1)амино]метил}амино)-7-R^1-3,7-диазабицикло[3.3.1]нон-2-ен-1,5-дикарбонитрила **4** (выходы 35-65%).



1, 3 a R = 2-ClC_6H_4, **b** R = 2-$CH_3C_6H_4$, **c** R = 2-$MeOC_6H_4$;

4 a R = 2-ClC_6H_4, R^1 = Me, **b** R = 2-ClC_6H_4, R^1 = $C(CH_3)_2$, **c** R = 2-ClC_6H_4, R^1 = Ph, **d** R = 2-ClC_6H_4, R^1 = $FurCH_2$; **e** R = 2-$CH_3C_6H_4$, R^1 = Me, **f** R = 2-$CH_3C_6H_4$, R^1 = $C(CH_3)_2$, **g** R = 2-$CH_3C_6H_4$, R^1 = Ph, **h** R = 2-$CH_3C_6H_4$, R^1 = $FurCH_2$, **i** R = 2-ClC_6H_4, R^1 = Me, **j** R = 2-$MeOC_6H_4$, R^1 = $C(CH_3)_2$, **k** R = 2-$MeOC_6H_4$, R^1 = Ph, **l** R = 2-$MeOC_6H_4$, R^1 = $FurCH_2$.

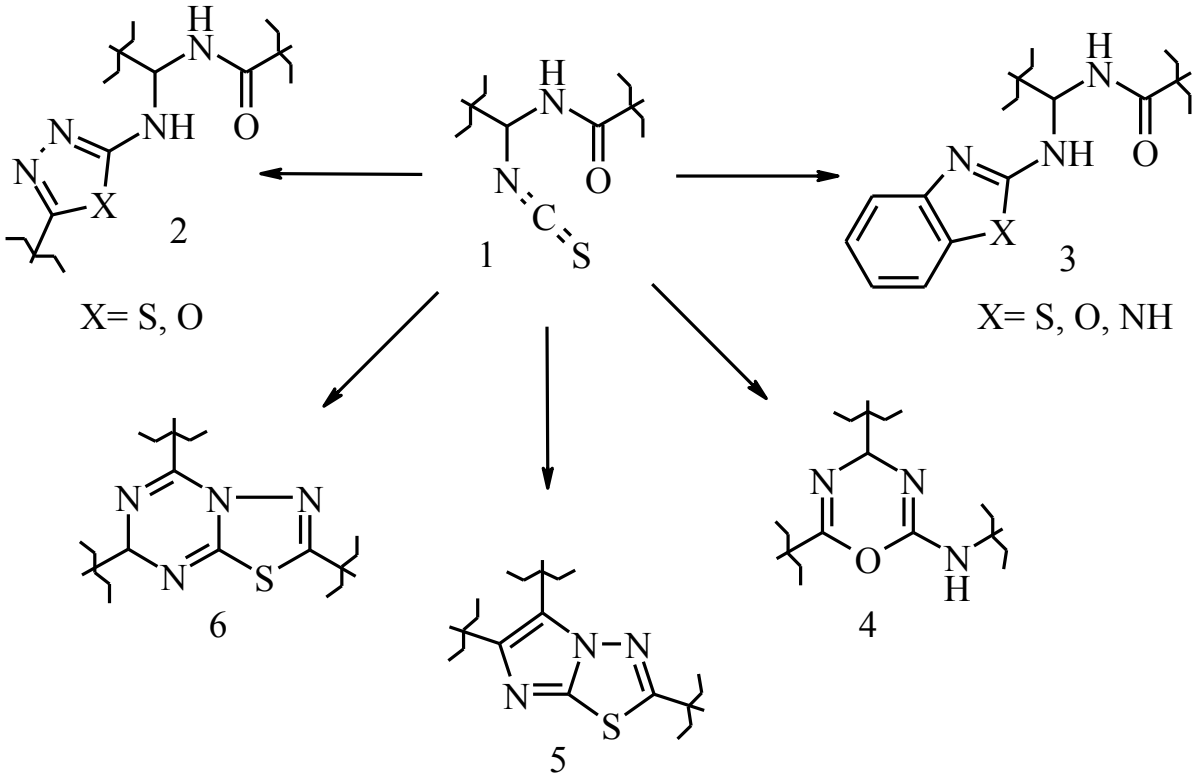
B = *N*-methylmorpholyne.

Строение полученных соединений подтверждено спектральными данными (ИК, ^{1}H ЯМР, ^{13}C ЯМР, хроматомасс-спектрометрии). Структура соединения **4 d** подтверждена данными РСА.

Синтез похідних азолів та азинів на основі N-ізотіоціанатоалкіламідів карбонових кислот

П. ЗАДОРОЖНІЙ, А. ЛИСЕНКО , А. АНДРЄЄВА
ДВНЗ: «Український державний хіміко-технологічний університет»,
пр. Гагаріна, 8, Дніпропетровськ, Україна
torfp@list.ru

На основі легкодоступних N-ізотіоціанатоалкіламідів карбонових кислот (1) було отримано низку похідних тіа- та оксадіазолів (2), бензтіазолів, бензоксазолів та бензімідазолів (3), оксадіазинів (4), а також деякі конденсовані гетероциклічні системи на їх основі (5) та (6).



Структуру всіх синтезованих сполук підтверджено за допомогою комплексних спектральних досліджень. Для встановлення молекулярної та кристалічної будову деяких із них проведено рентгеноструктурний аналіз.

Встановлення закономірностей коолігомеризації ароматично-терпенових вуглеводнів

В.Я. Яримович, Г.М. Рипка
Національний університет "Львівська політехніка",
вул. С.Бандери, 12, Львів, Україна
rypka_ganna@ukr.net

Нафтополімерні смоли (НПС) – це коолігомери ненасичених сполук аліфатичного і ароматичного ряду. Вони широко використовуються для одержання синтетичних оліф, масляно-смолистих лаків, алкідних смол, а також як добавки до різноманітних лакофарбових композицій. Як вихідну сировину для одержання НПС часто використовують фракцію C_9 (як джерело ароматичних вуглеводнів), основними ненасиченими вуглеводнями якої є: стирол (18,93 % мас), алілбензол (0,86 % мас), α-метилстирол (1,97 % мас), вінілтолуол (8,13 % мас), дициклопендадієн (17,78 % мас), інден (1,93 % мас).

Для одержання НПС різного складу та відмінними фізико-хімічними властивостями використовують різноманітні фракції рідких продуктів піролізу та їх комбінації. В залежності від назви основних ненасичених сполук, НПС бувають поліалкенові, полідієнові, поліциклопентадієнові, полістирольні, полістирольно-інденові.

Політерпенові смоли (ПТС) є одним з продуктів, що одержується в результаті переробки скипидару шляхом його полімеризації в присутності кислотних каталізаторів, і широко використовуються в промисловості, особливо за кордоном. В залежності від складу вихідної сировини та способу одержання (ПТС) можна отримати полімери, що мають різну консистенцію та широкий спектр фізико-хімічних властивостей,що визначає область їх практичного застосування.

Узагальнюючи позитивний досвід попередніх досліджень синтезу ароматичних нафтополімерних смол та аліфатично-терпенових смол нами вивчено та досліджено процес синтезу вуглеводневих смол сумісною коолігомеризацією ароматичних ненасичених мономерів фракцій C_9 РПП та ненасичених терпенових вуглеводнів, що містяться у скипидарі.

Як джерело терпенових вуглеводнів був використаний скипидар, добутий з живиці при дистиляції з парою або у вакуумі. Він є найкращою сировиною завдяки високому вмістові у ній ненасичених терпенових мономерів, зокрема: α-пінену (60-70 *% мас.*) та Δ^3-карену (10-18 *% мас.*).

На основі вищеодержаних результатів були встановлені оптимальні умови коолігомеризації: співвідношення фракціяC_9:скипидар = 10:90; температура – 353 К; тривалість – 3 год, концентрація каталізатора ($AlCl_3$/ЕА/КС = 1:0.5:2.) – 3 % мас. Одержана смола має наступні характеристики: вихід – 41,1 *% мас.*; густина коолігомеризату – 988 *кг/см^3*; бромне число – 21 *гBr_2/100г*; молекулярна маса – 1124; колір – 400 *мгJ_2/100 см^3*; температура розм'якшення – 364 К.

Вплив концентрації емульгатора на перебіг процесу емульсійної коолігомеризації ненасичених вуглеводнів фракції C_9

У. Фуч , Б. Поліщук , З. Палюх
Національний університет «Львівська політехніка», вул. С. Бандери, 12, Львів, Україна
ylankafy4@mail.ru

Дослідження процесів синтезу коолігомерів є актуальним з огляду на екологічні проблеми утилізації відходів нафтохімічних виробництв та задоволення потреб хімічної промисловості в синтетичних замінниках продуктів природного походження. Для одержання коолігомерів застосовують методи термічної, ініційованої та каталітичної олігомеризації. Однак, кожна із технологій має ряд недоліків (високі температури реакції, тривалий час реакції, високе забарвлення коолігомеру та ін.). Вказані проблеми можна вирішити шляхом проведення емульсійної коолігомеризації.

Нами запропоновано використовувати коолігомеризацію в емульсії ненасичених вуглеводнів фракції C_9 рідких продуктів піролізу дизельного палива. Вказаний метод дозволяє суттєво знизити температуру процесу та тривалість реакції. Попередньо встановлено, що коолігомеризація в емульсії суміші ненасичених вуглеводнів не залежить від температури процесу та концентрації ініціатора [1]. Основний вплив на перебіг реакції має процес емульгування, який, у свою чергу, залежить від кількості дисперсійного середовища та концентрації емульгатора. Для дослідження поверхневого натягу водних розчинів емульгаторів використали метод визначення параметрів краплі, що падає (сталагмометричний). Визначали критичну концентрацію міцелоутвореня (ККМ) для різних дисперсійних середовищ, а саме: гептан, етанол, вода. ККМ для гептану та етанолу досягається при концентрації емульгатора Е-30 0,1 % мас., для води – 0,2 % мас. При цьому спостерігається різке зменшення поверхневого натягу для кожного дисперсійного середовища, відповідно: від 17,8 до 12,4; від 22,3 до 5,9; від 72,0 до 19,5 мН/м. Характер зміни поверхневого натягу етанолу та води в присутності поверхнево-активної речовини (ПАР) повністю співпадає з класичними теоретичними уявленнями, а гептану – має певні відмінності (поверхневий натяг незначно залежить від концентрації ПАР), що, ймовірно, пов’язано з його природою. Дослідження показали, що подальше зростання кількості ПАР не має значного впливу на поверхневий натяг. Тому, надалі проводили емульсійну коолігомеризацію при концентраціях емульгатора в межах 0-0,7%мас. Встановили, що зменшення поверхневого натягу сприяє збільшенню виходу коолігомеру, що особливо чітко спостерігається для води. Однак одержані результати для гептану, етанолу та води вказують на те, що на перебіг емульсійної коолігомеризації значний вплив мають і інші параметри, а саме природа дисперсійного середовища.

Література:

[1] Субтельний Р.О., Фуч У.В., Ревенко Л.В., Дзіняк Б.О. Коолігомеризація в емульсії вуглеводнів фракції С9 з використанням персульфату калію// Вісник Національного університету „Львівська політехніка”. Хімія, технологія речовин та їх застосування. – 2013. – № 761. – С. 206-209.

Синтез октаэдрального олигомерного силсесквиоксана с красителем $DBMBF_2$

Ю.Н. Кононевич[1,2], И.М. Ткаченко[3], В.А. Сажников[4], А.М. Музафаров[1,2]

1. Институт элементоорганических соединений им. Н.С. Несмеянова РАН, ул. Вавилова, 28, Москва, РФ

2. Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН, ул. Профсоюзная, 70, Москва, РФ

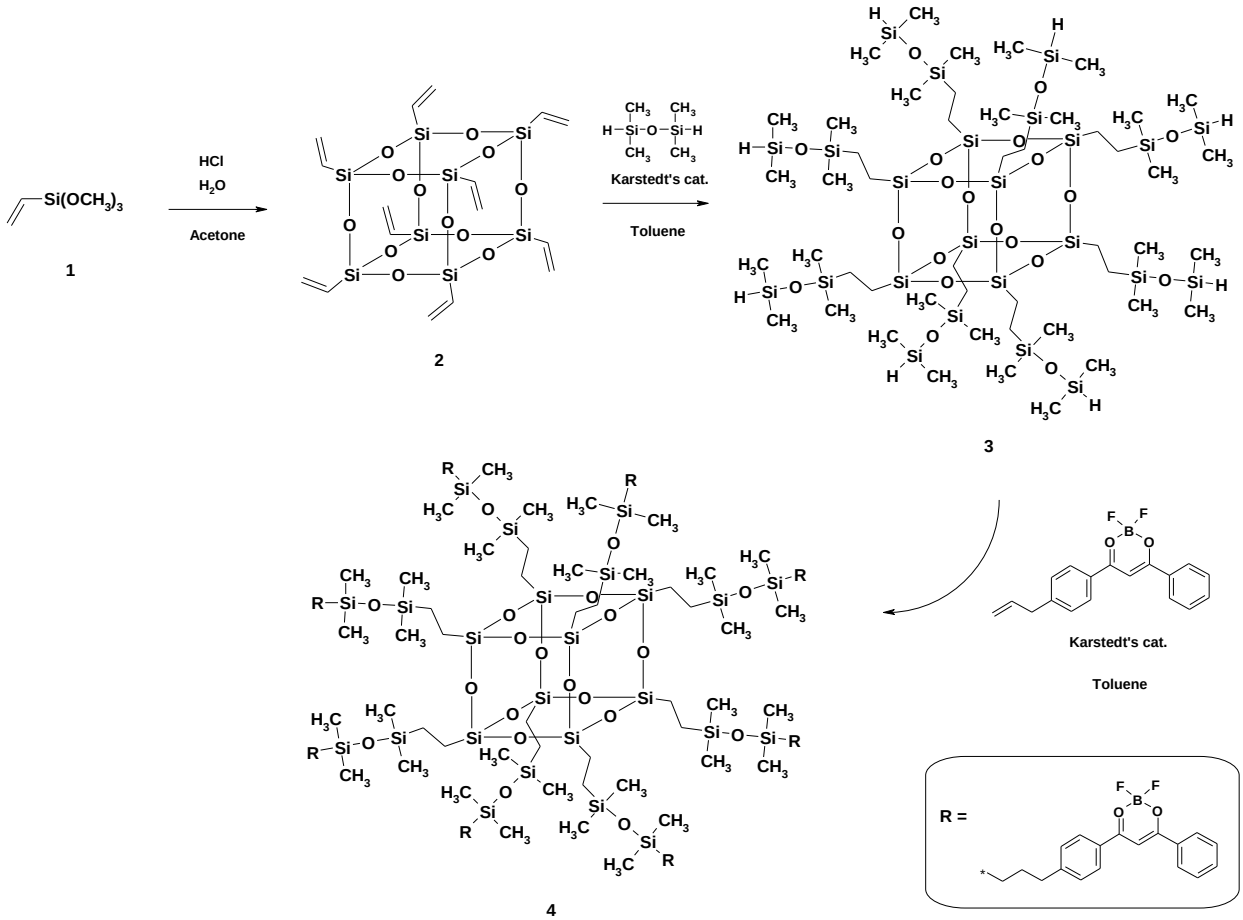
3. Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины, Харьковское шоссе, 48, Киев, Украина

4. Центр фотохимии РАН, ул. Новаторов, 7А, Москва, РФ

kononevich.yuriy@gmail.com

Флуоресцентные красители на основе комплексов дифторида бора ($DBMBF_2$, BODIPY) являются перспективными объектами для исследований при создании флуоресцентных материалов различного назначения.

В продолжение работ по синтезу новых производных $DBMBF_2$ с ценными фотофизическими свойствами нами был осуществлен синтез наноразмерного октаэдрального олигомерного силсесквиоксана **4** с привитым $DBMBF_2$.



Строение полученных соединений подтверждено данными ^{1}H, ^{13}C, ^{19}F, ^{29}Si – ЯМР-спектроскопии, масс-спектрометрии (ESI) и элементным анализом.

СЕКЦІЯ

ФІЗИЧНА ТА НЕОРГАНІЧНА ХІМІЯ

Вплив міцелярного середовища дитетрадецилдиметиламоній броміду на протолітичні рівноваги барвника бромфенолового синього

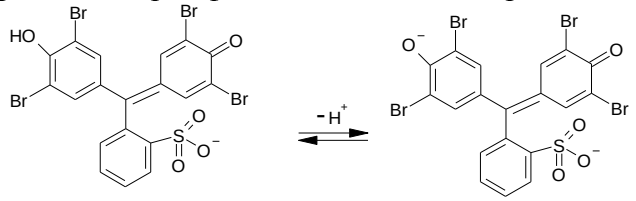
А. Харченко, Н. Камнєва, С. Шеховцов
Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна,
пл. Свободи, 4, Харків, Україна
buka_nana@ukr.net

В міцелярних розчинах поверхнево-активних речовин (ПАР) спостерігається явище солюбілізації – процес самочинного розчинення міцелярною фазою речовин, малорозчинних у дисперсійному середовищі, з утворенням термодинамічно стабільного ізотропного розчину [1]. Цей процес відіграє значну роль в багатьох технологічних та біологічних процесах.

Явище солюбілізації застосовують не лише для модифікації міцел, а й для вивчення процесів, які відбуваються в міцелах. Зокрема, для цього використовують барвники (індикатори) як молекулярні зонди. Це солюбілізовані міцелами ПАР сполуки, що мають залежні від міцелярного мікрооточення властивості, за змінами яких роблять висновки про процеси в міцелі [2]. Прикладом таких властивостей є кислотно-основна рівновага між протонованою HR^z та депротонованою R^{z-1} формами індикатора (1), що характеризується константою K_a.

$$HR^z \leftrightarrow H^+ + R^{z-1}\ ,\ K_a \qquad (1)$$

Кислотно-основна рівновага бромфенолового синього приведена нижче:



Розмір частинок дитетрадецилдиметиламоній броміду (ДТДДАБ) у воді складає 260 нм, дзета-потенціал ζ = +84.2 мВ. Ці дані отримані на приладі Zetasizer Nano ZS. Найбільш вірогідною є пластинчаста структура міцел. Концентрація ПАР у робочих розчинах була с(ДТДДАБ)=$5\cdot10^{-4}$ М, іонну силу I = 0.01М створювали за допомогою NaBr та HBr, оскільки протиіон катіонної ПАР є бромід-аніоном. Показник константи рівноваги БФС, визначеної за стандартною спектрофометричною методикою за умов повного зв'язування обох форм індикатора міцелами ПАР, в ультрамікрогетерогенному середовищі ДТДДАБ, складає pK_a = 2.30±0.06, що на 1.9 одиниць pK_a нижче, ніж у воді. Це свідчить про позитивне значення поверхневого електричного потенціалу поверхневого шару міцел. Отримані дані можна застосовувати для оцінки поверхневого потенціалу міцел катіонної ПАР.

Література:

[1] Н.О.Мчедлов-Петросян, А.В. Лебедь, В.И. Лебедь Коллоидные поверхностно-активные вещества. 2-е изд. ХНУ им. В.Н. Каразина (2009), 72 с.

[2] Н.О.Мчедлов-Петросян Дифференцирование силы органических кислот в истинных и организованных растворах. Харьков: ХНУ им. В.Н.Каразина (2004), 326 с.

Химически и водостойкие стеклоэмалевые покрытия

Г.И. МИРОНОВА1, О.В. ШАЛЫГИНА1

1. Национальный Технический Университет «ХПИ»
2.
galina_mironova@ukr.net

Химически и водостойкие стеклоэмалевые покрытия применяются для защиты бытовой и промышленной водонагревательной аппаратуры, труб для горячего водоснабжения и нефтехимической промышленности, теплообменных агрегатов, емкостей для пищевой и химической промышленности, сельского хозяйства и др. Сложность получения таких покрытий заключается в необходимости одновременного сочетания комплекса эксплуатационных, функциональных, технологических и экологических свойств, которые обусловлены условиями эксплуатации, технологиями нанесения покрытий и соответствием санитарно-гигиеническим нормам.

Цель нашей работы заключалась в разработке состава полифункциональной стеклоэмалевой фритты для получения химически и водостойких безгрунтовых защитных покрытий на стальных поверхностях водонагревательной аппаратуры. В качестве исходной выбрана щелочебороалюмосиликатная система R_2O-RO-B_2O_3-Al_2O_3-SiO_2. На первом этапе работы использовался метод симплекс-решетчатого моделирования, с помощью которого была выделена область оптимальных составов модельных стекол в псевдотройной системе с постоянным внесистемным содержанием основного стеклообразователя SiO_2 – 60 мол.% и содержание компонентов в системе, мол. %: B_2O_3 5-35; Al_2O_3 0-30 и $\sum(K_2O+Na_2O)+(CaO+BaO)$ 5-35 в соотношении K_2O:Na_2O=1,5:1 и CaO:BaO=3:1. Оптимизация составов производилась по расчётным показателям свойств: максимальная температура варки (≤ 1300 °С), поверхностное натяжение стеклорасплава (280-340 мН/м), удельное электросопротивление стекло порошка (ρ>108Ом·м), температурный коэффициент линейного расширения стеклопокрытия ((80-120) град-1). В ограниченной области системы были синтезированы 8 экспериментальных составов модельных стекол – основы стеклоэмалевых фритт – с содержанием компонентов в пределах, мол. %: B_2O_3 15-25; RO+R_2O 15-25; Al_2O_3 0-20. Варку экспериментальных стекол проводили в шамотных тиглях в лабораторной электропечи. Были проведены исследования водостойкости и плавкостных характеристик (интервал плавкости, растекаемость и смачивающая способность) экспериментальных стекол, химической устойчивости стеклопокрытий из них, измерены значения электросопротивления стеклопорошков. Установлено, что полное совпадение расчетных показателей свойств с экспериментальными подтверждаются только для 2-х из 8 составов. В результате проведенных экспериментов выбраны 2 оптимальных состава, отличающихся содержанием Al_2O_3, – основы химически и водостойких легкоплавких фритт для получения по порошковой электростатической технологии безгрунтовых стеклоэмалевых покрытий. Дальнейшие исследования заключались в последовательном введении в составы модельных стекол компонентов, обеспечивающих прочность сцепления безгрунтовых стеклоэмалевых покрытий со стальной основой. В результате разработан активатор сцепления сложного состава CoO+CuO+MnO_2+Fe_2O_3, не содержащий запрещенных санитарно-гигиеническими нормами компонентов, в частности NiO, введение которого в синтезированные модельные стекла с заданными физико-химическими и эксплуатационными свойствами обеспечивает прочность сцепления системы сталь – стеклоэмалевое покрытие в интервале температур обжига 830 – 840 °С.

Оптимизация эксплуатационных свойств промышленных образцов пленкообразующего материала (ПОМ) на основе сульфида цинка

О. МАЗУР
Физико-химический институт им.А.В.Богатского НАН Украины,
ул. Люстдорфская дорога,86, Одесса, Украина
MazurOlga@list.ru

Сульфид цинка является одним из основных и широко применяемых материалов для нанесения тонкопленочных покрытий на оптические элементы [1]. Однако, существенным недостатком этого материала является наличие в нем кислородсодержащих примесей различного состава (до 10 мас. %). Кислородные примеси присутствуют в сульфиде цинка независимо от метода получения. Оксидные примеси ухудшают оптические и эксплуатационные свойства покрытий [2]. Количество кислородных примесей не нормируется в выпускаемых промышленностью образцах ПОМ ZnS из-за недооценки этого фактора и отсутствия надежных методов оценки их содержания.

В работе использованы образцы ZnS, произведенные по технологиям СВС (самораспространяющегося высокотемпературного синтеза) (1), методом осаждения солей цинка сероводородом H_2S из раствора (2) и CVD-методом («Chemical Vapor Deposition») (3). Наличие оксидной составляющей в данных образцах подтверждено методами РФА, ДТГА, ИК-спектроскопии.

С целью определения термической стабильности данных образцов на воздухе были записаны дериватограммы вплоть до 1000°С. Установлено, что образец ZnS (1) стабилен на воздухе до 650°С, а при более высоких температурах происходит его окисление до оксида цинка с потерей массы. Образец сульфида цинка (2) окисляется, начиная с 550°С, в то время как образец (3) стабилен также до 650°С.

Предложен метод связывания (инактивации) оксидных примесей в ПОМ ZnS с помощью обменных реакций с легирующими добавками – сульфидами лантанидов, в частности Dy_2S_3 по следующей схеме:

$$2ZnO + Dy_2S_3 \rightarrow 2ZnS + Dy_2O_2S \qquad (1)$$

Дериватограмма (в инертной атмосфере) легированного образца сульфида цинка свидетельствует о протекании химической реакции, что подтверждается наличием двух экзоэффектов с максимумом при 585°С и двойным экзоэффектом в интервале 780-850°С.

Тонкие пленки, полученные из легированного образца, показали улучшенные эксплуатационные характеристики по сравнению с исходным сульфидами.

Литература:

[1] Н.К.Морозова, В.А.Кузнецов. *Сульфид цинка. Получение и оптические свойства.* Наука, М.- 200 с. (1987).

[2] Зинченко В.Ф., Магунов И.Р., Мазур О.С. Исследования взаимодействия в системе ZnS(ZnO)-Dy_2S_3 // Журн. неорган. химии. – 2013.–Т. 58, № 9.–С.1154-1158.

Електрохімічна поведінка аморфних сплавів на основі Fe, підданих низькотемпературній обробці, у лужних розчинах

Т. Переверзєва[1], М. Кулеша[1], О. Герцик[1], Л. Бойчишин[1], Н.Пандяк[2]
[1]Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, Львів, Україна,
[2]Національніший лісотехнічний університет України,
вул. Генерала Чупринки, 103, Львів, Україна,
djunjer1@rambler.ru

Враховуючи експлуатацію аморфних металевих сплавів (АМС) на основі Fe в складних температурних умовах та різних корозійних середовищах, важливо проводити дослідження зміни їх електрохімічних параметрів, зокрема, в лужних розчинах після їх попередньої низькотемпературної обробки.

Методами хронопотенціометрії та циклічної вольтамперометрії оцінено корозійну стійкість зразків АМС $Fe_{59}Ni_{26}Cr_{6,6}Mo_{0,9}V_{1,6}W_{0,3}Si_3B_{2,9}$, $Fe_{78,5}Ni_{1,0}Mo_{0,5}Si_{6,0}B_{14,0}$ та $Fe_{73,1}Cu_{1,0}Nb_{3,0}Si_{15,5}B_{7,4}$ у 0,5 М водному розчині КОН, попередньо охолоджених у рідкому азоті (N_2) (T_{N_2}=77,38 К) протягом (0,5÷3,0) год.

Проаналізувавши одержані за допомогою потенціометричного дослідження початкові (E_0) та кінцеві ($E_к$) значення потенціалів, можна стверджувати, що для багатокомпонентного сплаву підвищення корозійної стійкості спостерігається лише для зовнішнього боку стрічки (табл.).

Таблиця. Результати хронопотенціометричного дослідження АМС у 0,5 М водному розчині КОН, попередньо підданих охолодженню

Тривалість охолодження	Бік	$-E_0$, В	$-E_к$, В	ΔE, В	$\upsilon_{60}\cdot10^4$, В/с
$Fe_{59,0}Ni_{26,0}Cr_{6,6}Mo_{0,9}V_{1,6}W_{0,3}Si_{3,0}B_{2,9}$					
–	к	0,32	0,13	0,19	1,0
	з	0,29	0,38	0,09	2,0
1,0 год	к	0,40	0,39	0,01	7,0
	з	0,25	0,14	0,11	5,8
3,0 год	к	0,39	0,27	0,12	0,7
	з	0,53	0,33	0,20	6,0
$Fe_{78,5}Ni_{1,0}Mo_{0,5}Si_{6,0}B_{14,0}$					
–	к	0,32	0,45	0,13	0,3
	з	0,37	0,48	0,11	5,2
1,0 год	к	0,36	0,50	0,14	2,5
	з	0,39	0,50	0,11	3,3
3,0 год	к	0,28	0,42	0,14	2,0
	з	0,34	0,47	0,13	7,3

Максимальний зсув потенціалів та найбільша початкова швидкість встановлення були у випадку 1-о годинної експозиції. Для сплаву, легованого Cu і Nb, зсув значень потенціалів у анодний бік також спостерігався лише для зовнішнього боку стрічки, тоді як для сплаву, легованого Ni та Mo, деякее підвищення корозійної тривкості спостерігалось для контактного боку сплаву при збільшенні тривалості експозиції до 2-х та 3-х годин. Результати вольтамперометричного дослідження узгоджуються із зробленими висновками

Получение и сравнительная характеристика эффективности извлечения тяжелых металлов оксидами Fe_2O_3 и Fe_3O_4

А. Одноволова, Д. Софронов, С. Десенко, Е. Брылева

ГНУ НТК «Институт монокристаллов» НАН Украины, пр. Ленина, 60, Харьков, Украина
sashka-2012@mail.ru

Оксиды железа находят широкое применение в качестве сорбционных материалов для извлечения тяжелых металлов и радионуклидов из водных растворов. Известно, что сорбционные свойства зависят от морфологических характеристик частиц.

В работе исследовано влияние условий получения (pH, природа аниона) на морфологические характеристики частиц Fe_2O_3 и Fe_3O_4, а также проведено сравнение эффективности извлечения металлов из водных растворов частицами оксидов железа. Установлено, что независимо от условий синтеза Fe_2O_3 из нитратных растворов формируются крупные массивные агломераты с размерами несколько десятков микрон, состоящий из сферических субмикронных частиц. Введение хлорид ионов приводит к образованию кубических и овальных частиц с размерами 0,5-2 мкм. При осаждении магнитных частиц Fe_3O_4 во всех случаях наблюдается формирование субмикронных частиц.

Степень извлечения оценивали из модельных растворов с концентрацией каждого металла 1мг/г. Объем раствора 50 мл, масса сорбента 0,1г, температура 20°С. По параметру pH_{50} для частиц Fe_2O_3 ионы можно расположить в ряд по возрастанию:
$Eu^{3+}(pH_{50}3)>Ce^{3+}(pH_{50}3,2)>Cu^{2+}(pH_{50}3,5)>Zn^{2+}(pH_{50}5)>Cd^{2+}(pH_{50}6)>Co^{2+}(pH_{50}7,5)>Mn^{2+}(pH_{50}8)$. Для ионов Sr^{2+} pH_{50} не достигается вовсе. Для частиц Fe_3O_4 pH_{50}: $Eu^{3+}(pH_{50}3,5)>Ce^{3+}(pH_{50}4,1)>Cu^{2+}(pH_{50}4,3)>Zn^{2+}(pH_{50}6,1)>$ $Cd^{2+}(pH_{50}6,8)>$ $Co^{2+}(pH_{50}7)>$ Mn^{2+} $(pH_{50}7,5)>$ Sr^{2+} $(pH_{50}8,5)$ (рис. 1). Частицы Fe_2O_3 и Fe_3O_4 способны селективно извлекать ионы Cu^{2+}, Eu^{3+} и Ce^{3+} при pH 5,5-6.

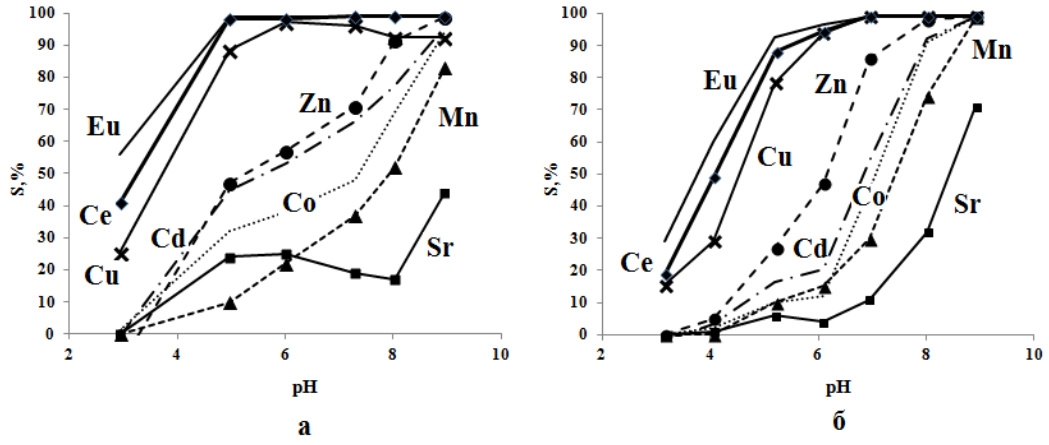


Рис. 1 Степень извлечения для ионов металлов в зависимости от pH на частицах: а - Fe_2O_3, б - Fe_3O_4

Вплив природи носія на протонну провідність протонопроводів на основі сульфополімеру Nafion

Д.О. Трепядько, Р.В. Корж, В.А. Бортишевський
Інститут біоорганічної та нафтохімії НАН України,
Харківське шосе, 50, 02160 Київ, Україна

За часів незалежності Україна займає 8-ме місце в Європі за кількістю онкохворих пацієнтів. Більшості з них призначають променеву терапію, яка базується на застосуванні γ- і α-випромінювання. Останнє вважають менш шкідливим для загального здоров'я пацієнтів. Ефективність медичних апаратів променевої терапії залежить від багатьох факторів, в тому числі і від показників протонопроводів. Основою нинішніх протонопроводів терапевтичних апаратів є потужні магніти, сила яких у 200000 разів перевершує фонове магнітне поле Землі, а відтак, і природних організмів. Цього недоліку позбавлені протонопроводи на основі полімерних протонопровідних матеріалів типу Nafion і МФ-4-СК, які працюють у електричному полі напруженістю 0,83 В/см. Але їх застосування обмежене невисокою міцністю. Підвищити її можна за рахунок нанесення полімерів на носії. Саме тому розробка нових ефективних протонопроводів на носіях для медичних апаратів променевої терапії являється актуальним завданням сьогодення.

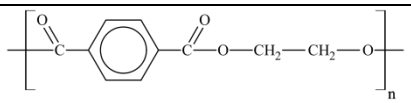
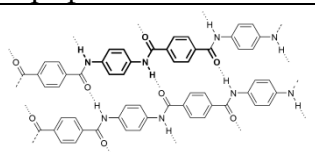
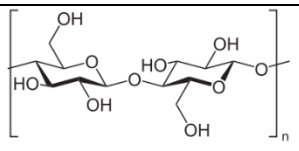
Мета роботи полягала у дослідженні впливу структури носіїв органічної природи на провідність протонопроводів на основі Nafion 117. Для досягнення мети розв'язано наступні задачі:

- Розробка та конструювання установки для дослідження протонної провідності протонопроводів довжиною до 25 см;
- Розробка методики виготовлення протонопроводів довжиною до 25 см на основі сульфофторполімеру Nafion 117 і носіїв органічної природи;
- Дослідження електронної та протонної провідності отриманих протонопроводів за умов різних температур при постійній напрузі від 1 до 20 В;
- Дослідження фізико-хімічних властивостей органічних носіїв, запропонованих для розроблених протонопроводів.

В результаті виконання роботи розроблено і сконструйовано установку для дослідження протонної провідності протонопроводів довжиною до 25 см в діапазоні температур від 15 до 200 °С за атмосферного тиску і відносній вологості до 100 %. Для генерації протонного струму із потоку H_2 використовувався каталізатор $Pd/CaCO_3$, синтезований із водного розчину $PdCl_2$.

Протонопроводи виготовлялися шляхом поливу Nafion 117 із розчину на попередньо підготовлені носії з структурами, наведеними на табл. 1.

Таблиця 1 — Характеристики використаних органічних носіїв

Волокно	поліетилентерафталатне	полі-пара-фенілен-терафталамідне	целюлозне
Формула			
Міцність, кгс/мм^2	17,2	362,0	43,0

Дослідження провідності отриманих протонопроводів в умовах розробленої установки показало, що їх провідність близька до провідності вихідного Nafion 117 у вигляді мембрани (без носія). Серед досліджуваних носіїв найкращими показниками з протонної провідності володіють целюлозні волокна. У зв'язку з цим, саме вони можуть бути рекомендовані для використання у протонопроводах, що працюють за температури не вище 90°С.

Вплив кристалізаційної здатності на в'язкість кальційсилікофосфатних стекол

Г. ШАДРІНА[1], О. САВВОВА[1]
1. Національний технічний університет «ХПІ», вул. Фрунзе, 21, Харків, Україна
shadrinagalina@gmail.com

Необхідною умовою при створенні біоактивних склопокриттів для ортопедії є наближення їх складу до складу кісткової тканини. Однак, суттєве підвищення кількості кристалічних фаз фосфатів кальцію, які складають мінеральну частину кістки, позначається на технологічних властивостях покриття: підвищенні температурного коефіцієнту лінійного розширення та в'язкості. З метою встановлення впливу в'язкості на формування структури покриттів в умовах термообробки було досліджено в'язкість стекол Т3, Т6 та Т9, які відрізняються різним вмістом кристалічної фази. За результатами вивчення в'язкості за методом розтягнення нитки були побудовані графіки залежності в'язкості від температури. Встановлено, що особливістю дослідних стекол є аномальне зростання в'язкості в інтервалах температур 420 °С – 720 °С, що пов'язано з утворенням флуктуацій – мікроділянок кристалоподібної структури [1]. Так, для малолужного висококремнеземного скла Т9 з високов'язким каркасом, що може свідчити про незначний вміст флуктуацій складу [1], при термообробці спостерігається зниження його в'язкості при температурі початку розм'якшення Tf. Незначний вміст флуктуацій може призвести до зменшення кристалізаційної здатності в процесі термообробки. Однак, для скла Т9 наближення співвідношення $CaO:P_2O_5=2$ та наявність MgO у складі скла та зниження в'язкості при термообробці дозволяє сформувати об'ємно закристалізовану структуру з вмістом гідроксіапатиту у кількості 43% та розміром кристалів 3 – 5 мкм. Для стекол збагачених лугами Т3 та Т6 з низьков'язким каркасом, як показнику росту нуклеаторів фосфатів кальцію [1], навпаки, при термообробці спостерігається підвищення в'язкості при Tf. Результатом значної кількості флуктуацій складу та підвищення в'язкості при термообробці є формування тонкодисперсної склокристалічної структури стекол Т3 та Т6 при термообробці з вмістом гідроксіапатиту у кількості 26 – 33% та розміром кристалів 1 – 3 мкм, що підтверджується даними диференційно-термічного та петрографічного аналізів. Для зразка Т3 у порівнянні з Т6 спостерігається більш інтенсивний стрибок значень в'язкості, що пов'язаний з наближенням у складі скла Т3 співвідношення $CaO:P_2O_5=2$ при вмісті $SiO_2=45\%$, що свідчить про підвищення кристалізаційної здатності. У інтервалі температур 630°С – 800°С для дослідних стекол спостерігається характерна залежність в'язкості від температури. Склад скла Т3 є оптимальним для отримання біоактивного склокристалічного покриття з високими механічними та технологічними властивостями.

Література:

[1] Структурные превращения в стеклах при повышенных температурах: под. ред. Н.А. Торопова, Е.А. Порай-Кошица. М: «Наука», 11-23 (1965).

Исследование влияния условий осаждения на морфологические характеристики частиц ZrO_2

И. Слабун[1], Д. Солодкина[1] и Д. Софронов[2]
1. НТУ «ХПИ», ул. Фрунзе, 17, Харьков, Украина
2. ГНУ НТК Институт монокристаллов НАН Украины, пр-т Ленина, 60, Харьков, Украина
dsolodkina@gmail.com

Диоксид циркония обладает высокими сорбционными свойствами по отношению к ионам тяжелых металлов и радионуклидов и рассматривается как перспективный материал для создания селективных сорбентов. Известно, что функциональные свойства материалов во многом определяются размером и формой частиц, поэтому большое внимание уделяется получению частиц с заданными морфологическими характеристиками.

В работе изучено влияние условий синтеза (pH осаждения, анионный состав) ZrO_2 на морфологические характеристики частиц. Получали ZrO_2 растворением металлического циркония в серной или фтороводородной кислотах с последующим осаждением гидроксида циркония водным раствором аммиака. Для варьирования анионного состава в реакционную смесь вводили нитрат, сульфат, хлорид и карбонат анионы в виде аммонийных солей. Полученный осадок отделяли, высушивали и прокаливали при 650°C в течение 4 часов. В результате получены порошки диоксида циркония.

Установлено, что независимо от pH из сернокислых растворов без добавок и с добавлением нитрат и хлорид анионов после термической обработки формируются крупные агломерированные частицы с размерами от 10 до 100 мкм. Введение в сернокислые растворы фторид ионов приводит к формированию частиц в форме палочек длиной от 4 до 8 мкм и толщиной 1,2-1,5 мкм.

Из фторидных растворов наблюдается формирование частиц в форме дендритов длиной до 6 микрон. Присутствие сульфат, нитрат и хлорид анионов способствует формированию частиц в виде пластинок, размер которых варьируется от 0,1 мкм (для сульфат и нитрат ионов) до нескольких микрон (для хлорид ионов).

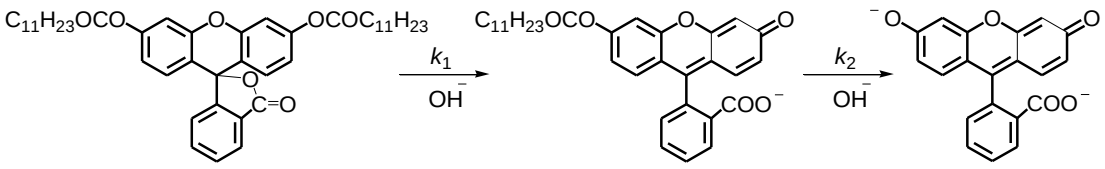
Влияние агрегатов катионных поверхностно-активных веществ и каликсаренов на скорость гидролиза дилаурилфлуоресцеина

Т. ЧЕЙПЕШ, Ю. ТАРАНЕЦ
Харьковский национальный университет имени В. Н. Каразина, пл. Свободы, 4, Харьков, Украина
tcheipesh@karazin.ua

Реакции щелочного гидролиза сложных эфиров флуоресцеина интенсивно используются в биологических и биохимических исследованиях, в первую очередь – для оценки активности различных ферментов. Можно ожидать, что кинетические параметры реакции неферментативного гидролиза производных флуоресцеина, которые изучены в меньшей степени, также окажутся достаточно эффективными инструментами при исследовании различных супрамолекулярных ансамблей для выяснения характера микроокружения красителя.

В данной работе исследована кинетика гидролиза гидрофобного красителя дилаурилфлуоресцеина (**L_2Fl**) в гомогенных водно-этанольных растворах, а также в водных мицеллярных растворах катионного поверхностно-активного вещества ЦТАБ и катионных каликс[4]- и каликс[6]аренов, содержащих в нижнем ободе алкильные группы различной длины. Гидролиз **L_2Fl** проводился в боратных буферных растворах (pH 9 – 10) при температуре 25 °C. Скорость процесса оценивалась, исходя из зависимости оптического поглощения исследуемых растворов при нескольких длинах волн от времени.

Предполагается, что гидролиз неокрашенной лактонной структуры **L_2Fl** представляет собой последовательное в превращение в окрашенную форму **LFl^-**, а затем в дианион **Fl^{2-}**:



L_2Fl **LFl^-** **Fl^{2-}**

Спектр частицы **LFl^-** моделировался спектром моноаниона флуоресцеина **HFl^-** или метилфлуоресцеина. Наличие максимума на зависимости поглощения раствора от времени при длине волны, соответствующей λ_{max} спектра моноаниона флуоресцеина подтверждает эти допущения.

В водно-этанольном (50% масс.) отношение k_2/k_1 составляет ≈ 4. В организованных растворах наибольшая скорость гидролиза наблюдалась в мицеллярной псевдофазе ЦТАБ, а также в агрегатах каликс[4]аренов, содержащих *н*-октильные группы, в то время как агрегаты более гидрофобных каликсаренов значительно замедляют реакцию.

Авторы выражают благодарность чл.-корр. НАН Украины, проф. В. И. Кальченко и к.х.н. Р. В. Родику за предоставленные препараты каликсаренов.

К вопросу определения самосогласованных параметров равновесий диссоциации двухосновных кислот

З. Ю. БУНИНА
Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина
bunina_zinaida@mail.ru

Двухосновные кислоты и их соли нашли широкое применение в химии растворов, являются основными компонентами буферных растворов в водных и неводных средах. Изучению равновесий в растворах двухосновных кислот посвящено большое количество исследований. Как правило, каждая из констант диссоциации определяется отдельно в растворах подобранных по составу таким образом, чтобы доминировали частицы, участвующие в данном изучаемом равновесии. Анализ и обработка литературных данных по определению констант диссоциации ряда дикарбоновых кислот показал, что совместная обработка экспериментальных данных по раздельному определению констант не дают адекватного решения в случае их совместной обработки. Причиной этого является отсутствие полного учета всех равновесных процессов при определении константы диссоциации одного из них, а также необходимость использования в каждом случае качественно различного состава растворов. Основным выводом проведенного нами исследования является необходимость определения констант равновесий методом совокупного расчета. Только тогда могут быть получены самосогласованные значения параметров равновесий.

В среде Microsoft Excel нами разработана программная оболочка в виде электронных таблиц, позволяющая проводить математическое моделирование равновесий многоосновных кислот в присутствии солей с одноименными анионами и фонового электролита. Решение прямой задачи химических равновесий реализовано наиболее простым способом –совместным решением уравнений материального баланса, закона действующих масс и уравнения электронейтральности с использованием модифицированного метода Ньютона для решения нелинейных уравнений. Определение параметров равновесий при решении обратной задачи производилось минимизацией остаточной суммы квадратов отклонений рассчитанных и экспериментальных данных стандартными методами с использованием встроенных функций и надстроек Excel.

Различные сочетания соотношений слабой кислоты и ее соли дают возможность варьирования равновесных концентраций частиц, участвующих в исследуемых равновесиях, в широком диапазоне. Предварительное планирование эксперимента позволяет разработать оптимальные условия измерения параметров равновесий с минимальной погрешностью для любых различных по силе двухосновных кислот. При планировании особое внимание уделено контролю ионных сил растворов для успешного использования теоретически обоснованных уравнений для оценки коэффициентов активности ионов различного зарядного типа.

В качестве метода экспериментального исследования наилучшим образом подходит потенциометрический метод с использованием гальванических элементов без жидкостного соединения с газовым водородным электродом. Преимуществом метода является его селективность, точность и непосредственная связь с равновесными активностями частиц, участвующих в изучаемых равновесных процессах. Результаты предварительных экспериментов по изучению равновесий в растворах щавелевой и янтарной кислот в водных растворах при различных температурах дали самосогласованные значения констант равновесий по обеим ступеням диссоциации.

Особливості формування апатитоподібного шару на поверхні кальційсилікофосфатних склокристалічних матеріалів in vitro, in vivo

О. Бабіч[1], О. Саввова[1]
1. Національний технічний університет «ХПІ», вул. Фрунзе, 21, Харків, Україна
lenysjababich@ukr.net

Основною умовою прояву біоактивних властивостей склокристалічних матеріалів є формування апатитоподібного шару на їх поверхні in vivo. Утворення цього шару на поверхні кісткових імплантатів відбувається за рахунок розчинення матеріалу, осадження на його поверхні компонентів середовища, гетерогенного зародкоутворення кристалів апатиту та структурних перетворень в поверхневих шарах [1]. На сьогоднішній день існуючі біоактивні склокристалічні матеріали характеризуються строками резорбції in vivo від 4,5 місяців до 2 років. Скорочення терміну формування апатитоподібного шару, як результату підвищення резорбції матеріалу, дозволить прискорити строки зрощування імплантату з кісткою та зменшити період реабілітації пацієнтів. Тому створення склокристалічних кальційсилікофосфатних матеріалів зі скороченими строками резорбції для кісткового ендопротезування дозволить вирішити соціально-економічну задачу спрямовану на збереження здорової нації, що і визначає актуальність даної роботи.

З метою створення вищенаведених матеріалів було обрано систему $Na_2O – CaO – ZrO_2 – TiO_2 – ZnO –Al_2O_3 – B_2O_3 – P_2O_5– SiO_2$, досліджено область склоутворення та синтезовано стекла. З використанням рентгенофазового, диференціально-термічного та петрографічного аналізів встановлено, що одержані склокристалічні матеріали БС-10 та ЦФ-1 характеризуються об’ємною тонкодисперсною кристалізацією з виділенням гідроксиапатиту та карбонатапатиту у кількості 50÷55 % з розміром кристалів 1 ÷ 3 мкм.

З метою встановлення особливостей процесу апатитоутворення на поверхні дослідних матеріалів *in vitro* було досліджено їх розчинність та кінетику осадження компонентів середовища на їх поверхні в модельній рідині організму згідно з ISO 23317:2012 впродовж 3÷ 180 діб. Встановлено, що за період витримки 3, 30 та 60 діб втрати та приріст маси є практично однаковими. При подальшому зростанні терміну витримки від 90 діб спостерігається різка зміна характеру кривої приросту маси, що є свідченням інтенсифікації процесу осадження компонентів середовища. Підтвердженням формування апатитоподібного шару на поверхні дослідних матеріалів in vivo є прояв остеінтеграційних властивостей за період три місяці. За результатами фізико-хімічних та медико-біологічних досліджень одержаних склокристалічних матеріалів встановлена можливість їх використання як біосумісних імплантатів для кісткового ендопротезуваня зі скороченими строками резорбції.

Література:

[1] Саркисов П.Д. Направленная кристаллизация стекла – основа получения многофункциональных стеклокристаллических материалов. М.: РХТУ им. Д.И.Менделеева, 218 (1997).

Квантово-химическое моделирование новых 1D и 2D материалов на основе тетраокса[8]циркулена

Г. В. БАРЫШНИКОВ, Н. Н. КАРАУШ, Б. П. МИНАЕВ

Черкасский национальный университет имени Богдана Хмельницкого,
бул. Шевченко 81, Черкассы, Украина
glebchem@rambler.ru

Методом теории функционала плотности (DFT), включая периодические граничные условия для бесконечных структур, впервые исследованы электронная структура, электронные спектры поглощения и электронно-дырочная проводимость серии двумерных (2D) (**1–4**, Рис. 1) и одномерных (1D) (**5**, Рис. 2) π-сопряженных материалов на основе тетраокса[8]циркулена в качестве основополагающего мономера. Все 2D соединения **1–4** являются плоскими и обладают способностью легко изгибаться по мере роста полимера. Предсказано, что при постепенном росте 2D-полимер способен сворачиваться таким образом, чтобы минимизировать число свободных связей, в результате чего просходит замыкание гетероуглеродных кластеров с образованием свернутой в цилиндр 1D нанотрубки **5** (Рис. 2). Подобный механизм самосборки хорошо известен для процесса образования фуллеренов из углеродных графеновых кластеров (модель улитки) [1].

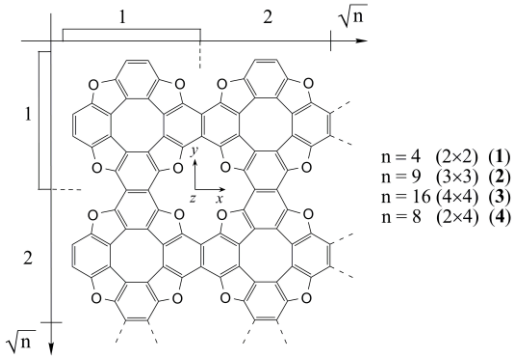


Рис. 1. Структуры «листов» тетраокса[8]циркулена (n – количество мономеров в соединении, $\sqrt{n}$ указывает размер соответствующих квадратных листов, исключая прямоугольное соединение **4**).

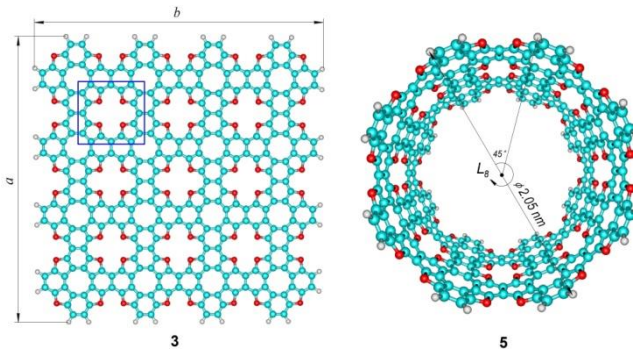


Рис. 2. Оптимизированная структура «листа» тетраокса[8]циркулена **3** и нанотрубки **5**, содержащих по 16 исходных мономеров тетраокса[8]циркулена (общая площадь соединений **3, 5** равна ~12.0 нм^2).

DFT расчет предсказывает чрезвычайно высокую стабильность модельных структур **1–5** с точки зрения тепловых и кинетических аспектов. Исследуемые соединения также характеризуются необыкновенно сильным поглощением в видимой области (≈560 нм), что не характерно для раннее исследованного нами тетраокса[8]циркулена и его производных. Что может быть пояснено образованием циклических аценовых хромофоров, содержащих фрагменты нафталина, сопряженных с фурановыми кольцами внутри полимера.

Соединения **1–4** характеризуются низкими значениями энергий реорганизации электронов(дырок) $\lambda_-(\lambda_+)$, что свидетельствует о перспективности использования этих материалов как амбиполярных органических полупроводников.

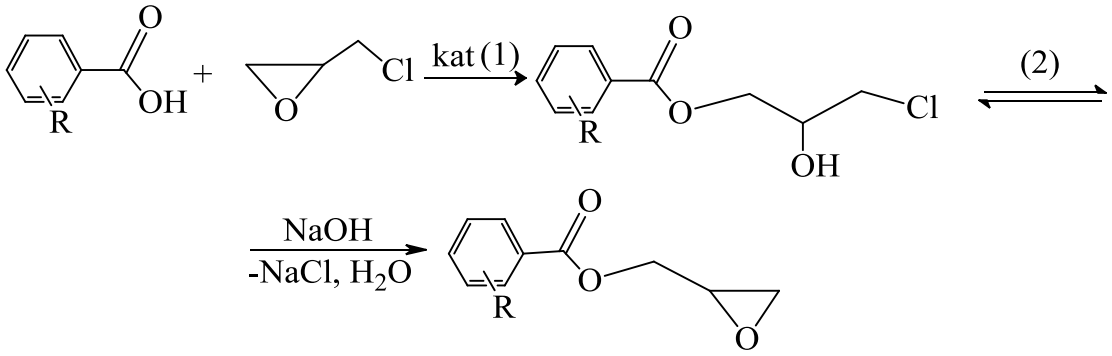
Література:

[1] H. W. Kroto and K. McKay, *Nature* **331**, 328-331 (1988).

Третинні аміни як каталізатори ацидолізу епіхлоргідрину бензойними кислотами

Ю.О. СЛОТІНА, М.А.СІНЕЛЬНИКОВА
Донецький національний університет
вул. Щорса 17а, 83001 Донецьк
juliya_zzzz@mail.ru

Гліцидилові ефіри карбонових кислот знаходять широке використання в синтезі лікарських препаратів, мономерів епоксидних смол. В основі синтезу гліцидилових ефірів лежить реакція нуклеофільного розкриття оксиранового циклу 1-хлор-2,3-епоксипропану нуклеофільними реагентами, зокрема карбоновими кислотами:



Особливості протікання реакції розкриття оксиранового циклу карбоновими кислотами широко обговорюються в літературі. Однак, питання щодо впливу основності та структури каталізатора на швидкість утворення хлоргідринового ефіру залишаються дискусійними.

Метою даної роботи є вивчення реакційної здатності заміщених бензойних кислот при каталітичній взаємодії з епіхлоргідрином.

Об'єктами дослідження обрано: бензойну, 2- та 3-нітробензойну кислоти, епіхлоргідрин, який виступає в якості розчинника і субстрата; каталізатори - серія третинних амінів, pKa яких варіюється в широких межах: трибензиламін, N-метилпіперидин та триетиламін. Концентраційний діапазон каталізатору складав 0,005÷0,010 моль/л. Експериментальні дослідження проведені при температурі 60°С. Кінетичний контроль за перебігом реакції здійснювали по зміні концентрації бензойної кислоти методом потенціометричного кислотно-основного титрування. Для визначення стану кислотно-основних взаємодій в вихідній системі оксиран-кислота-третинний амін в епіхлоргідрині та CCl_4 проведеніУФ-спектроскопічні дослідження.

За результатами досліджень встановлено нульовий порядок реакції за кислотним реагентом та перший за каталізатором. Показано, що трибензиламін проявляє низьку каталітичну активність в порівнянні N-метилпіперидином та триетиламіном. Реакція має низьку чутливість до зміни природи нуклеофільного реагента. Встановлено, що швидкість реакції ацидолізу епіхлоргідрину бензойними кислотами в присутності високоосновних третинних амінів переважно залежить від стеричної доступності реакційного центру каталізатору – атому азота.

Нанокомпозиційні гальванопокриття Fe/ZrO_2

О.О. ВАСИЛЬЄВА,, І.В. СЕМЄНОВА
ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет»,
пр. Гагаріна 8, Дніпропетровськ, Україна
vasileva_olena@i.ua

Електроосадження композиційних електрохімічних покриттів (КЕП) є одним з ефективних методів отримання гальванічних осадів з покращеними фізико-хімічними властивостями та експлуатаційними характеристиками. Завдяки цьому КЕП знаходять широке застосування в різноманітних галузях промисловості.

Дана робота присвячена вивченню властивостей гальванопокриттів Fe/ZrO_2, отриманих з метансульфонатних електролітів. Для отримання КЕП використовували монодисперсний порошок діоксиду цирконію, стабілізований оксидом ітрію з розміром частинок (діаметром) приблизно 18 нм. Однак, оскільки частинки дисперсної фази піддаються агрегації, реальний розмір агрегатованих частинок переважаючої фракції близький до 3 мкм. Електроосадження покриттів проводили в гальваностатичному режимі в умовах безперервного перемішування електроліту за допомогою магнітної мішалки.

Проведено енергодисперсійний рентгенівський мікроаналіз (EDX) композиційного покриття Fe/ZrO_2. Відповідно до отриманих результатів, поверхня ділянок без видимої присутності дисперсних частинок ZrO_2, складається переважно з феруму та оксигену, також зафіксована присутність невеликої кількості цирконію. Виявлення оксигену на ділянках, вільних від інкорпорованих частинок, пояснюється тим, що навіть короткочасний контакт свіже осадженого заліза з електролітом (після відключення струму) або з киснем атмосфери є достатнім для утворення тонкого шару оксидної плівки на залізній поверхні. Встановлено, що поверхня дисперсних частинок, вбудованих у залізну матрицю, передбачено збагачена такими елементами, як Zr, O і Y. EDX аналіз також виявляє на поверхні дисперсних частинок невелику кількість таких елементів, як сульфур, карбон і ферум (спільно з цирконієм, оксигеном, ітрієм). Напевне це пояснюється включенням слідів електроліту на шорсткуватій поверхні агрегатів ZrO_2. У такому випадку джерелом сульфуру і карбону можуть бути метансульфонат-іони, а ферум включається у формі адсорбованих іонів Fe^{2+}.

З обробки рентгенівських дифрактограм КЕП Fe/ZrO_2 виявлено, що для всіх осадів характерна присутність фази α-Fe з об'ємноцентрованою кристалічною решіткою та ZrO_2 у формі тетрагональної фази. Виявлено, що досліджувані композиційні покриття є нанокристалічними з середнім розміром кристалітів 48 нм.

Встановлено, що інкорпорація частинок ZrO_2 (+3% Y_2O_3) до структури залізної матриці приводить до помітного підвищення мікротвердості покриттів. Із зростанням концентрації суспензії ZrO_2 спостерігається збільшення мікротвердості осадів. З отриманих даних можна припустити, що збільшення мікротвердості КЕП пов’язане з дисперсійним зміцненням.

Кинетика реакций взаимодействия красителей ФО и ФК с гидроксильным ионом в присутствии ПАВ различного типа

Е. РОЩИНА, И. КУЛЬБАЧНАЯ, С. ЕЛЬЦОВ
Харьковский национальный университет имени В. Н. Каразина,
пл. Свободы, 4, Харьков, Украина
katia-roshina@rambler.ru

Проведено исследование влияния поверхностно-активных веществ (ПАВ) на скорость реакции фуксина основного (ФО) и фуксина кислого (ФК) с гидроксид-ионом при $t = 25\ ^{o}C$. Данные реакции протекают необратимо и сопровождаются уменьшением интенсивности окраски раствора, что позволяет рассчитывать константы скорости реакции по данным зависимости светопоглощения растворов во времени. Для измерений светопоглощения был использован спектрофотометр Hitachi U-2000 с термостатируемой кюветой, с длинной поглощающего слоя 1 см. Кинетические данные линеализируются в координатах логарифма светопоглощения от времени, что позволяет рассчитать константу скорости, как тангенс угла наклона этой зависимости. Определены константы скорости щелочного обесцвечивания ФО и ФК в мицеллярных растворах ПАВ различного типа: неионогенного ПАВ Тритон Х-100 (ТХ-100), катионного ПАВ цетилтриметиламмоний бромида (ЦТАБ), а также анионного ПАВ додецилсульфата натрия (ДСН).

Для ФО были установлены следующие закономерности. В растворах, содержащих ДСН, наблюдалось снижение константы скорости реакции по сравнению с раствором без ПАВ. Присутствие ТХ-100 и ЦТАБ практически не влияло на скорость реакции.

Для ФК было установлено, что присутствие ЦТАБ приводит к ускорению щелочного обесцвечивания красителя. В растворах, содержащих мицеллярные концентрации ТХ-100 и ДСН, не наблюдалось значительного изменения константы скорости реакции.

Полученные зависимости констант скорости реакции от состава мицелл могут быть объяснены следующим образом. Торможение реакции ФО в присутствии анионного ПАВ может возникать из-за образования ассоциатов катиона красителя с поверхностно-активными анионами ДСН. Ускорение реакции ФК в мицеллах ЦТАБ обусловлено концентрированием гидроксильных ионов на поверхности мицелл, что и приводит к изменению скорости реакции.

Сняты спектры поглощения ФО в растворах, содержащих различные концентрации ДСН. В области концентраций ПАВ ниже ККМ образуются ассоциаты катионов красителя (R^+) с анионами додецилсульфата, а затем – смешанные мицеллы $(R^+)_x(Na^+)_y(ДС^-)_z$ с преобладанием поверхностно-активных катионов, а затем – обычные мицеллы, так называемые гомомицеллы ДСН с адсорбированными на них ионами красителей, изолированными друг от друга. Полоса поглощения красителя вначале уширяется из-за множественности состояний ионов красителей и взаимодействия их хромофорных систем друг с другом, а при переходе к мицеллярным растворам наблюдается полоса поглощения, претерпевшая сольватохромный эффект по сравнению со спектром в воде.

Взаємодія цирконію з йонними розплавами

Л.В. ГРИЦАЙ[1], В.В. БУГАЄНКО[2], Р.М. САВЧУК[1]
1. Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського, пр. Академіка Палладіна, 32/34, Київ, Україна
2. Сумський державний педагогічний університет ім. А.С. Макаренка, вул.Роменська,87, Суми, Україна
nikanorova_larisa@mail.ru

Широкому впровадженню електролітичного отримання цирконію перешкоджають ускладнення при відокремленні твердого порошку цирконію від компонентів катодного осаду. Проблему вилучення порошкоподібного цирконію, отриманого електролізом розплавів, з важкорозчинних солей та оксидів, можна вирішити шляхом застосування йонних розплавів-розчинників.

В даному повідомленні приводяться результати дослідження хімічної поведінки цирконію в оксидно-сольових розплавах складу NaCl – KCl, K^+, Na^+ || Cl^-, BF_4^-, K^+, Na^+ || Cl^-, SiF_6^{2-}, CaO – $CaCl_2$ – NaCl (табл.). Дослідження виконані методами гравіметрії, термічного фазового, термодинамічного та рентгенофазового (РФА) аналізів.

Табл. Характеристика йонних розплавів для дослідження корозії цирконію

Склад сольового розплаву, мол. %	$t_{пл.}$, °C
NaCl (50) – KCl (50)	658
KBF_4 (65,2) – NaCl (17,7) – KCl (17,1)	435
NaCl (37,3) – K_2SiF_6 (40) – KCl (22,7)	574
NaCl (47) – CaO (5) – $CaCl_2$ (48)	500

За результатами РФА встановлено, що основними фазами продуктів корозії цирконію в розплавах KBF_4 – NaCl – KCl та NaCl – KCl – K_2SiF_6 є гексафлуорцирконати калію та натрію.

Дослідження поведінки цирконію та основних компонентів катодного осаду (Na_2ZrF_6 та ZrO_2) в розплаві CaO – $CaCl_2$ – NaCl показали, що в інтервалі температур 550ºС – 650 ºС цирконій практично не розчиняється, тоді як при підвищенні температури до 750 ºС виявлено незначну зміну маси зразку, що становила $1 \cdot 10^{-4}$ г. Подібні властивості цирконію виявлені і в йонному розплаві NaCl – KCl. Встановлено, що як і в попередньому випадку, до температури 700°С втрати маси цирконію не відбувається, а при досягненні 800ºС втрати маси складали $3{,}4 \cdot 10^{-3}$г.

В результаті виконаних робіт встановлено, що розплави на основі флуорборатів і флуорсилікатів не придатні для використання в процесах очищення порошку цирконію від домішок катодного осаду, навіть при порівняно не високих температурах. На відміну від попередніх розплавів, евтектика системи складу CaO – $CaCl_2$ – NaCl є найбільш інертною по відношенню до цирконію. Це дозволяє рекомендувати даний оксидно-сольовий розплав для очищення порошкоподібного металу від компонентів катодного осаду, що утворюються під час електролізу флуорвмісних електролітів.

Сравнение эффективности действия ингибиторов солеотложения и коррозии в нейтральной среде

Е. РУБЛЕВА, В. ОБРАЗЦОВ
ГВУЗ «Украинский государственный химико-технологический университет», Днепропетровск
elizaveta.1988@mail.ru

Для снижения солеотложений и коррозии применяются реагенты СНПХ-5314 (ТУ 2458-262-05765670-2007), КорМастер 1045 (ТУ 2458-003-50622652-2002), Оптион 313-2 (ТУ 2439-005-24210860-2007), АФОН 230-23а (ТУ 2439-451-05763441-2004), Аквамин (ТУ 38.401633-87). При высоком содержании солей в пластовых и оборотных водах перечисленные выше реагенты являются недостаточно эффективными. Кроме того они не обладают биоцидным действием и не производятся в Украине. Разработан новый ингибитор комплексного действия на основе модифицированного полигексаметиленгуанидина (ОК-2 ТУ У 21854083.009-99). Он способен предотвращать солеотложение и коррозию, а также обладает повышенным бактерицидным действием к широкому спектру микроорганизмов. Целью настоящей работы было

Снижение солеотложения в присутствии ингибиторов оценивалась с использованием модельных пересыщенных растворов. Наименьшую ингибирующую способность проявил СНПХ-5314, которая при максимальном содержании реагента составила 45%. Эффективность действия ингибиторов КорМастер 1045, Афон 230-23а и Аквамин была приблизительно одинаковой и составляла около 50%. Несколько более высокий показатель (63%) проявил ингибитор Оптион 313-2. Наивысший результат при ингибировании солеотложений имел ингибитор ОК-2, который снижал солеотложение на 84%.

Анализ значений скорости коррозии стали, полученных гравиметрическим методом в присутствие различных ингибиторов, показал, что в водопроводной воде наибольшую эффективность имели ингибитор КорМастер 1045 и ОК-2. Аналогичные испытания ингибиторов проведенные в растворе, содержащем 7,0 г NaCl, и 0,8 г $CaCl_2$ и насыщенном сероводородом, выявили наибольшую эффективность ОК-2, который снижал скорость коррозии почти в 6 раз.

Работа выполнена в рамках госбюджетной работы № 0113U000016

Пошук альтернативної заміни хладонів для застосування в цілях пожежогасіння

Р. РОМАНЮК, В. КУКУЄВА
1. Інститут пожежної безпеки імені Героїв Чорнобиля, вул. Онопрієнка, 8, Черкаси, Україна
dryg22350@mail.ru

З точки зору якісної та швидкої ліквідації пожежі найефективнішими вогнегасними речовинам вважалися хландони, але їх виробництво та застосування в цілях пожежогасіння було заборонено через те, що вони руйнують озоновий шар планети Земля [1]. У зв'язку з такою ситуацією перед дослідниками та науковцями постало важливе завдання пошуку рівноцінної заміни хладонам та одночасного захисту навколишнього середовища.

На основі проведенного літературного пошуку було з'ясовано, що безпечною для озонового шару Землі є альтернативна флуорвмісна сполука під назвою HFC-236fa ($CF_3CH_2CF_3$)[2]. HFC-236fa є негорючою, нетоксичною речовиною, яка не містить в структурі молекули атомів хлору або брому, таким чином, вона не руйнує озонового шару. Було проведено квантово-хімічний розрахунок енергії деструкції HFC-236fa. Для розрахунків був використаний метод Хартрі-Фока [3].

Таблиця 1 – Квантово-хімічний розрахунок можливих шляхів термічної деструкції досліджуваних молекул мето дом Хартрі-Фока в базисному наборі 6-31*G.

№	Елементарний процес	Енергія розриву зв'язку Е, ккал/моль
1.	$C_3H_2F_3Br \rightarrow C_3H_2F_3^{\bullet} + Br^{\bullet}$	27.6
2.	$C_2H_2Br - CF_3 \rightarrow C_2H_2Br^{\bullet} + CF_3^{\bullet}$	54.3
3.	$C_3HF_3Br - H \rightarrow C_3HF_3Br^{\bullet} + H^{\bullet}$	60,87
4.	$C_3H_2F_2Br - F \rightarrow C_3H_2F_2Br^{\bullet} + F^{\bullet}$	42,11
5.	$CF_2CH_2CF_3 - F \rightarrow CF_2CH_2CF_3^{\bullet} + F^{\bullet}$	65.82
6.	$CF_3CH_2 - CF_3 \rightarrow CF_3CH_2^{\bullet} + CF_3^{\bullet}$	74.23
7.	$CF_3CHCF_3 - H \rightarrow CF_3CHCF_3^{\bullet} + H^{\bullet}$	87.54

Енергія відриву радикалу брому суттєво відрізняється від інших. Це свідчить про те, що для звільненя атомів брому з молекули хладону потрібно затратити найменшу кількість енергії. Атоми флуору дещо з більшою енергією відриваються від досліджуваної флуоровмісної молекули, але важливим є той факт, що застосування флуоровмісної молекули є безпечним для довкілля, тому флуоровмісні вуглеводні можуть певним чином стати альтернативою використання хладонів.

Література:

[1] The Montreal Protocol on Substances That Deplete the Ozone Layer, 1989;

[2] Theoretical investigation of the hydrogen abstraction from CF3CH2CF3 by OH radicals, F, and Cl atoms: A dual-level direct dynamics study: Original Research Article Journal of Molecular Structure: THEOCHEM, Volume 913, Issues 1–3, 15 November 2009, Pages **107-116** Hong Gao, Ying Wang, Su-Qin Wan, Jing-Yao Liu, Chia-Chung Sun;

[3] Intenational Conference on Fire Research and Engineering, September 10-15,1995. Orlando, FL. Proceedings. Sponsored by National Institute of Standards and Technology (NIST) and Society of Fire Protection Engineers (SFPE). D. Peter Lund and Elizabeth L Angel], Editors. Society of Fire Protection Engineers, Boston, M& 1995.

Отримання п'ятиокису ванадію з відпрацьованих каталізаторів синтезу сірчаної кислоти

О.О. ПАСЕНКО, А.Ю. НІКІФОРОВА, К.І. КУКУРУЗЕНКО
ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет»
пр. Гагаріна 8, Дніпропетровськ, Україна
nikiforova_anna@yahoo.com

Оксиди ванадію є перспективними матеріалами для виготовлення вторинних літієвих джерел струму, завдяки високій питомій ємності та зниженій пожежонебезпечності [1].

В умовах обмеженості в Україні ванадійвмісних руд важливе значення отримує використання вторинної сировини. Серед техногенних відходів значний інтерес представляють відпрацьовані ванадієві каталізатори (ВВК) сірчанокислотного виробництва марок СВД та СВД-КДК, концентрація ванадію в яких на порядок перевищує його вміст у вітчизняній рудній сировині.

Більшість схем гідрометалургійної переробки ВВК базуються на типових методах кислотного або лужного вилуговування. Кислотне вилуговування є більш економічно привабливим з точки зору витрат та вартості реагентів. Проте воно передбачає подальшу нейтралізацію з одержанням ванадатів або часткову нейтралізацію з наступним термогідролітичним осадженням. При цьому витрачається значна кількість лугу, а розчин забруднюється домішковими іонами.

Метою роботи було дослідження вилучення сполук ванадію з ВВК шляхом сірчанокислотного вилуговування та можливість циклічного використання технологічних розчинів.

Показано, що циклічне використання маточних розчинів призводить до зменшення розчинності сполук ванадію у всьому діапазоні кислотності, що пояснюється збільшенням вмісту сульфатів лужних металів, які переходять в розчин з кожною новою порцією каталізатору. При цьому вміст солей промотору після 3-4 циклів вилуговування перестає змінюватись. Максимальна ємність розчину по ванадію досягається при кислотності розчину в діапазоні 50-55 г/л.

В результаті проведених досліджень встановлено, що з ВВК можливо вилучити 85-90% ванадію, в умовах циклічного ведення процесу. Кислотне вилуговування доцільно проводити при температурі 20-30°С, вмісті сірчаної кислоти 50-55г/л, та співвідношенні Т:Р не менше 1:5. Для каталізаторів марки СВД-КДК необхідно додавати перекис водню в двохкратному надлишку по відношенню до вмісту ванадію. Термогідролітичне осадження сполук ванадію без зміни кислотності при температурі 90-95°С дозволяє отримати 95% концентрат V_2O_5.

Отриманий пентаоксид ванадію можливо використати в якості вихідної сировини для виготовлення елементів літієвих джерел струму.

1. Катодные материалы на основе пентоксида ванадия для вторичных источников тока / [Кулова Т. Л., Семененко Д. А., Иткис Д. М., Гудилин Е. А. и др.]. – Электрохимическая энергетика. – 2008. – Т. 8. – № 4. – С.197–201.

Связь между супрамолекулярной архитектурой и механическими свойствами кристаллов полиморфов CDNA.

В.В. Медведев,[1] О.В. Шишкин.,[1,2]

[1] ГНУ НТК "Институт монокристаллов" НАН Украины, ул. Ленина, 60, Харьков 61001, Украина
[2] Харьковский национальный университет им. В. Н. Каразина, пл. Свободы, 4, Харьков 61077, Украина
vmedvedev@xray.isc.kharkov.com

Как правило, считается, что молекулярные кристаллы довольно хрупкие твердые вещества, которые разрушаются под действием любых механических воздействий. Тем не менее, в течении последнего времени было найдено, много кристаллов, для которых механическое напряжение в некоторых конкретных направлениях приводит к механическому сдвигу или деформации изгиба без разрушения кристалла. Эти интересные механические свойства обусловлены необычной супрамолекулярной архитектурой этих кристаллов.

Недавно было предложено использовать для анализа супрамолекулярной архитектуры молекулярных кристаллов подход, основанный на расчетах энергии межмолекулярных взаимодействий между базовой молекулой, находящейся в асимметричной части элементарной ячейки и ее первой координационной сферой. Этот метод позволяет однозначно определить сильно связанный бесконечно повторяющийся фрагмент кристалла, который может рассматриваться в качестве базового структурного мотива (БСМ) кристаллической упаковки.

Особенно интересно исследовать таким методом кристаллы 6-хлор-2,4-динитроанилина (CDNA), потому что они образуют три полиморфных модификаци, каждая из которых проявляет различные типы механических свойств. Так же было обнаружено, что только два полиморфа обладающие слоистой структурой (с геометрической точки зрения) могут подвергаться механической деформации сдвига и изгиба.

Наше исследование показало, что кристаллические структуры трех полиморфов CDNA имеют столбцы в качестве BSM. Однако структура и упаковка этих столбцов различны. полиморф-**I** (CDNA-I) состоит из двойных столбцов и имеет структуру схожую с галогенбензолами, которые показывают такие же механические свойства деформации сдвига. Полиморф-**II** (CDNA-II) содержит прямые колонки со смещением соседних колонок относительно друг друга и проявляет механическое свойство деформации изгиба. Молекулы полиморфа-**III** (CDNA-III) в кристалле образуют гофрированные столбцы вдоль [1 0 0] и [1 1 0] кристаллографических направлений, которые не могут быть смещены по отношению друг к другу без разрушения кристалла и кристаллы обладают хрупким механическими свойствами. Эти различия тесно связаны также с взаимной ориентацией молекул CDNA в двух соседних столбцах относительно друг друга.

ОСОБЕННОСТИ ПРОЦЕССА КАРБОГАЛОГЕНИРОВАНИЯ РАСПЛАВА $BaBr_2$-KBr

В.Л. Чергинец, В.А. Науменко, Т.П. Реброва, Т.В. Пономаренко
Институт сцинтилляционных материалов НАН Украины
61001 Харьков пр. Ленина 60

Расплавы на основе бромидов щелочных и щелочноземельных металлов используются для выращивания монокристаллов перспективных сцинтилляторов. Сцинтилляционная эффективность таких материалов (энергетическое разрешение, световыход) весьма существенно зависит от содержания в кристалле примесей, особенно кислородсодержащих. Таким образом, перспективы совершенствования сцинтилляторов лежат в области дополнительной очистки ростового расплава. Одним из методов глубокой очистки галогенидных расплавов является карбогалогенирование (обработка расплава смесью $C+X_2$, где X_2 – соответствующий галоген), в котором кислород удаляется из расплава в виде газа CO или CO_2. Метод карбогалогенирования предложен давно, но данных по исследованию кинетических аспектов этого процесса в литературе нет.

В данной работе изучен процесс очистки расплава эвтектической смеси $BaBr_2$-KBr (0,51:0,49) от кислородсодержащих примесей (O^{2-}) методом карбобромирования в интервале температур 943-1023 К. Для этого через расплав, в который предварительно вводили углерод в виде сажи, пропускали пары Br_2 (термостатированные при 0°С, p=8600 Па) в аргоне со скоростью пропускания 75 мл·мин$^{-1}$. Ход процесса контролировали потенциометричес-ким методом с помощью мембранного кислородного электрода $Pt(O_2)ZrO_2(Y_2O_3)$. Процесс карбобромирования имеет несколько стадий: насыщение расплава бромом (реакция первого порядка), химическая реакция очистки (второй порядок по отношению к оксид-ионам), выход на плато из-за выравнивания скоростей реакций.

Получены следующие значения констант скоростей процесса карбогалогенирования k (кг·моль$^{-1}$·мин$^{-1}$): $(1,05\pm0,1)\cdot10^5$ при 943 К, $(1,33\pm0,06)\cdot10^5$ при 1000 К, $(1,42\pm0,2)\cdot10^5$ при 1023 К. Температурная зависимость константы скорости описывается уравнением: $\ln k = 15,5\ (\pm0,8) - 3700\ (\pm800)\cdot T^{-1}$. Значение энергии активации равно 31±7 кДж·моль$^{-1}$. Предел очистки расплава $BaBr_2$-KBr мало изменяется с температурой и составляет примерно $3\cdot10^{-7}$ моль·кг$^{-1}$ в расчете на O^{2-}. Из полученных данных можно сделать вывод, что карбобромирование расплава эвтектической смеси $BaBr_2$-KBr приводит к эффективной очистке его от кислородсодержащих примесей. Такой метод может быть применим и к другим бромидным расплавам.

ЦЕРІЙВМІСНІ НАНОКОМПОЗИТИ НІКЕЛЮ, ОДЕРЖАНІ ІЗ МЕТИЛСУЛЬФОНАТНИХ ЕЛЕКТРОЛІТІВ

Ткач І. Г., Скнар Ю.Є., Скнар І. В.
ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет»
49005, м. Дніпропетровськ, просп. Гагаріна, 8, тел/факс (0562) 47-05-00
e-mail: t.irina.g.89@mail.ru

Для підвищення експлуатаційних характеристик або надання принципово нових властивостей нікелевим покриттям можна допувати нікелеву матрицю неметалевими компонентами. Особливо ефективним є вплив на властивості покриттів зазначеним способом при зміні структури осадів на нанорозмірному рівні. Цього можна досягти різними шляхами, наприклад, одержанням композитів із істинних розчинів.

В даній роботі встановлено, що електроосадження із метилсульфонатних електролітів, які містять іони нікелю(II) і церію(III) призводить до утворення композиційних покриттів з нікелевою матрицею та включеннями оксидних сполук церію. Рентгенофлюоресцентним методом визначений вміст церію в осадах в залежності від концентрації іонів церію(III) в електроліті при різних густинах струму.

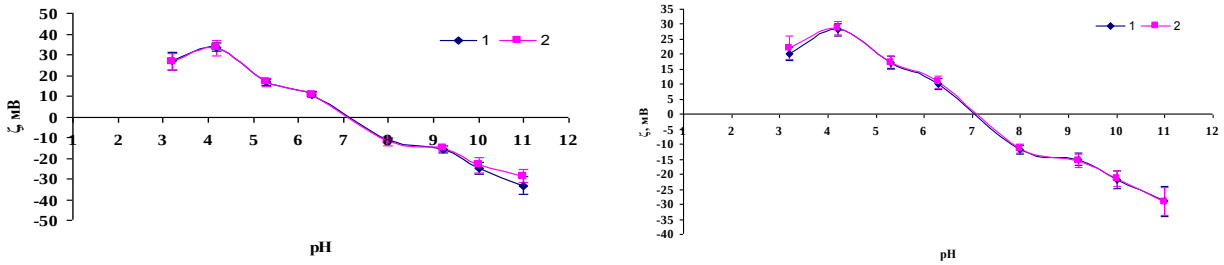
Встановлено, що при підвищенні концентрації іонів церію(III) в електроліті, збільшенні густини струму та підвищенні температури електролізу спостерігається збільшення церію в осадах. Утворення труднорозчинних оксидних сполук церію відбувається у приелектродному шарі внаслідок підвищення pH, яке зумовлене виділенням водню на катоді. Підвищення густини струму призводить до збільшення швидкості виділення водню, а отже і підвищення pH приелектродного шару. Останнє, як і збільшення концентрації іонів церію(III), зсуває рівновагу в бік утворення гідроксиду церію(III). Підвищення температури прискорює гідроліз, а значить також сприяє збільшенню концентрації гідроксиду церію(III) у приелектродному шарі та збагаченню електролітичних осадів оксидними сполуками церію.

Електрокінетичні властивості дисперсій магнетиту та кобальтвмісної феришпінелі, утворених в системі Fe^0(Ст3)-H_2O-O_2

С. Нетреба
Інститут біоколоїдної хімії ім. Ф.Д. Овчаренка НАН України,
бульв. Акад. Вернадського, 42, Київ, Україна
ibcc@ukrpost.ua

Наноразмірні феримагнітні матеріали, зокрема магнетит та ферит кобальту, знаходять все більш широке застосування у сучасній радіоелектроніці і в медицині. Однією з важливих фізико-хімічних характеристик таких частинок є електрокінетичний потенціал ζ. Нами було отримано, в системі Fe^0(Ст3)-H_2O-O_2 [1], добре окристалізовані сферичні частинки магнетиту та феришпінелі змішаного складу $Co_xFe_{(1-x)}Fe_2O_4$ з масовим вмістом кобальту в межах 7-12 %. За даними електронної мікроскопії частинки магнетиту та кобальтвмісної феришпінелі характеризуються розмірами в межах 30 – 50 нм.

Досліджено зміну ζ-потенціалу частинок магнетиту та кобальтвмісної феришпінелі, отриманих при 25 та 50 ºС, в діапазоні значень pH дисперсійного середовища 3-11 (рис. 1). Вимірювання проводили методом мікроелектрофорезу при 25 ºС та іонній силі дисперсійного середовища $1 \cdot 10^{-3}$ (встановлювали додаванням NaCl). Для обох видів частинок спостерігається характерна картина перезарядки. При цьому, як видно з рис. 1, значення ζ-потенціалу для зразків отриманих при 25 та 50 ºС є практично однаковими майже у всьому діапазоні pH. Виходячи з залежностей (рис.1), встановлено наявність максимумів на кривих ζ-потенціалу обох зразків при pH 4,1-4,2, а також різниця ~7мВ у його значеннях у цих максимумах, що свідчить, зокрема, про вплив іонів Co^{2+} у кристалічній структурі феришпінелі на формування подвійного електричного шару на поверхні відповідних частинок.



а б

Рис. 1 Залежність електрокінетичного потенціалу частинок магнетиту (а) та кобальтвмісної феришпінелі (б) від значення pH (1, 2 – зразки отримані при 25 та 50 ºС відповідно).

Література:

[1] Lavrynenko O.M., Starchenko V.Yu., Netreba S.V., Prokopenko V.A., *Хімія, фізика та технологія поверхні* **2**, 393-398 (2011).

СЕКЦІЯ

АНАЛІТИЧНА ХІМІЯ
ТА ФУНКЦІОНАЛЬНЕ МАТЕРІАЛОЗНАВСТВО

Забарвлені захисно-декоративні склоемалеві покриття

О. ШАЛИГІНА, О.ОДИНЦОВА
Національний технічний університет «ХПІ», вул. Фрунзе, 21, Харків, Україна
odincovaaleksandra@mail.ru

Склоемалеві покриття утворюються шляхом наплавлення стекол спеціальних, переважно силікатних, складів на металеву поверхню. Основним призначенням склоемалевих покриттів є захист металевих виробів від корозії та забезпечення необхідних естетико-декоративних і експлуатаційних характеристик. Такі унікальні властивості обумовлюють широку сферу їх використання: побутова техніка і нагрівальна апаратура, посуд і предмети дизайну та інтер'єру, архітектурно-будівельні елементи і деталі облицювання тунелів, хімапаратура і трубопроводи та ін.

Традиційно склоемалеві покриття отримують шляхом послідовного нанесення ґрунтового та покривного шарів. Ґрунтовий шар забезпечує міцне зчеплення склоемалевої композиції з металевою основою, а покривний – виконує захисні і декоративні функції. Необхідність енергоресурсозбереження обумовлює актуальність розробки універсальних склоемалей для отримання одношарових безґрунтових покриттів, які поєднують в собі функції ґрунтового і покривного шарів одночасно. Такі склоемалі дозволяють вдвічі зменшити витрати матеріалу та енергоресурсів на випал покриття.

Тому метою нашої роботи є розробка одношарових захисно-декоративних склоемалевих покриттів для побутової техніки, зокрема газових та електроплит, які одночасно забезпечать достатню міцність зчеплення захисного склоемалевого шару зі сталевою основою, хімічну стійкість та стійке забарвлення заданих кольорів.

Основним прийомом надання естетико-декоративних функцій склоемалевим покриттям є їх забарвлення в стійкі кольори в поєднанні із високим ступенем блиску та зносостійкістю. Забарвлення склоемалі обумовлене присутністю в її складі фарбуючих агентів, у яких спектральна крива характеризується появою виборчої або суцільної смуги поглинання у видимій області спектра. Можна виділити три групи барвників: іонні, молекулярні, колоїдні. Вони відрізняються типом барвника, умовами протікання процесу і механізмом забарвлення таких покриттів. Такими агентами в нашій роботі виступають оксиди перехідних металів – CuO, Fe_2O_3, CoO, MnO_2, які представляють групу іонних барвників та одночасно являються активаторами зчеплення скло емалевих покриттів зі сталевою основою. Вибір механізму іонного забарвлення обумовлений особливостями порошкової електростатичної технології нанесення склоемалевого покриття. Сутність іонного механізму забарвлення полягає в особливостях електронної будови групи іонних барвників, які в іонному стані мають неспарені електрони або незаповнені орбіталі. Введення таких катіонів в стекла обумовлюють появу типових спектрів поглинання, які характерні для іонного стану даного компонента. Колір, який надають іони склоемалі, залежить від їх валентного стану. Введення саме такого комплексу одночасно вирішує проблему забезпечення міцності зчеплення і забарвлення покриття в кольори коричневої та чорної гами.

Извлечение ионов Eu(III) материалами на основе силанизированного силикагеля импрегнированного тиакаликс[4]аренами

А.Н.Слюсарев[1], М.С.Лукашова[2], С.Г. Харченко [3], К.Ю.Брылева[2], И. Б.-Х. Щербаков[2]

1. Харьковский национальный университет им. В. Н. Каразина
61000, Украина, г. Харьков, Площадь Свободы 4
2. НТК «Институт монокристаллов» НАН Украины
61001, Украина, г. Харьков, пр-т. Ленина 60
3. Институт органической химии НАН Украины
02660, г. Киев-94, ул. Мурманская, 5
baltazorse@rambler.ru

На данный момент остается актуальной задача разработки эффективных методов извлечения радионуклидов из природных поверхностных и грунтовых вод. Одним из наиболее опасных и распространенных радионуклидов – продуктов радиоактивного распада ^{241}Pu является ^{241}Am, высокая вероятность попадания которого в водоемы, продукты питания и живые организмы обусловлена его высокой подвижностью в верхних слоях почвы и большим периодом полураспада. На начальных этапах исследование эффективности извлечения ионов Am(III) в большинстве лабораторий проводят на модельных растворах, содержащих ионы Eu(III), проявляющих аналогичные химические свойства.

Одним из хорошо известных методов извлечения радионуклидов лантаноидов и актиноидов из высокоактивных отходов является жидкостная экстракция; где в качестве экстрагентов используются различные моно- и бидентатные фосфорорганические соединения. Перспективным направлением в развитии и совершенствовании данного метода может стать переход к структурно-жёстким полифункциональным макроциклическим экстрагентам - каликс[n]аренам с закрепленными на них функциональными группами.

Данная работа была посвящена изучению сорбционных свойств материалов для извлечения ионов Eu(III) из водных растворов на основе ряда тиакаликс[4]аренов, модифицированных фосфорильными функциональными группами по верхнему ободу, импрегнированных на силанизированном силикагеле.

Полученные материалы извлекают до 99 % ионов Eu(III) из водных растворов при pH 5,5-6, характеризуются сорбционной емкостью 8-14 мг/г. Результаты исследования сорбционной емкости наилучшим образом описываются теорией мономолекулярной адсорбции Ленгмюра, следовательно, сорбция является локализованной и проходит на равноценных активных центрах. Проведены исследования кинетики сорбции. Показано, что сорбция удовлетворительно описывается кинетической моделью псевдовторого порядка. Сорбция проходит в две стадии: первая - быстрое комплексообразование ионов Eu(III) на поверхности сорбционного материала с молекулами-рецепторами, затем идет процесс физической адсорбции в поры основы. Изучена селективность относительно Cs, Sr, La, Sm, Gd, Tb и U; показано, что данные материалы извлекают Eu наиболее эффективно.

Електро-аналітичні характеристики молібдат-селективних електродів

О. КУЩ, К. МАТОРІНА
Дніпропетровський національний університет імені Олеся Гончара
49050, Україна, Дніпропетровськ, пр. Гагаріна, 72
mailto:analyticdnu@mail.ru

Потрійні металополімерні комплекси (ПМПК) є чутливими аналітичними формами при потенціометричному визначенні багатьох неорганічних іонів та органічних речовин, мають ряд переваг: не впливають на склад досліджуваного розчину; портативні; придатні і для прямих, і для непрямих потенціометричних визначень; дешеві. Переваги твердотільних електродів над мембранними: немає потреби використання внутрішнього розчину, володіють кращими експлуатаційними характеристиками.

Вивчено та проведено порівняння електродних характеристик мембранних та твердотільних потенціометричних сенсорів з ЕАР на основі ПМПК, до складу якого входить органічний реагент - бромпірогаллоловий червоний (БПЧ), полівінілпіролідон (ПВПД, $M_r=8\cdot10^3$) та амоній гептамолібдат. У порівнянні з мембранним твердотільний електрод має кращі електрохімічні характеристики (збільшується крутизна електродної функції), визначення можливе в області низьких концентрацій (табл. 1).

Таблиця 1 - Електродно-аналітичні властивості молібдат-селективних електродів у водних розчинах солі Mo (VI)

Тип ІСЕ	S, мВ/pC	pC	Час відгуку, с	C_{min}, М
Мембранний*	22	1-5	120	$2\cdot10^{-7}$
Твердотільний	30	7-9	120	$8\cdot10^{-10}$

**Примітка: внутрішній розчин - амоній гептамолібдат ($C=10^{-4}$ М).*

Показано вплив присутності неорганічних електролітів (NaCl, KCl, $NaNO_3$) у зовнішньому розчині на електродні характеристики розроблених сенсорів (табл.2).

Таблиця 2 – Електродно- аналітичні характеристики молібдат-селективних електродів у присутності неорганічних електролітів

Тип ІСЕ	NaCl		KCl		$NaNO_3$	
	pC	S, мВ/pC	pC	S, мВ/pC	pC	S, мВ/pC
Мембранний*	3-7	11	-*	-*	6-9	19
Твердотільний	7-9	19	3-5	20	4-7	26

Таким чином, твердотільний молібдат-селективний електрод на основі потрійних металополімерних комплексів доцільно використовувати для визначення вмісту молібдат-йонів у водних розчинах та у присутності неорганічних електролітів.

**Робота виконана під керівництвом проф. Чмиленко Ф. О., доц. Чмиленко Т. С.*

Электрохимическое окисление винпоцетина в присутствии ионов Ag^+

В. ВАРЧЕНКО[1], М. ДЕГТЯРЕВА[2]
1. НТК «Институт монокристаллов» НАН Украины, пр. Ленина, 60, Харьков, Украина
2. Харьковский национальный университет имени В. Н. Каразина, пл. Свободы, 4, Харьков, Украина
varchenko@isc.kharkov.com

Вольтамперометрия широко используется для изучения различных электрохимических процессов. Исследование механизмов окисления или восстановления лекарственных соединений имеет важное значение при разработке новых вольтамперометрических методик, для решения задач фармакокинетики.

В данной работе теоретически с помощью программы DigiElch изучен механизм CEC (C – химическая стадия, E – электрохимическая) для случая, когда в близкой области потенциалов электроактивны две различные частицы и сопоставлен с обычным CEC механизмом.

С помощью циклической вольтамперометрии исследованы электрохимические свойства системы винпоцетин-Ag^+ и установлено ее соответствие изученному CEC механизму. На угольно-пастовом электроде окисление винпоцетина необратимо и осложнено последующей химической реакцией. Введение ионов серебра вследствие процессов комплексообразования приводит к появлению предшествующей химической стадии. Из-за небольшого значения константы комплексообразования потенциалы окисления комплекса и несвязанного винпоцетина близки между собой и экспериментально наблюдается один пик, положение которого меняется в зависимости от соотношения концентраций винпоцетина и ионов серебра.

Исследовано влияние процесса накопления при потенциале -0.2В на электрохимические свойства системы винпоцетин-Ag^+. При таком значении потенциала одновременно происходит накопление и серебра, и винпоцетина. Значения токов окисления выше по сравнению с полученными без накопления, кроме того, высота пика для системы винпоцетин-Ag^+ выше по сравнению с исходным пиком винпоцетина только в случае использования предварительного накопления.

Эффект увеличения высоты сигнала может быть использован для определения винпоцетина. При оптимальных условиях измерения предел обнаружения винпоцетина в присутствии избытка ионов серебра для модельных растворов составляет $3 \cdot 10^{-8}$М, а для немодифицированного угольно-пастового электрода – $3 \cdot 10^{-6}$М.

Електрохімічні та аналітичні характеристики рідинного електрода з мембраною на основі дибутилфталату та оберненого до катіону алкілдиметилбензиламоній хлориду

Т. НІКОЛАЄВА[1]
1. Запорізький національний університет, вул. Жуковського, 66, Запоріжжя, Україна
tanyfe4ka@rambler.ru

Поверхнево-активні речовини (ПАР) широко використовуються в споживчих товарах: миючих засобах для очищення та миття посуду, агентах і засобах особистої гігієни. Через їх широке використання та властивості, які дозволяють транспорт між фазами, що не змішуються (масло/вода і вода/біологічні мембрани), даючи їм широку і дуже важливу роль в різних біотехнологічних процесах. Хоча ПАР не класифікуються як високотоксичні речовини, деякі з їх метаболітів більш токсичні, ніж вихідні сполуки. Таким чином, існує зростаюча потреба у швидкому та точному аналітичному контролі, щоб визначити їх присутність, тому останнім часом особливо інтенсивно розвиваються дослідження по застосуванню іоноселективних електродів (ІСЕ) для визначення різноманітних органічних сполук [1].

Об'єктом дослідження були іоноселективні електроди з полівінілхлоридними мембранами, пластифікованими дибутилфталатом та оберненими до катіону алкілдиметилбензиламоній хлориду. В якості електродоактивної речовини для катіонного ПАР-ІСЕ були використані малорозчинні у воді, але добре розчинні в мембранному розчиннику – дибутилфталаті, синтезовані іонні асоціати катіону алкілдиметилбензиламоній хлориду з аніонами молібдофосфатної кислоти та натрій тетрафенілборату [2].

Вивчені електрохімічні та аналітичні характеристики розроблених плівкових та твердоконтактних ІСЕ, обернених до катіону алкілдиметилбензиламоній хлориду, з використанням в якості електродоактивної речовини іонних асоціатів алкілдиметилбензиламоній хлориду та молібдофосфатної кислоти, а також алкілдиметилбензиламоній хлориду та тетрафенілборату.

Сконструйовані плівкові і твердоконтактні ПАР-ІСЕ застосовані нами для визначення індивідуального ПАР. Як приклад наведено результати визначення ПАР в медичному препараті. Однак, з огляду на більш швидкий відгук твердоконтактних електродів на зміну концентрації ПАР і простоту їх виготовлення, для проведення серійних визначень індивідуального ПАР слід рекомендувати твердоконтактні електроди з мембранним покриттям.

Література:

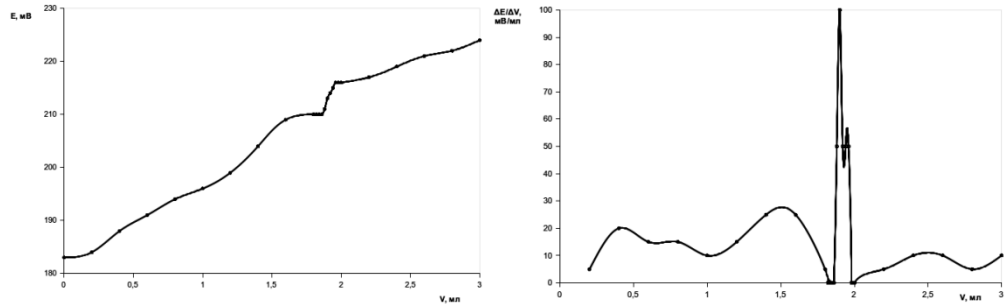
[1] Погребенник В.Д., Романюк А.В. Експериментальні Дослідження потенціалів іоноселективних електродів // Вісник Національного університету "Львівська політехніка", 608, 69-73 (2008).

[2] Чернова Р.К., Кулапина Е.Г., Матерова Е.А. и др.//Журн. аналит. химии, Т.50, №7, 705-713 (1995).

Екстракційні характеристики катіону алкілдиметилбензиламмоній хлориду на межі розподілу фаз вода-трикрезилфосфат

А. МАЛОЖОН
Запорізький національний університет, вул. Гоголя, 62, Запоріжжя, Україна
alina.malozhon@gmail.com

Експресність аналізу, вибірковість, простота та універсальність методу іонометрії дозволяє широко застосовувати ІСЕ для дослідження об'єктів навколишнього середовища, технологічних розчинів та медико-біологічних досліджень [2]. Саме тому актуальним є дослідження різних пластифікаторів та визначення константи екстракції катіону алкілдиметилбензиламоній хлориду на межі розподілу фаз вода-трикрезилфосфат. Вміст ПАР у водній фазі до та після екстракції визначають потенціометричним титруванням, складаючи гальванічне коло зі срібного та хлорсрібного електродів. В якості титранта використовують 0,05 М розчин $AgNO_3$ [1]. Після потенціометричного титрування будують інтегральну (рис. 1.а) та диференційну криві (рис. 1.б), за якими визначають, який об'єм $AgNO_3$ пішов на титрування алкілдиметилбензиламоній хлориду в точці еквівалентності. Це значення дорівнює 1,90 $см^3$. За цими даними обчислюють константу розподілу катіону алкілдиметилбензиламоній хлориду, що чисельно дорівнює (0,0515±0,0025).



а) б)

Рис. 1 – Криві титрування катіону алкілдиметилбензиламоній хлориду 0,05 М розчином $AgNO_3$: а) інтегральна; б) диференційна.

Література

[1] Инструкция № А-18/06 по применению средства «Аламинол» (ФГУП «ГНЦ «НИОПИК», Россия) для дезинфекции и предстерилизационной очистки / И.М. Цвирова, Л.Г. Пантелеева, И.М. Абрамова и др. – М. : 2006 – 15с.

[2] Погребенник В.Д. Експериментальні дослідження потенціалів іоноселективних електродів / В.Д. Погребенник, А.В. Романюк // Вісник Національного університету «Львівська політехніка». – 2008. – № 608. – С. 69-73.

Электрохимическое окисление ондансетрона в присутствии ионов Ni^{2+} на угольно-пастовом электроде

МУЛЕНКО Д.В.[1],СТРИЛЕЦ Д.В.[1], ВАРЧЕНКО В.В.[2]
1. Харьковский национальный университет имени В. Н. Каразина, пл. Свободы, 4, Харьков, Украина
2. НТК «Институт монокристаллов» НАН Украины, пр. Ленина, 60, Харьков, Украина
Strilec.analitic@gmail.com

Ондансетрон – противорвотное средство центрального действия, избирательный антагонист серотониновых рецепторов $5HT_3$. Исследования фармакологических свойств ондансетрона продолжаются и, следовательно, необходимы новые чувствительные методики определения ондансетрона в различных биологических объектах. Для этих целей хорошо подходит вольтамперометрия, благодаря своей высокой чувствительности, экспрессности, простоте пробоподготовки, отсутствию необходимости использования органических растворителей.

Известно, что ионы металлов, которые могут находиться в различных валентных состояниях (кобальт, никель, марганец, медь) проявляют каталитические свойства в электрохимических процессах. В данной работе изучены электрохимические свойства ондансетрона на угольно-пастовом электроде; показано влияние ионов Ni^{2+} на процесс окисления ондансетрона.

На циклических вольтамперограммах наблюдается пик окисления при потенциале 1,40В в отсутствии ионов никеля, а в присутствии – 1,38В (при скорости развертки потенциала 1В/с.). Отсутствие пика при изменении направления развертки на противоположную свидетельствует о необратимости окисления. Снижение потенциала окисления ондансентрона при наличии в растворе ионов никеля свидетельствует о каталитической природе происходящих процессов. Изучено влияние скорости развертки потенциала на высоту пиков и их положение. С увеличением скорости развертки потенциал пика в обоих случаях смещается в сторону более высоких значений как при наличии в растворе ионов никеля, так и без них. Для выяснения природы токов использовался критерий Семерано. Установлено, что в обоих случаях лимитирующей стадией процесса окисления ондансетрона является диффузия.

Экспериментальным путем нами были установлены наиболее оптимальные условия измерений с помощью дифференциально-импульсной вольтамперометрии: амплитуда импульса 0,08В; время импульса 0,05с; скорость развертки потенциала 10 мВ/с; потенциал накопления -0,4В; время накопления 70с; фоновый электролит – универсальная буферная смесь с pH 2. Установлена оптимальная концентрация ионов Ni^{2+} – $5 \cdot 10^{-6}$ моль/л, при этом наблюдается повышение сигнала в 1,6 раз.

Вибірковість методики спектрофотометричного визначення іонів Ru(IV) з 5-гідроксиіміно-4-іміно-1,3-тіазолідин-2-оном

Л. ЛОЗИНСЬКА, Л. ХВАЛЬБОТА І. О. ТИМОШУК
Львівський національний університет імені Івана Франка, вул. Кирила і Мефодія, 6, Львів, Україна
L_lozynska@ukr.net

Актуальність використання рутенію та його сполук в мікроелектроніці, медицині, металургії та інших галузях спонукає до розробки простих, недорогих і чутливих методів визначення слідових кількостей цього металу в різноманітних зразках.

На даний час існує чимала кількість реагентів для спектрофотометричного визначення рутенію, проте багатьом із них властивий цілий ряд недоліків: невисока селективність; вузькі концентраційні межі визначення іонів рутенію; складна пробопідготовка та методика експерименту (потребує попереднього відділення рутенію у вигляді RuO4, екстракції із складними органічними реагентами, використання специфічних електродів і ін.) і т.д. Ці проблеми можуть бути вирішенні пошуком та синтезом нових реагентів, які забезпечать кращі метрологічні характеристики.

Усе більшого використання в аналітичній хімії платинових металів мають органічні реагенти, які містять функціональні групи з донорними атомами N, S, O. До таких реагентів можна зачислити азолідони.

Нами було досліджено взаємодію іонів Ru(IV) з вперше синтезованим реагентом, представником класу азолідонів – 5-гідроксиіміно-4-іміно-1,3-тіазолідин-2-оном (ГІТО). Встановлено, що іони Ru(IV) утворюють комплексну сполуку з ГІТО з максимальною контрастністю при довжині хвилі 350 нм. Значення ефективного молярного коефіцієнту світлопоглинання для комплексу при λ=350 нм становить – $6{,}2\cdot10^{3}$ л·моль$^{-1}$·см$^{-1}$.

Спеткрофотометричне визначення рутенію(IV) за допомогою ГІТО проводять при pH=5,0 в середовищі ацетатного буферу і C(NaCl)=0,1 М, після 25 хв нагрівання на киплячій водяній бані. Величина аналітичного сигналу лінійно залежить від концентрації рутенію у межах – $5{,}0\cdot10^{-6}$-$6{,}0\cdot10^{-5}$ М.

Досліджено вплив 16 катіонів металів різних груп та аніонів (фторид-, фосфат-, оксалат-, цитрат-, тартрат-, саліцилат-іонів) на процес комплексоутворення. Як показали результати дослідження, визначенню іонів Ru(IV) з ГІТО у великих надлишках не заважають: Ni(II), Co(II), Zn(II), Pb(II), Cd(II), Mn(II), Al(III), Ba(II), Mg(II), Ca(II); у мізерних кількостях заважають: Pt(IV), Pd(II), Rh(III), Ir(IV), Cu(II) і Fe(III). Можливо використовуючи маскуючі агенти вдасться покращити селективність визначення рутенію.

Розроблена методика спектрофотометричного визначення рутенію з 5-гідроксиіміно-4-іміно-1,3-тіазолідин-2-оном перевірена при аналізі модельних розчинів і при аналізі інтерметалідів. Відносна похибка визначення не перевищує похибку спектрофотометричного визначення (~3%).

Повышение чувствительности спектрофлуориметрического определения европия в CsI

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

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

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

Для дальнейшего повышения чувствительности определения европия было использовано явление сенсибилизации свечения комплекса в присутствии активатора – Gd3+-ионов. Значительное возрастание Iфл раствора Eu (ТТА)3 Ф позволило найти линейные зависимости между Iфл комплекса в максимуме (614,0 ± 1,0) нм и концентрацией 0,001...0,01 мкг/мл Eu в присутствии более чем 1000-кратного избытка Gd3+-ионов. В результате проведенных исследований была разработана методика для определения до 1×10-6 мас.% европия в 0,5 г CsI, выгодно отличающаяся от существующих тем, что, при тех же показателях чувствительности, для её реализации нет необходимости проводить кислотное разложение образца.

Литература:

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

АВТОРСЬКИЙ ПОКАЖЧИК

А

Абакумов О., 18
Андрєєва А., 23
Астахіна В.О., 16

Б

БабакН.Л., 12
Бабич О., 38
БАРЫШНИКОВ Г.В., 39
Богза С.Л, 18
Бойчишин Л., 31
Бортишевський В.А., 33
Брылева Е., 32
Брылева К.Ю., 53
Бугаєнко В.В., 43
БУНИНА З.Ю., 37

В

Варченко В., 55
Варченко В.В, 58
Васильєва О.О., 41
Водолаженко М., 14

Г

Герцик О., 31
Грицай Л.В., 43

Д

Дегтярева М., 55
Десенко С., 32
Діденко К., 5
Доценко В.В., 13, 21, 22

Е

Ельцов С., 42

З

Задорожній П., 23
Замигайло Л.Л., 15
Зеленская В.Е., 15

І

Ільчишин М.П., 8

К

Камнєва Н., 28
КАРАУШ Н.Н., 39
Кобзарь Я.Л., 17
Коломейцев Д.О., 16
Кондратюк М., 11
Кононевич Ю.Н., 26
Корж Р.В., 33
Кравченко В.В., 60
Кривоколыско С.Г., 13, 21, 22
Кукуєва, 45
Кукурузенко К.І., 46
Кулеша М., 31
Кульбачная И., 42
КУЩ О., 54

Л

Лага А., 14
Лисенко А., 23
Лозинська Л., 59
Лукашова М.С., 53

М

Мазур О., 30
Маложон А., 57
Мареш З., 20
МАТОРІНА К., 54
Медведев В.В., 47
Мельник Н.Б., 7
МИНАЕВ Б.П., 39
МИРОНОВА Г.И., 29
Морозова А., 10
Музафаров А.М., 26
Муленко Д.В., 58
Муравьева Е., 10

Н

Науменко В.А., 48
Нетреба С., 50
Нікіфорова А.Ю., 46
Ніколаєв О., 18
Ніколаєва Т., 56

О

Образцов Е., 44
ОДИНЦОВА О., 52
Одноволова А., 32
Оробчук О., 20

П

Палюх З., 25
Пандяк Н., 31
Панченко Ю.В., 7
Пасенко О.О., 46
Переверзєва Т., 31
Петрова О.Н., 15
Полщук Б., 25
Пономаренко Т.В., 48

Р

Реброва Т.П., 48
Ревенко Л., 20
Рипка Г.М., 24
Романюк Р., 45
Рощина Е., 42
Рублева Е., 44

С

Саввова О., 34, 38
Савчук Р.М., 43
Сажников В.А., 26
Санченко Н.С., 16
Седаш Ю., 11
Семененко А.Н., 12
Семєнова І.В., 41
Сінельникова М.А., 40
Скнар І. В., 49
Скнар Ю.Є., 49
Слабун И., 35
Слотіна, 40
Слюсарев А.Н., 53
Солодкина Д., 35
Софронов Д., 32, 35
Степанова Д.С., 18
Стрилец Д.В., 58
Суйков С., 18

Т

Таранец, 36
Тарасюк Т., 9
Тимошук І.О., 59
Ткач І. Г., 49
Ткаченко И.М., 17, 26
Трепядько Д.О., 33

Ф

Филоненко Д., 19
Фролов К.А., 13, 21, 22
Фуч У., 25

Х

Харченко А., 28
Харченко С.Г., 53
Хвальбота Л., 59
Хрусталева А.Н., 13
ХРУСТАЛЕВА А.Н., 21

Ц

Цымбал А.А., 22

Ч

Чейпеш, 36
Чергинец В.Л., 48
Чобіт М.Р., 6, 7, 8

Ш

Шадріна Г., 34
ШАЛИГІНА О., 52

ШАЛЫГИНА О.В., 29
ШЕСТОПАЛОВ А., 19
ШЕХОВЦОВ С., 28
Шишкин О.В., 47
ШИШКІНА О., 9

Щ

ЩЕРБАКОВ И.Б.-Х., 53

Я

ЯРИМОВИЧ В.Я., 24

РАБОТА ДЛЯ ХИМИКОВ

Научно-производственная компания «Енамин» (г. Киев) проводит набор химиков-органиков, имеющих опыт практической работы в лабораториях, а также выпускников ВУЗов профильных специальностей, на замещение вакантных должностей научных сотрудников и инженеров.

«Енамин» является крупнейшей украинской организацией, занимающейся синтезом соединений для биологического скрининга и исследованиями в области синтетической органической химии уже около 20 лет. В «Енамине» был сформирован слаженный коллектив синтетиков, для стабильной и успешной работы которого созданы все необходимые условия. Общая площадь лабораторных помещений составляет более 3000 м². В настоящее время активно ведется строительство нового корпуса, что позволит до конца 2010 г. ввести в эксплуатацию около 1700м² лабораторных площадей. Лаборатории оборудуются в соответствии с современными мировыми стандартами.

Высокому уровню исследований в «Енамине» способствуют:

- наибольшая в СНГ коллекция реактивов — более 40 тысяч соединений;
- определение структуры и чистоты синтезированных веществ в течение одного рабочего дня с помощью собственные ЯМР-спектрометров (400 и 500 МГц), жидкостных хроматографов с масс-детекторами, поляриметров, газо-жидкостных хроматографов;
- обширный парк препаративных хроматографов;
- хорошее материально-техническое оснащение лабораторий, включающее современные вытяжные и сушильные шкафы собственного производства, первоклассную химическую посуду, качественные немецкие роторные испарители, магнитные мешалки, автоклавы и другое оборудование;
- доступ к литературным базам данных непосредственно с рабочих мест, что позволяет оперативно получать ссылки и статьи из многих научных периодических изданий;
- доступ к услугам стеклодувной мастерской компании.

Сотрудники «Енамина» могут, наряду с работой, проходить учебу в аспирантуре. Руководство компании поощряет написание научных статей, участие в конференциях и оказывает в этом процессе всестороннюю помощь сотрудникам. Иногородним работникам предоставляется жильё в комфортабельном общежитии, расположенном в г. Бровары, в 30 минутах езды от места работы. Политика компании направлена на поддержание оплаты труда сотрудников на стабильно высоком уровне.

Для получения более детальной информации
и обсуждения возможности трудоустройства
обращайтесь по телефону/факсу: **(044) 502-20-81**
или электронной почте: **marina.mudrik@mail.enamine.net**

Наукове видання

XI ВСЕУКРАЇНСЬКА КОНФЕРЕНЦІЯ МОЛОДИХ ВЧЕНИХ ТА СТУДЕНТІВ З АКТУАЛЬНИХ ПИТАНЬ ХІМІЇ

Збірка праць

Підписано до друку 09.04.2014
Папір офсетний. Гарнітура Times. Друк різографічний.
Ум.-друк. арк. – 3,19. Обл.-вид. арк. – 3,08
Зам №

Видано та надруковано ТОВ «ТО Ексклюзив»
Свідоцтво про держреєстрацію ДК №347 від 28.02.2011 р.
М. Харків, 61153, а/с 7492
e-mail: exkluz@ukr.net