

Міністерство освіти і науки України
Харківський національний університет
імені В. Н. Каразіна

Всеукраїнська конференція
студентів та аспірантів
"Хімічні Каразінські читання – 2009"
(ХКЧ'09)

Тези доповідей

21–22 квітня 2009 року

Харків
2009

Всеукраїнська конференція студентів та аспірантів "Хімічні Каразінські читання – 2009" (ХКЧ'09), 21–22 квітня 2009 року: тези доповідей.– Х.: ХНУ імені В. Н. Каразіна, 2009.– 176 с.

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

Тези доповідей подаються в авторській редакції.

НАУКОВИЙ КОМІТЕТ КОНФЕРЕНЦІЇ

Калугін О.М.	Голова комітету, декан хімічного факультету, к.х.н., доцент
Дорошенко А.О.	заступник декана з наукової роботи, д.х.н., професор
Мчедлов-Петросян М.О.	зав. каф. фізичної хімії, д.х.н., професор
В'юник І.М.	зав. каф. неорганічної хімії, д.х.н., професор
Логінова Л.П.	зав. каф. хімічної метрології, д.х.н., професор
Орлов В.Д.	зав. каф. органічної хімії, д.х.н., професор
Холін Ю.В.	зав. каф. хімічного матеріалознавства, д.х.н., професор
Жолновач А.М.	зав. каф. теоретичної хімії, к.х.н., доцент

ОРГАНІЗАЦІЙНИЙ КОМІТЕТ КОНФЕРЕНЦІЇ

Калугін О.М.	Голова комітету, декан хімічного факультету, к.х.н., доцент
Дорошенко А.О.	заступник декана з наукової роботи, д.х.н., професор
Поступна О.О.	голова СНТ каф. неорганічної хімії, студентка
Корсун О.М.	асистент каф. неорганічної хімії, аспірант
Леонова Н.О.	голова СНТ факультету, студентка
Колесник Я.В.	доцент каф. неорганічної хімії, к.х.н.
Бойченко О.П.	викладач каф. хімічної метрології, к.х.н.
Марков В.В.	аспірант каф. хімічної метрології
Тишаківа Т.С.	аспірант каф. хімічної метрології
Большаков Д.М.	голова СНТ каф. фізичної хімії, аспірант
Водолаженко М.О.	голова СНТ каф. органічної хімії, студентка
Краснянчин Я.М.	голова СНТ каф. хімічного матеріалознавства, студентка
Василець Г.Ю.	голова СНТ каф. теоретичної хімії, аспірант

© Харківський національний університет імені В. Н. Каразіна

ПРОГРАМА КОНФЕРЕНЦІЇ

20 квітня

Реєстрація та поселення учасників: 8⁰⁰–17⁰⁰

21 квітня

Реєстрація та поселення учасників: 8⁰⁰–13⁰⁰

Урочисте відкриття конференції: 13³⁰–14⁰⁰

Робота в секціях: 14⁰⁰–19⁰⁰

Неорганічна хімія

<i>Баніна М.В., Богоявленська О.В., Ведь М.В., Сахненко М.Д., Ярошок Т.П.</i> Синтез складних оксидних покриттів на сплавах титану методом плазмово-електролітичного оксидування	12
<i>Берестнева Ю.В., Ракиша Е.В., Туровский Н.А.</i> Распад гидропероксида трет-бутила в присутствии Et ₄ NBr	14
<i>Вирченко И.А., Красноперова А.П., Сытник О.Ю.</i> Фазовые равновесия в многокомпонентных водных растворах на основе Na ₂ SO ₄ и полиэтиленгликолей.....	16
<i>Дайнеко К.Б., Федоренко О.Ю., Чиркіна М.А.</i> Фізико-хімічні аспекти отримання низькотемпературного гоподарчого фарфору	18
<i>Єлякіна В.О., Радіо С.В., Розанцев Г.М.</i> Фазоутворення в розчинах Ва(NO ₃) ₂ – Na ₂ WO ₄ – HNO ₃ – H ₂ O.....	20
<i>Загальская Е.Ю., Радіо С.В., Розанцев Г.М.</i> Моделирование равновесий в растворах Co ²⁺ – WO ₄ ²⁻ – H ⁺ – H ₂ O (Z = 1.00) и синтез изополивольфраматов кобальта.....	22
<i>Захаров А.Б.</i> Взаимодействие нанотрубок разлной длины и топологии с электростатическим полем	24
<i>Ищенко О.В., Силенко П.М., Захарова Т.М., Яцимирський А.В.</i> β-SiC та нановолокна SiC як носії Cu-Co-Fe оксидної системи, активної в реакції окиснення СО.....	26
<i>Іваненко О.П., Компаніченко Н.М., Омельчук А.О., Рудковська Л.М.</i> Взаємодія тетрафториду цирконію з нестехіометричними фторидами лантаноїдів (Самарію, Європію, Тулію та Ітербію).....	27
<i>Казанович В.В., Кравченко А.В.</i> Проводящие катион-радикальные соли фульваленов с тритиооксовольфрамат- анионом	29
<i>Каминская Л.В., Кравченко А.В.</i> Проводящие комплексы фульваленов с анионами на основе карборанов железа.....	31
<i>Карташова Т.В., Гайдай С.В.</i> ТРГ як носій оксидних каталізаторів в реакції окиснення СО.....	33
<i>Киндер Т.Д., Яцимирский В.К., Лесняк В.В., Болдырева О.Ю.</i> Каталитическое окисление водорода и метана на гетерогенных Pt(Pd)-оксидных катализаторах, сформированных при восстановлении водородом....	35

Аналітична хімія

<i>Арасланова А.М., Стародуб В.А., Коваленко М.С.</i> Мониторинг почв парка "ЮНОСТЬ" (г. Харьков) на содержание тяжелых металлов.....	60
<i>Коваленко Д.С., Луганська О.В., Бондаренко С.В.</i> Визначення біологічно активного ліганду 3-(5-метил-1,2,4-триазоло[4,3-А]-хінолін)-пропанової кислоти методом комплексонометричного титрування.....	61
<i>Бондаренко Я.А., Панталер Р.П.</i> Кинетический метод определения таллия.....	63
<i>Булгакова А.В., Варченко В.В., Камнева Н.Н., Бойченко А.П.</i> Методы градуировки потенциометрической ячейки для определения констант химических равновесий в водных растворах.....	64
<i>Вербицкая Ю.В., Ивкова Т.И., Поврозин Е.А., Юрченко О.И.</i> Флуориметрический метод определения активирующей добавки церия в дигидрофосфате калия.....	65
<i>Галимбиевская Е.А., Чмиленко Т.С., Чмиленко Ф.О.</i> Моделирование взаимодействия полигексаметиленгуанидина и трифенилметановых красителей.....	67
<i>Гонта Н.А.</i> Фенол-індукована міцелярна екстракція серцево-судинних фармпрепаратів фазами НПАР.....	68
<i>Григорова А.В., Юрченко О.И., Беликов К.Н.</i> Атомно-эмиссионное с индуктивно-связанной плазмой определение Са, К, Li и Mg в металлическом цирконии высокой чистоты.....	70
<i>Гудима Н.В.</i> Вплив положення замісника на сорбційну активність силікагелей, модифікованих N-(2-меркаптофеніл) та N-(4-меркаптофеніл)-N'-пропіл-сечовинними групами.....	71
<i>Добрянська О.П., Каличак О.Я.</i> Взаємодія O,O'-дигідроксозаміщених азобарвників з іонами осмію (IV).....	72
<i>Змеева А.В., Рокурн А.Н.</i> Тест-методы выявления фальсифицированных бензинов.....	74
<i>Ключник Л.О., Чмиленко Т.С., Чмиленко Ф.О.</i> Різномірні асоціації ксантенових реагентів з полікатионами.....	75
<i>Краснянчин Я.Н., Пантелеймонов А.В.</i> Гибридные нейронные сети как аппарат классификации химических соединений.....	76
<i>Лазарева Е.В., Рокурн А.Н.</i> Улучшение метрологических характеристик методики определения ферроцена в бензине.....	77

Органічна хімія

<i>Аганій К.В., Беспалько Ю.М., Швед О.М.</i> Квантово-хімічне моделювання кислотно-основних рівноваг в системі: третинний амін-карбонова кислота -діоксан.....	98
<i>Белобородов Д.А., Колосов М.А., Орлов В.Д.</i> Синтез и спектральные свойства 7-R-2-арил-3-циано-4,7-дигидропиразоло[1,5-А]пиримидинов.....	100
<i>Вінник А.О., Рябовол Я.І., Замігайло Л.Л.</i> Трикомпонентна однореакторна конденсація 4-гідроксикумарину, арилглюксалів та тіосечовин.....	102

<i>Водолаженко М.А., Горобець Н.Ю., Ермолаев С.А., Десенко С.М.</i>	
Однореакторный трехстадийный синтез новых производных 2,5-диоксо-5,6,7,8-тетрагидро-2H-хромена	104
<i>Демидченко О.Н., Москаленко С.М., Кибкало Б.В., Папонов Б.В.</i> Красители Эрлиха на основе солей азолопиримидиния	105
<i>Добродуб І.В., Бражко О.А., Завгородній М.П., Корнет М.М., Довженко Д. В.</i> Синтез α -((2-метилхінолін-4-іл)тіо)бурштинових кислот та їх солей як потенційних біологічно активних речовин.....	106
<i>Колодич С.Є., Митюк А.П.</i> Взаємодія 2-диметиламінометилен-1,3-біс(диметилімоніо)пропан диперхлорату як аналогу триформілметану з 1,3-бінуклеофілами.....	107
<i>Конєв О., Даценко О.</i> Синтез та дослідження властивостей амінокислот, що мають структурну жорсткість, на прикладі 6-азаспіро[2.5]октан-1-карбонової кислоти та її похідних	109
Фізична хімія	
<i>Альами Д.А., Ельцов С.В.</i> Кинетическое исследование реакции взаимодействия бромфенолового синего с гидроксид ионом в мицеллярных растворах ПАВ	120
<i>Арутюнян Л.А., Завада О.А., Водолазкая Н.А.</i> Протолитические равновесия родаминлактамов в мицеллярном растворе неионного пав и в смеси вода-этанол с массовой долей спирта 50%	121
<i>Бабкина А.Е., Ефимов П.В.</i> Использование нейронных сетей в физико-химических расчетах.....	123
<i>Бедрицкая О.С., Черная Т.А.</i> Ассоциатообразование с участием конго красного	124
<i>Белевцова Т.В., Бондарев Н.В.</i> Водно-этиленгликолевые растворители как модели стандартного состояния ионов и молекул в мицеллярных растворах ионогенных ПАВ.....	126
<i>Бирюков А.В., Лебедь А.В.</i> Теоретическое исследование таутомерных равновесий дианионов флуоресцеина и производных	128
<i>Боджре А.Н., Черановский В.О.</i> Термодинамические свойства квазиодномерных соединений переходных металлов.....	130
<i>Большаков Д.Н., Рубцов В.И.</i> Некоторые вопросы проведения кондуктометрического эксперимента	131
<i>Чабан В.В., Вовчинский И.С., Калугин О.Н.</i> Молекулярно-динамическое моделирование смесей азота и кислорода внутри углеродной нанотрубки	132
<i>Герасимчук Е.В., Пузырева И.В.</i> Адсорбция и мицеллообразование в растворах смесей ионогенное ПАВ – полиэлектролит	134
<i>Гергелижшю О.В., Ракша Е.В., Туровский Н.А.</i> Квантово-химическое исследование гомолиза аралкильных гидропероксидов	136
<i>Долгарева А.П., Панченко В.Г., Калугин О.Н., Вьонник И.Н., Николайчук А.Г.</i> Исследование ионной ассоциации и электрической проводимости растворов тетраалкиламмоний галогенидов в смесях на основе нитрометана.....	138

<i>Донец С.С., Бондарев Н.В.</i> Влияние состава водно-ацетонитрильного растворителя на равновесный выход коронатов магния (18-краун-6) $MgCl_2$	140
<i>Дубовицкая В.Ю., Черножук Т.В., Калугин О.Н.</i> Электрическая проводимость тетрафенилбората тетрабутиламмония в смесях пропиленкарбоната и 1,2-диметоксиэтана	142
<i>Ключник Є.І., Панченко В.Г., Калугін О.М.</i> Розчинність та термодинамічні характеристики сольватації розчинів калій хлориду в диметилформаїд.....	144

22 квітня

Робота в секціях: 13³⁰–17³⁰**Неорганічна хімія**

<i>Кущенко М.А., Семченко Г.Д., Анголенко Л.А.</i> Термодинамические расчеты твердофазных реакций в системе $Mg - Al_2O_3 - C$	36
<i>Левицька К.Є., Войтенко Т.А., Неділько С.А.</i> Дослідження явища кисневої нестехіометрії в твердих розчинах заміщення складу $R_xR'Ba_{2-x}Cu_3O_y$ ($R = Y, Sm, Nd$)	38
<i>Лозовская Ю.А., Зиолковский Д.В.</i> Спектральные свойства анион-радикальных солей TCNQ с гетероциклическими катионами	39
<i>Загорська В.В., Маудза Л.М., Клодзинська О.В., Дутка В.С.</i> Дослідження зміни ступеня окиснення йонів металів в процесах каталітичного розкладу пероксикислот.....	41
<i>Медведєв В.В., Василець Г.Ю., Кравченко А.В., Стародуб В.А.</i> Синтез та дослідження аніон-радикальних солей (АРС) на основі похідних піридина та піразина з TCNQ	42
<i>Перлова Н.А., Панчина В.Л.</i> Термодинамика и механизм сорбции соединений урана (VI) сорбентами на основе силикагеля.....	43
<i>Плехова Е.Л., Христич И.А., Дмитрук А.Ф.</i> Структура и сорбционные свойства пористых углеродных материалов из растительного сырья.....	45
<i>Пшеничний Р.М., Омельчук А.О.</i> Розчинність оксидів металів у сольових розплавах на основі флуоридів Натрію та Цирконію.....	47
<i>Романова О.О., Цовма В.В., Лісачук Г.В., Щукіна Л.П.</i> Особливості теоретичних розрахунків в оксидній системі $Fe_2O_3 - Al_2O_3 - NiO$	49
<i>Савченко В.О., Ведь М.В.</i> Электролиты для осаждения сплава Fe-Co	51
<i>Смирнова О.Ю., Варчак О.Г., Штефан В.В.</i> Мікроплазмове анодування сплавів титану допованих рідкісними та розсіяними елементами	52
<i>Файдюк Н.В., Савчук Р.М., Омельчук А.О.</i> Хімічні перетворення в системі $NaF-LiF-LnF_3$ (де $Ln = La, Nd, Sm$).....	54
<i>Харенко О.П., Зиолковский Д.В.</i> Анион-радикальные соли TCNQ на основе производных хиноксалина	56

Аналітична хімія

<i>Ле Конг Х., Бойченко А.П., Марков В.В., Дробот А.В., Логинова Л.П.</i> Новое в анализе субстанции алендронат натрия.....	79
---	----

<u>Леонова Н.А., Дрозд А.В.</u> Концентрирование и определение ванадия (V) с 1-(2-пиридилазо)-2-нафтолом	80
<u>Масалитина Н.Ю., Огурцов А.Н.</u> Исследование радиационно-индуцированных процессов модификации Ван-дер-Ваальсовых атомарных кристаллов методом аналитической люминесценции.....	82
<u>Михалина Г.М., Урись М.Б.</u> Взаємодія кверцетину зі сполуками осмію	84
<u>Петрушина Г.О., Вишникін А.Б., Цыганок Л.П.</u> Использование в анализе окислительно-восстановительных свойств гетерополианионов структуры доусона	85
<u>Ридчук М.В.</u> Спектрофотометричне вивчення сполук тропеоліну ООО-ІІ з осмієм.....	86
<u>Рожанчук Т.С., Тананайко О.Ю.</u> Застосування електродів, модифікованих плівками SiO ₂ – органічний полімер, для визначення біологічно-активних речовин	88
<u>Руднев В.А.</u> Разработка метода идентификации газовых конденсатов и топлив, полученных на их основе.....	90
<u>Свинаренко Т.Е., Вишникін А.Б.</u> Спектрофотометрическое определение аскорбиновой кислоты в витаминах и соках	92
<u>Сидоренко А.Ю., Марков В.В., Могиленко Л.В., Бойченко А.П.</u> Применение LSER и QSRR для характеристики хроматографических систем с мицеллярными подвижными фазами	93
<u>Старова В.С.</u> Міцелярно-екстракційне концентрування білків аніоноактивними гідротроп-модифікованими фазами додецилсульфату натрію	94
<u>Шкода І.М., Циганович О.А.</u> Супрамолекулярні сорбенти на основі поліаміну, фіксованого на поверхні силікагелю, та сірковмісних органічних сполук	95
<u>Щербина М.Г., Старова В.С.</u> Одержання кислотно-індукованих міцелярних фаз на основі додецилсульфату натрію та їх аналітичне застосування.....	96

Органічна хімія

<u>Корнет М.М., Бражко О.А., Завгородній М.П., Богуславська О.В.</u> Пошук біологічно активних речовин в ряду похідних S-(2-метилхінолін-4-іл)цистеамідів(імідів) дикарбонових кислот	110
<u>Кулык О.Г., Колосов М.А., Орлов В.Д.</u> 4-алкил-3,4-дигидропиримидин-2(1H)-оны(тионы): синтез и спектральные свойства.....	111
<u>Саркісян С.Ю., Беспалько Ю.М., Швед О.М.</u> Вплив структури похідних оцтової кислоти на реакцію ацидолізу епіхлоргідрину в присутності триетиламіну	112
<u>Сердюк В.А., Шевчук О.М., Токарев В.С.</u> Синтез та дослідження термічної стійкості поліфункціональних кополімерів.....	113
<u>Симчак Р.В., Петрушка Б.М., Бурбан М.В., Горда А.І., Барановський В.С.</u> Синтез нових похідних тіазолу гетероциклізацією 2-тіоціанато-3-арилпропіонамідів	115

<i>Федін І.О., Горічко М.В.</i> Синтез конформаційно обмежених аналогів глутамінової кислоти на основі камфори	117
<i>Анищенко А.А., Штамбург В.В., Плетенец А.В.</i> Спонтанная $\alpha \rightarrow \beta$ изомеризация 2-фурил-1-(арил)гидроксиэтанонів	118

Фізична хімія

<i>Короткая Е.А., Дермелева С.И., Глазкова Е.Н., Красноперова А.П.</i> Растворимость фторида натрия в органических растворителях	145
<i>Коротюк Л.В., Ивлева Т.Н., Хижан Е.И., Николаевский А.Н.</i> Влияние антиоксидантов на окисление этилбензола в обратной эмульсии	147
<i>Кравченко А.А.</i> Термодинамика квазиодномерных ферромагнетиков с магнитной подрешеткой типа лестница-"ожерелье"	149
<i>Мареха Б.А., Калугин О.Н.</i> Теоретическое исследование структуры ионных пар $R_4N^+X^-$ в концентрированных растворах в ацетонитриле	150
<i>Моисеев А.А., Донец С.С., Бондарев Н.В.</i> Эффекты среды и выход короната калия (18-краун-6)КСІ в водно-ацетонитрильных и водно-метанольных растворителях	152
<i>Орленко О.С., Алдошин А.М.</i> Квантово-хімічне дослідження процесу утворення біядерних структур в системі $Cu-H_2O-L$	154
<i>Панчева А.М., Козуб П.А., Гринь Г.И.</i> Изучение химизма осаждения сульфида кадмия по электрохимическим показателям растворов	155
<i>Першин А.С., Красноперова А.П., Глазкова Е.Н.</i> Равновесие жидкость-жидкость в водных двухфазных системах ПЭГ – тартрат натрия – вода	156
<i>Пономарёв А.И., Косьянов Д.Ю., Бондарев Н.В.</i> Влияние растворителей вода-диоксан, вода-ацетон и концентрации реагентов на выход комплексов (18-краун-6)NaCl и (18-краун-6)КСІ	158
<i>Поступная Е.А., Колесник Я.В., Калугин О.Н.</i> Молекулярно-динамическое моделирование растворов этиленкарбоната, диметилкарбоната и γ -бутиролактона	160
<i>Ракша Г.В., Туровський М.А.</i> Кінетика розпаду кумілгідропероксиду в присутності комплексів CuX_2 з о-фенантроліном	162
<i>Самсонова І.І., Мацюк Н.В., Ковальський Я.П., Дутка В.С.</i> Комп'ютерне моделювання окиснювальних процесів за участю аліфатичних пероксикислот	164
<i>Сердюк І.Э., Чалый А.Г., Мороз В.В., Рошаль А.Д.</i> Исследование спектральных свойств и комплексообразования ионохромофоров с гидроксикарбонильными группами	165
<i>Трифонов В.Д., Красноперова А.П., Юхно Г.Д.</i> Сорбция радионуклидов ^{90}Sr и ^{137}Cs природными и синтетическими цеолитами	167
<i>Холодова В.Ю., Ефимов П.В.</i> Предельная молярная электрическая проводимость комплексов макролигандов с катионами щелочных металлов в растворах	169

Урочисте закриття конференції: 18⁰⁰–18³⁰

НЕОРГАНІЧНА ХІМІЯ

СИНТЕЗ СКЛАДНИХ ОКСИДНИХ ПОКРИТТІВ НА СПЛАВАХ ТИТАНУ МЕТОДОМ ПЛАЗМОВО-ЕЛЕКТРОЛІТИЧНОГО ОКСИДУВАННЯ

Баніна М.В., Богоявленська О.В., Ведь М.В., Сахненко М.Д., Ярошок Т.П.
Національний технічний університет "Харківський політехнічний інститут"
samara@kpi.kharkov.ua

Метод плазово-електролітичного оксидування дозволяє формувати на металах та сплавах анодні шари, що містять як оксиди оброблюваного металу, так і поряд з останніми, оксиди та сполуки на основі компонентів електроліту. Хімічний склад покриттів, сформованих даним методом, визначають природа оброблюваного металу, параметри процесу та компоненти електроліту. Можливість варіювання хімічного складу анодних шарів на вентильних металах та сплавах розширює області їх функціонального застосування.

Анодне окиснення поверхні виробів із сплавів титану в водних розчинах широко застосовують з метою підвищення їх стійкості до корозії, механічному зносу, при декоративній обробці та ін.. Деякі корисні властивості анодних покриттів в багатьох випадках можна значно підвищити, якщо формувати їх в режимі іскрових розрядів [1].

Встановлено, що процес плазово-електролітичного оксидування має три характерні області:

I – доіскрова, де напруга на комірці зростає за лінійним законом.

II – область іскрових розрядів, визначають візуальним спостереженням появи електричних іскр на поверхні електрода, а залежність зростання напруги відхиляється від лінійної.

III – область мікродугових розрядів, яка характеризується невеликою зміненою напруги, при цьому візуально спостерігають об'єднання одиничних іскр у дуги.

Кінетика зміни товщини оксидного шару та швидкість зростання потенціалу при формуванні анодної плівки в гальваностатичному режимі у доіскровій області описується рівняннями [2]:

$$\frac{dh}{dt} = \lambda \frac{M}{nz\rho F} j \quad (1)$$

$$\frac{dU}{dt} = \lambda \frac{M}{nz\rho F} E_{\text{диф}} j \quad (2)$$

де λ – ефективність формовки, яка визначається відношенням йонного струму до повного струму, що перетікає через систему; M – молекулярна вага; ρ – густина оксиду; nz – валентність реакції; F – число Фарадея; $E_{\text{диф}}$ – зміна напруженості поля зі збільшенням товщини покриття; j – густина струму формовки. Для електролітів, що слабо розчиняють метал та його оксид, λ наближується до 100%, $E_{\text{диф}}$ та dU/dt постійні величини.

В режимі іскріння та мікродуг спостерігається монотонне зниження напруженості поля зі зростанням товщини покриття, що формується:

$$E = bh^{-p} \quad (3)$$

де $b = 1,451 \cdot 10^3$ В, $p = 0,89$.

Зменшення напруженості поля зі зростанням товщини анодної плівки [3], яка формується в умовах іскрових або мікродугових розрядів, може бути пов'язане як з особливостями механізму формування покриттів, так і з розігрівом анодної плівки і внаслідок цього зміною умов виникнення та перебігу розрядних явищ.

Дослідження проводили на зразках титану марки ВТ1-0 в гальваностатичному режимі в розбавлених електролітах на основі поліфосфатів та сполук мангану. Процес оксидування проводили при постійному охолодженні та перемішуванні.

Використання розбавлених електролітів дозволяє одержувати колоїдні системи, в яких формуються оксидні плівки заданого складу значної товщини. Можливість керування складом покриттів зумовлена особливостями колоїдних систем, в тому числі й зміною співвідношення між електрохімічними та електрофоретичними процесами в залежності від концентрації оксидоутворюючих елементів [4].

Кінетику процесу формування покриттів досліджували шляхом побудови та аналізу залежностей зростання та швидкості зміни напруги. Вони мають класичний характер та узгоджуються з літературними даними.

Одержані покриття мають сіре забарвлення з вкрапленнями чорного кольору. За допомогою рентгено-фазового аналізу встановлено, що до складу плівок входять оксиди титану та мангану.

Таким чином досліджено можливість одержання покриттів складними оксидами на сплавах титану методом плазмово-електролітичного оксидування в розбавлених електролітах на основі полі фосфатів та сполук мангану, встановлено оптимальний склад електролітів та умови проведення процесу.

[1] Черненко В. И., Снежко Л. А., Папанова И. И. Получение покрытий анодно-искровым электролизом. – Л. : Химия, 1991. – 208 с.

[2] Ордынец Л. Л., Ханина Е. Я. Физика окисных пленок. Петрозаводск : Изд-во ПГУ, 1981. – 74 с.

[3] Баковец В. В., Поляков О. В., Долговесова И. П. Плазменно-электролитическая анодная обработка металлов. – Новосибирск : Наука, 1991. – 168 с.

[4] Сахненко Н. Д., Ведь М. В., Ярошок Т. П., Богоявленская Е. В., Банина М. В. Получение смешанных оксидных покрытий на титане методом микродугового оксидирования // Вісник НТУ "ХПІ" – Харків : НТУ "ХПІ", 2008. – № 39. – С. 154 – 158.

РАСПАД ГИДРОПЕРОКСИДА ТРЕТ-БУТИЛА В ПРИСУТСТВИИ Et₄NBr

Берестнева Ю.В., Ракша Е.В., Туровский Н.А.

Донецкий национальный университет

turov@dongu.donetsk.ua

Целью данной работы стало комплексное изучение распада гидропероксида *трет*-бутила (ROOH) в присутствии бромиды тетраэтиламмония (Et₄NBr). Ранее показано, что в системе гидропероксид – галогенид тетраалкиламмония активированный распад гидропероксида протекает через стадию комплексообразования. Для подтверждения образования комплекса в исследуемой нами системе использовали кинетический подход и ¹H-ЯМР-спектроскопию.

Спектроскопические исследования комплексообразования ROOH с Et₄NBr проводили в условиях эквимольного соотношения компонентов ([ROOH]₀=[Et₄NBr]₀=0.1 моль·дм⁻³) в ацетонитрильном (D₃CCN) растворе при температуре 294 К. Наличие в системе эквимольного количества Et₄NBr вызывает сдвиг сигнала протона группы COOH в сторону слабых полей на 0,40 м.д. по сравнению с сигналом чистого гидропероксида. Такой эффект наблюдается при образовании гидропероксидами ассоциатов, и в исследуемой системе протон COOH группы принимает участие в образовании водородной связи.

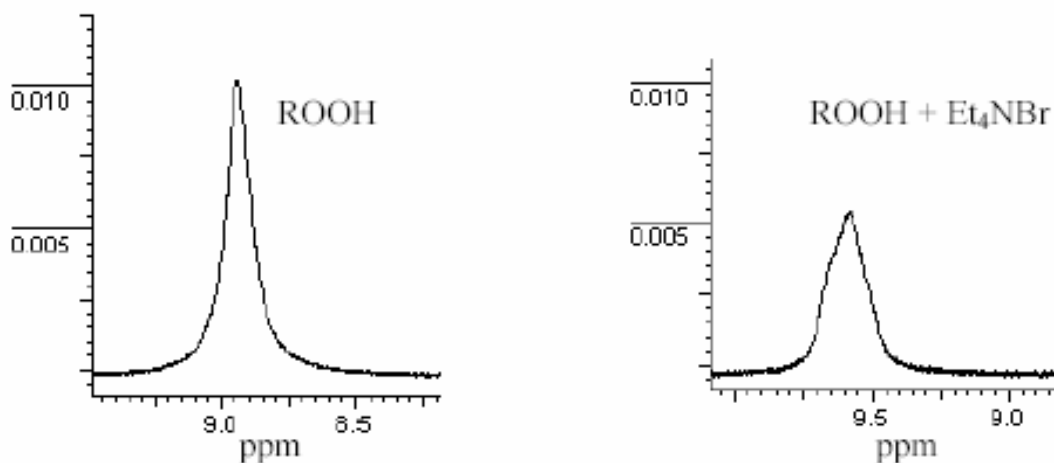


Рис. 1. Фрагмент спектров ¹H-ЯМР гидропероксида трет-бутила и его смеси с Et₄NBr. [ROOH]₀=[Et₄NBr]₀=0.1 моль·дм⁻³, 294 К, D₃CCN

Распад ROOH в ацетонитриле в присутствии Et₄NBr изучали при 403 К в условиях избытка ониевой соли ([ROOH]₀ = 5·10⁻³ моль·дм⁻³, [Et₄NBr]₀ = 2·10⁻² ÷ 1·10⁻¹ моль·дм⁻³). Наблюдаемая при данных условиях эффективная константа скорости реакции распада гидропероксида (*k_{ef}*, с⁻¹) нелинейно зависит от исходной концентрации Et₄NBr в системе, что характерно для протекания реакции через стадию образования промежуточного комплекса. Определены величины константы равновесия комплексообразования и константы скорости

реакции распада комплексного ассоциата. Показано, что концентрация бромид-ионов в системе не меняется по ходу протекания и в конце реакции.

На основе результатов проведенного молекулярного моделирования предлагается структурная модель комплекса $\text{ROOH-Et}_4\text{NBr}$, в состав которого входит гидропероксид, катион и анион соли. Гидропероксидная группа участвует в образовании водородной связи с бромид-анионом, что соответствует наблюдаемым экспериментально данным. В результате образования комплекса происходят структурные изменения реакционного фрагмента молекулы гидропероксида, что приводит к активации пероксидной связи. Таким образом, комплексообразование способствует распаду гидропероксида в более мягких условиях по сравнению с термолизом.

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ВОДНЫХ РАСТВОРАХ НА ОСНОВЕ Na_2SO_4 И ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЕЙ

Вирченко И.А., Красноперова А.П., Сытник О.Ю.

Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина

alla.p.krasnoporova@univer.kharkov.ua

Поиск новых экстракционных систем для выделения и разделения радионуклидов является одной из важнейших научных и практических задач современной радиохимии. Новые системы должны быть столь же эффективными, как традиционные, и в то же время более экологически безопасными, не содержать токсичных экстрагентов и растворителей, а отработанные растворы должны легко перерабатываться или уничтожаться.

Наиболее полно этим требованиям отвечают двухфазные водные системы на основе водорастворимых полимеров и неорганических солей, не содержащие органических растворителей, являющихся, как правило, летучими, взрывоопасными и токсичными. К таким водорастворимым полимерам относятся полиэтиленгликоли (ПЭГ), дешевые, доступные и нетоксичные полимеры, при высаливании которых из водных растворов электролитов образуется вторая жидкая фаза [1-3].

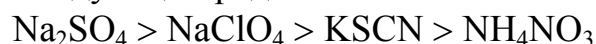
Однако из имеющихся в литературе данных нельзя сделать однозначного вывода о том, какие соли и при каких концентрациях способны к образованию гетерогенных систем с ПЭГ.

С целью выяснения условий получения гетерогенных систем исследованы фазовые равновесия в системах на основе Na_2SO_4 и водных растворов ПЭГ различных молекулярных масс.

Фазовые равновесия изучали методом титрования водного раствора ПЭГ раствором исследуемой соли до точки помутнения при 298 К в воздушном термостате.

Кроме того, исследовано влияние природы аниона на высаливающую способность солей. Обнаружено, что сульфат натрия является достаточно эффективным высаливателем.

По способности высаливать ПЭГ из водных растворов изученные соли можно расположить в следующий ряд:



Фазовые диаграммы водно-гликолиевых систем имеют традиционный для таких систем вид, где область равновесия двух фаз занимает значительную часть треугольника Гиббса-Розебома. Обнаружено, что с увеличением молярной массы гликоля область равновесия двух жидких фаз расширяется: чем выше степень полимеризации ПЭГ, тем ниже его концентрация, необходимая для получения экстракционной системы, уменьшается также минимальная концентрация соли, необходимая для получения гетерогенной системы (табл. 1).

Табл. 1 Минимальная концентрация сульфата натрия (ω , %), необходимая для получения гетерогенной системы. Содержание ПЭГ - 10 %

Гликоль	ω (Na_2SO_4), %
ПЭГ-8000	3,2
ПЭГ-6000	6,2
ПЭГ-4000	7,0
ПЭГ-1000	9,6

Исследовано влияние pH на фазовые равновесия в системах сульфат натрия – ПЭГ - вода. Можно отметить, что с ростом pH область гетерогенности расширяется. Увеличение области гетерогенности при подщелачивании может быть связано с общим ростом концентрации электролита в системе и дополнительным высаливающим действием гидроксид-аниона.

Уменьшение pH среды способствует сужению области гетерогенности, что может быть обусловлено протонированием сульфат-иона и образованием гидросульфат-аниона, который является менее эффективным высаливателем, чем сульфат.

[1] Зварова Т.И., Шкинев В.М., Спиваков Б.Я., Золотов Ю.А. Жидкостная экстракция в системах водный раствор соли – водный раствор полиэтиленгликоля // ДАН СССР. – 1983. – Т. 273, № 1. – С.107-110.

[2] Нифантьев Т.И., Матоушова В., Адамцова З., Шкинев В.М. Двухфазные водные системы на основе полиэтиленгликоля и неорганических солей // Высокомолекул. соед. – 1989. – Т. (А), № 9. – С.2131-2135.

[3] Молочникова Н.П., Шкинев В.М., Мясоедов Б.Ф. Двухфазные водные системы на основе водорастворимых полимеров для выделения и разделения актиноидов в различных средах // Радиохимия. – 1995. – Т. 37, №5. С. 385-397.

ФІЗИКО-ХІМІЧНІ АСПЕКТИ ОТРИМАННЯ НИЗЬКОТЕМПЕРАТУРНОГО ГОПОДАРЧОГО ФАРФОРУ

Дайнеко К.Б., Федоренко О.Ю., Чиркіна М.А.

Національний технічний університет "Харківський політехнічний інститут"
fedorenko_e@ukr.net

Одним з шляхів підвищення конкурентноздатності фарфору господарчо-побутового призначення вітчизняного виробництва є зменшення його собівартості за рахунок скорочення технологічних енерговитрат при зберіганні високого рівня якості продукції. Як відомо, зменшення температури випалу виробів лише на 100 °С дозволяє заощаджувати до 15 % газового палива, що в сучасних умовах вітчизняного виробництва, які мають всі ознаки енергетичної кризи, є суттєвим фактором економії.

Визначення умов, за яких забезпечується формування фазового складу та структури низькотемпературного фарфору з температурою випалу 1150–1200 °С (замість 1300–1350 °С для традиційної фарфорової технології) викликає необхідність дослідження фізико-хімічних особливостей будови багатокомпонентних систем, оскільки процеси формування реальних матеріалів відбуваються при наявності великої кількості компонентів. Прогнозування протікання реакцій фазоутворення можливо з використанням методів фізичної хімії силікатів. Для цього найбільш ефективним є використання діаграм стану систем фазоутворюючих оксидів, дослідження їх субсолідусного та підліквідусного стану, а також термодинамічний аналіз реакцій утворення основних фаз.

Основою для створення фарфорових виробів різного функціонального призначення є чотирикомпонентна система $K_2O-Na_2O-Al_2O_3-SiO_2$, яка поєднує ключові породоутворюючі оксиди глинистої та кварц-польовошпатової сировини, що традиційно використовується в технології фарфору, а також оксиди, що утворюють основні фази фарфорового черепку: муліт, кварц, польовошпатну склофазу. Дослідженнями субсолідусного стану цієї системи було встановлено наявність 68 елементарних тетраєдрів, а також визначено їх геометро-топологічні характеристики (елементарний об'єм, ступінь асиметрії, будову топологічного графу, а також температури евтектик), що дозволило обрати найбільш перспективні області багатокомпонентної системи для отримання матеріалів із заданим складом кристалічної фази.

Для створення низькотемпературного фарфору першочерговою задачею є визначення закономірностей утворення рідкої фази, кількість та якісний склад якої обумовлює властивості, притаманні порцеляновим виробам (напівпросвічуваність матеріалу в тонкому шарі за відсутності ознак високотемпературної деформації). Оскільки моделювання поверхні ліквідусу багатокомпонентних систем є задачею, вирішення якої унеможлиблюється відсутністю методів візуалізації будови таких складних об'єктів, з метою визначення умов утворення рідкої фази вивчали поведінку моделей склокерамічних композицій на основі фізико-хімічних розрахунків в окремих

підсистемах чотирикомпонентної системи $K_2O-Na_2O-Al_2O_3-SiO_2$. Проведеними дослідженнями композицій, що містили різні види кварц-польовошпатової сировини, встановлено вид та кількість плавнів, необхідні для забезпечення рідкофазового спікання матеріалу в умовах інтенсифікованої термообробки та формування структури матеріалу, що обумовлює особливі властивості фарфорових виробів.

В результаті подальших лабораторних досліджень були синтезовані фарфороподібні матеріали в умовах прискореного низькотемпературного випалу (витримка при максимальній температурі випалу $1150\text{ }^{\circ}\text{C}$ 1 година; загальна тривалість термообробки 6 годин). Отримані зразки низькотемпературного фарфору характеризуються водопоглинанням $W \leq 1\%$, високою білизною, напівпросвічуваністю та термостійкістю.

ФАЗОУТВОРЕННЯ В РОЗЧИНАХ $Ba(NO_3)_2 - Na_2WO_4 - HNO_3 - H_2O$

Слякіна В.О., Радіо С.В., Розанцев Г.М.

Донецький національний університет

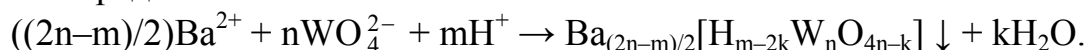
rozantsev@dongu.donetsk.ua

Вивчення стану іонів W(VI) у водному розчині є актуальним питанням сучасної неорганічної хімії. Це пов'язано з тим, що ізополівольфрамат (ІПВ) знайшли своє практичне використання в органічному та промисловому каталізі, радіоелектроніці та медицині. В літературі є дані, що характеризують рівноважні процеси в системі $WO_4^{2-}-H^+-H_2O$, тоді як інформація про цілеспрямований синтез солей із ізополівольфрамат-аніонами (ІПВА) є обмеженою та суперечливою.

Тому метою даної роботи було вивчення перетворень у розчинах $Na_2WO_4 - HNO_3 - H_2O$ з подальшим використанням цих перетворень для розробки умов синтезу ізополісполук Вольфраму (VI) із катіонами Барію. Мета досягалась математичним моделюванням рівноваг за даними рН-потенціометричного дослідження методом Ньютона (quasi-Newton; програма CLINP 2.1); побудовою діаграм розподілу ІПВА в залежності від часу та кислотності; синтезом сполук Барію з ІПВА із розчинів різної кислотності Z та ідентифікацією виділених солей за даними хімічного аналізу, ІЧ-спектроскопії (FTIR Spectrum BXII), диференційно-термічного (Q 1500) та рентгенофазного (DRON-3) аналізів.

Математичним моделюванням за даними рН-потенціометричних досліджень показано, що з часом аніон $HW_7O_{24}^{5-}$ практично зникає із розчину, тоді як частка паравольфраматів $H_xW_{12}O_{40}(OH)_2^{(10-x)-}$ суттєво збільшується, що приводить до зростання рН по мірі витримування розчинів та може вплинути на склад продуктів, осадження яких можливе із розчинів $Ba(NO_3)_2 - Na_2WO_4 - HNO_3 - H_2O$.

Для синтезу барію ізополівольфраматів надлишок барію нітрату ($v(Ba^{2+}) : v(H_{m-2k}W_nO_{4n-k}^{(2n-m)-}) = 1,5 : 1$) додавали до розчинів натрію вольфрамату ($C_W = 0,1$ моль/л), підкислених до $Z = v(H^+)/v(WO_4^{2-}) = 0,00-3,00$. Саме цей інтервал значень Z відповідає утворенню гексавольфрамат- $[W_6O_{20}(OH)_2]^{6-}$ ($Z = 1,00$), паравольфрамат- $[W_{12}O_{40}(OH)_2]^{10-}$ ($Z = 1,17$), гідрогептавольфрамат- $[HW_7O_{24}]^{5-}$ ($Z = 1,29$), метавольфрамат- $[W_{12}O_{38}(OH)_2]^{6-}$ ($Z = 1,50$), $H_xW_{12}O_{38}(OH)_2^{(6-x)-}$ ($Z > 1,50$) або декавольфрамат-аніонів $[W_{10}O_{32}]^{4-}$ ($Z = 1,60$), що можна представити загальною схемою:



При цьому осади отримували за двох умов: по-перше з "нерівноважного розчину" – до підкисленого розчину натрію вольфрамату одразу додавали розчин барію нітрату; по-друге з "рівноважного розчину" – підкислений розчин натрію вольфрамату залишали на 2 місяці для досягнення стану близького до рівноважного між ізополіаніонами, та після цього додавали розчин барію нітрату.

На основі хімічного аналізу визначено бруutto-склад отриманих осадів. Застосування ІЧ-спектроскопії дозволило визначити тип аніону в солях. Методом ДТА охарактеризовано природу води в синтезованих барію ізополівольфраматах. Методом РФА ідентифіковано продукти термолізу парата гідрогептавольфраматів, якими є фази барію ортовольфрамату BaWO_4 та вольфраму (VI) оксиду WO_3 .

Результати синтезу та аналізу барію ізополівольфраматів представлені у таблиці 1.

Табл. 1. Залежність осаджуваної твердої фази від кислотності для "рівноважного" і "нерівноважного" розчинів

Z	"Рівноважний" розчин	"Нерівноважний" розчин
0,00	Ортовольфрамат BaWO_4	
1,00	Суміш BaWO_4 та $\text{Ba}_5\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	
1,17	Паравольфрамат Б $\text{Ba}_5\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	
1,29	Паравольфрамат Б $\text{Ba}_5\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	Гідрогептавольфрамат $\text{Ba}_5(\text{HW}_7\text{O}_{24}) \cdot 28\text{H}_2\text{O}$
1,50	—————	
1,60	Метавольфрамат $\text{Ba}_{3-x}\text{H}_{2x}\text{W}_{12}\text{O}_{38}(\text{OH})_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$	Метавольфрамат $\text{Ba}_{3-x}\text{H}_{2x}\text{W}_{12}\text{O}_{38}(\text{OH})_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$
2,00-3,00	$\text{WO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	

МОДЕЛИРОВАНИЕ РАВНОВЕСИЙ В РАСТВОРАХ $\text{Co}^{2+} - \text{WO}_4^{2-} - \text{H}^+ - \text{H}_2\text{O}$ ($Z = 1.00$) И СИНТЕЗ ИЗОПОЛИВОЛЬФРАМАТОВ КОБАЛЬТА

Загальська Е.Ю., Радио С.В., Розанцев Г.М.

Донецкий национальный университет

radiosv@rambler.ru

Методом рН-потенциометрического титрования при 298 ± 0.1 К исследованы процессы, протекающие в растворах $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ ($C_{\text{Co}} = 0.00167$ моль/л) – Na_2WO_4 ($C_{\text{W}} = 0.01$ моль/л) – HNO_3 ($Z = 1.00$) – H_2O в области кислотности $Z = \nu(\text{H}^+)/\nu(\text{WO}_4^{2-}) = 0.5-2.5$ при ионной силе $\mu(\text{NaCl}) = 0.10$ моль/л.

Для построения математической модели равновесных химических процессов в растворах $\text{Co}^{2+} - \text{WO}_4^{2-} - \text{H}^+$ ($Z = 1.00$) – H_2O в области кислотности $Z = 0.5-2.5$ последовательным поиском адекватной модели в форме закона действия масс и уравнений материального баланса использован метод Ньютона (quasi-Newton), реализованный в программе CLINP 2.1. Для математического воспроизведения экспериментальных данных формировали модель из наиболее вероятных реакций образования изополи- и гетерополианионов на основе теоретических данных, что является эффективным способом ускорения сходимости результатов расчета и эксперимента. В рамках исследования в набор задаваемых уравнений включали реакции образования как широко известных изополивольфрамат-анионов $[\text{W}_6\text{O}_{20}(\text{OH})_2]^{6-}$, $[\text{HW}_7\text{O}_{24}]^{5-}$, $\text{H}_x[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]^{(10-x)-}$, $[\text{W}_{12}\text{O}_{38}(\text{OH})_2]^{6-}$, так и реакции образования гетерополивольфраматкобальтат (+2)-анионов со структурой Андерсона $\text{H}_x[\text{Co}(\text{OH})_6\text{W}_6\text{O}_{18}]^{(4-x)-}$ и Кеггина $[\text{CoW}_{12}\text{O}_{40}]^{6-}$.

Для установления состава осадков, выделенных из растворов $\text{Co}^{2+} - \text{WO}_4^{2-} - \text{H}^+ - \text{H}_2\text{O}$, проводили химический анализ на содержание основных компонентов: вольфрама – гравиметрическое определение в виде WO_3 , кобальта – комплексометрическое титрование, натрия – атомно-абсорбционная спектроскопия, воды – изотермическое прокаливание. Структурную принадлежность анионов в солях устанавливали с помощью FTIR-спектроскопического анализа ("Spectrum VХII"). Идентификацию продуктов термолитиза проводили рентгенофазовым анализом (ДРОН-3).

При $Z = 0.00$ из 0.1 М раствора ортовольфрамата натрия был выделен ортовольфрамат кобальта $\text{CoWO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, который представлял собой аморфную фазу фиолетовой окраски. При незначительном введении нитрата кобальта к подкисленному до $Z = 0.50$ раствору вольфрамата натрия ($C_{\text{W}} = 0.1$ моль/л) со временем образуются белые кристаллы паравольфрамата натрия $\text{Na}_{10}[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2] \cdot 21\text{H}_2\text{O}$. При увеличении содержания нитрата кобальта осаждается смесь $\text{CoWO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_{10}[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2] \cdot 32\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Co}_5[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2] \cdot 34\text{H}_2\text{O}$.

Из 0.1 М раствора вольфрамата натрия при $Z = 0.75$ в розовом осадке, отделенном от маточного раствора сразу после введения $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ содержится

смесь $\text{CoWO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}_5[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2] \cdot 34\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_{10}[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2] \cdot 32\text{H}_2\text{O}$. Если же увеличить количество внесенного $\text{Co}(+2)$ и оставит осадок под маточным раствором, то в розовом осадке присутствуют только орто- и паравольфрамат кобальта $\text{CoWO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Co}_5[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2] \cdot 34\text{H}_2\text{O}$.

При $Z = 1.00$ из 0.1 М растворов происходит осаждение розовых осадков, представляющих смеси ортовольфрамата кобальта и паравольфраматов кобальта и натрия $\text{CoWO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}_5[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2] \cdot 34\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_{10}[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2] \cdot 21\text{H}_2\text{O}$. Если 0.1 М раствор выдержать подкисленным 2 месяца и прибавить $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, то в составе розового осадка присутствуют только орто- и паравольфрамат кобальта $\text{CoWO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Co}_5[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2] \cdot 34\text{H}_2\text{O}$. Из 0.01 М раствора происходит кристаллизация только паравольфрамата $\text{Co}_5[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2] \cdot 34\text{H}_2\text{O}$.

При $Z = 1.17$ из 0.1 М раствора происходит образование оранжевого кристаллического осадка, который можно отнести к смеси среднего и кислого паравольфраматов кобальта $\text{Co}_5[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2] \cdot 37\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Co}_4\text{H}_2[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2] \cdot 34\text{H}_2\text{O}$. Из 0,01 М раствора при $Z = 1.17$ выделены только кристаллы паравольфрамата кобальта $\text{Co}_5[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2] \cdot 37\text{H}_2\text{O}$.

При $Z = 1.29$ из 0.1 М раствора происходит образование красного кристаллического осадка, который по результатам химического и ИК-спектроскопического анализа можно отнести к кислому паравольфрамату кобальта $\text{Co}_4\text{H}_2[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2] \cdot 34\text{H}_2\text{O}$.

Из растворов с кислотностью $Z > 1.35$ добавление нитрата кобальта не приводит к образованию осадков. В случае добавления ацетона (до 50 % по объему) в таких системах наблюдается образование вязкой "стеклообразной" красной массы, устойчивой в маточном растворе. На воздухе выделенное вещество оказывается гигроскопичным, что затрудняет проведение химического анализа и установление его точной формулы.

Таким образом, результаты синтеза изополивольфраматов кобальта (+2) можно представить в виде таблицы 1.

Табл. 1. Зависимость осаждаемой твердой фазы от кислотности растворов.

Кислотность Z	0.1 моль/л	0.01 моль/л
0.00	$\text{CoWO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	
0.50	$\text{CoWO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_{10}[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2] \cdot 32\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Co}_5[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2] \cdot 34\text{H}_2\text{O}$	
0.75	$\text{CoWO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}_5[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2] \cdot 34\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_{10}[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2] \cdot 32\text{H}_2\text{O}$	
1.00	$\text{CoWO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Co}_5[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2] \cdot 34\text{H}_2\text{O}$	$\text{Co}_5[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2] \cdot 34\text{H}_2\text{O}$
1.17	$\text{Co}_5[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2] \cdot 37\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Co}_4\text{H}_2[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2] \cdot 34\text{H}_2\text{O}$	$\text{Co}_5[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2] \cdot 37\text{H}_2\text{O}$
1.29	$\text{Co}_4\text{H}_2[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2] \cdot 34\text{H}_2\text{O}$	

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ НАНОТРУБОК РАЗЛИНОЙ ДЛИНЫ И ТОПОЛОГИИ С ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКИМ ПОЛЕМ

Захаров А.Б.

Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина
anton_orange_man@mail.ru

Для развития современной техники необходимы методы прогнозирования и создания материалов с заданными электрическими свойствами. При этом в особой мере внимание уделяется наноструктурам. В данной работе делается попытка описания электрических свойств углеродных нанотрубок (их взаимодействия со статическим электрическим полем) в зависимости от длины трубки и ее топологии.

Взаимодействие π -электронной системы нанотрубки с статическим электрическим полем световой волны описывается известным разложением:

$$E(\vec{F}) = E(0) - \mu_i \cdot F_i - \frac{1}{2} \alpha_{ij} \cdot F_i F_j - \frac{1}{3!} \beta_{ijk} \cdot F_i F_j F_k - \frac{1}{4!} \gamma_{ijkl} \cdot F_i F_j F_k F_l - \dots, (1)$$

где μ_i – дипольный момент в отсутствии поля, α_{ij} – поляризуемость, β_{ijk} и γ_{ijkl} – первая и вторая гиперполяризуемости. Декартовы компоненты вектора $\vec{F} \equiv (F_i, F_j, F_k)$ характеризуют напряженность электрического поля вдоль соответствующей оси. Нахождение искомым молекулярных восприимчивостей ($\mu_i, \alpha_{ij}, \beta_{ijk}, \gamma_{ijkl}$) может быть достигнуто несколькими способами. В настоящей работе (гипер)поляризуемости вычислялись путем непосредственного дифференцирования выражения (1), при этом значения энергий вычислялись в рамках соответствующей квантовохимической модели (Хюккель или ППП). Обнаружено существенное отличие поперечных удельных (гипер)поляризуемостей (на атом углерода, при $N \rightarrow \infty$) для нанотрубок с различной топологией. Обнаружено также значительное (на несколько порядков) завышение поперечных вторых гиперполяризуемостей в методе Хюккеля в сравнении с методом Хартри-Фока (см. табл. 1, все величины в атомной системе единиц).

Табл. 1. Удельные поперечные (гипер)поляризуемости нанотрубок (а.е.)

	Хюккель		Хартри-Фок	
	α_{xx}	$\gamma_{xxxx} \cdot 10^3$	α_{xx}	$\gamma_{xxxx} \cdot 10^3$
(5,5)	20.44	158	4.90	2
(6,3)	19.26	157	4.72	2
(8,4)	31.46	514	6.55	4
(8,8)	33.51	1690	6.97	8
(12,3)	35.60	1013	7.14	9

Исходя из полученных данных, можно прийти к выводу, что метод Хюккеля не дает количественную оценку указанным выше характеристикам.

Любопытно, однако, что величины запрещенной зоны, полученные в методе Хюккеля и Хартри-Фока коррелируют.

Для описания эффектов проводимости электронных возмущений в нанотрубках предложен индекс, основанный на атом-атомных поляризуемостях Коулсона-Лонге-Хиггинса:

$$\bar{R} = \frac{\sum_{\mu < \nu} \pi_{\mu\nu}^2 R_{\mu\nu}}{\sum_{\mu < \nu} \pi_{\mu\nu}^2},$$

где $\pi_{\mu\nu}$ – атом-атомные поляризуемости, а $R_{\mu\nu}$ – расстояние между соответствующими центрами. Показано, что \bar{R} существенно зависит от топологии, длины трубы и наличия внешнего электрического поля.

Также установлено, что величины поляризуемостей полученные методом Хюккеля и Хартри-Фока хорошо коррелируют между собой, тогда как вторые гиперполяризуемости практически не коррелируют.

β -SiC та НАНОВОЛОКНА SiC ЯК НОСІЇ Cu-Co-Fe ОКСИДНОЇ СИСТЕМИ, АКТИВНОЇ В РЕАКЦІЇ ОКИСНЕННЯ CO

Ищенко О.В., Силенко П.М., Захарова Т.М., Яцимирський А.В.
Київський національний університет імені Тараса Шевченка
isch@voliacable.com

Монооксид вуглецю є отруйним газом і тому його нейтралізація є важливою екологічною проблемою. Каталітичне окиснення CO є однією з модельних реакцій в гетерогенному каталізі, а також є основним процесом при очищенні технологічних газів від монооксиду вуглецю, що і активізує пошук високоактивних каталізаторів низькотемпературного окиснення CO.

В якості носія для каталізаторів було обрано карбід кремнію, виходячи з того, що він є тугоплавким (плавиться з розкладом при 2830°C), має виключно високу мікротвердість (33400 Мн/м²), є стійким до окиснення до температур 900–1000°C та інертним в багатьох агресивних середовищах. Нановолокна карбиду кремнію виготовлено в Інституті проблем матеріалознавства методом газофазного хімічного осадження шляхом термічного розкладу метилтрихлорсилану при температурі 1300°C із застосуванням залізного каталізатору. В якості активної фази використовувався синтезований в лабораторії хімічного факультету Київського національного університету Cu-Co-Fe оксидний каталізатор складу (мас.%): Cu-90,25; Co-4,75; Fe-5,00 (фазовий склад: 85% Cu₂(OH)₃NO₃ і 15% CuO, в цих фазах іони Cu частково заміщені на Co та Fe), що є високоактивним каталізатором реакції окиснення CO.

Досліджено особливості формування оксидних каталізаторів на порошкоподібному карбиду кремнію (β -SiC), необроблених нановолокнах SiC (I серія), на протравлених фтороводневою кислотою (II серія) та протравлених сумішшю кислот (HF + HNO₃) протягом визначеного часу (III серія).

На поверхні β -SiC та нановолокон утворюється фаза CuO (для зразків, що не оброблялися кислотами), в якій іони Cu частково заміщені на Co та Fe. Це призводить до того, що CO, адсорбуючись на поверхні даних каталізаторів утворює більш міцно зв'язані комплекси, які десорбуються при більш високих температурах, що і призводить до пониження каталітичної активності. Для зразків II та III серії, було зафіксовано утворення фази Cu₂(OH)₃NO₃, в якій іони Cu частково заміщені на Co та Fe. Дані зразки показали більшу каталітичну активність в реакції окиснення CO ніж каталізатори, носій яких не був модифікований.

Таким чином, обробка сумішшю кислот нановолокон карбиду кремнію призводить до утворення фази Cu₂(OH)₃NO₃, в якій іони Cu частково заміщені на Co та Fe, присутність якої підвищує каталітичну активність в реакції окиснення CO.

ВЗАЄМОДІЯ ТЕТРАФТОРИДУ ЦИРКОНІЮ З НЕСТЕХІОМЕТРИЧНИМИ ФТОРИДАМИ ЛАНТАНОЇДІВ (САМАРІЮ, ЄВРОПІЮ, ТУЛІЮ ТА ІТЕРБІЮ)

Іваненко О.П., Компаніченко Н.М., Омельчук А.О., Рудковська Л.М.

Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України

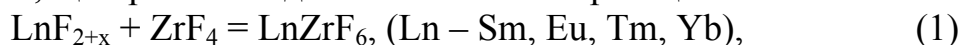
ivanenko@ionc.kiev.ua

Завдяки унікальним фізико-хімічним властивостям: широкий діапазон прозорості та низький рівень оптичних втрат фторцирконатне скло є перспективним матеріалом для оптики та лазерних систем. Привертають до себе увагу системи за участю BaF_2 і ZrF_4 . Це пов'язано з тим, що на основі даних сполук створені перспективні нові оптичні матеріали. Згідно з літературними даними фториди рідкісноземельних елементів нижчих ступенів окислення, таких як, самарій, європій, та ітербій, за своїми рентгенографічними характеристиками подібні до фторидів лужноземельних елементів. Даних про дослідження систем $\text{RF}_2\text{-ZrF}_4$ (де, R – Sm, Eu, Tm, Yb) нами не знайдено. Є відомості про синтез сполук складу $\text{M}^{\text{II}}\text{ZrF}_6$, де M^{II} – Ni, Fe, Co, Mg, Ca, Mn, Zn, які кристалізуються в кубічній сингонії.

В даному повідомленні приведені результати досліджень взаємодії між тетрафторидом цирконію та фторидами лантаноїдів (самарій, європій, тулій, ітербій) нижчих ступенів окиснення в температурному інтервалі 700-900°C. Дослідження виконані методами хімічного і рентгенофазового аналізу, УФ- та ІЧ-спектроскопії.

Фториди рідкісноземельних елементів нижчих ступенів окислення LnF_{2+x} (де, Ln – Sm, Eu, Tm, Yb) синтезували з трифторидів шляхом відновлення їх відповідними металами при 700-950°C у вакуумі. Фторид європію відновлювали при 1000°C елементарним кремнієм.

Встановлено, що при взаємодії компонентів по реакції

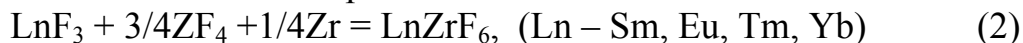


утворюються фторцирконати РЗЕ нижчих ступенів окиснення. Рентгенофазові дослідження показали, що дані сполуки кристалізуються в наступних сингоніях: самарій, європій та ітербій – кубічній (параметри кристалічних ґраток: $a = 16,7170 \text{ \AA}$, $a = 16,7364 \text{ \AA}$, $a = 16,7104 \text{ \AA}$ відповідно), тулій – гексагональний ($a = 14,2680 \text{ \AA}$, $c = 9,7004 \text{ \AA}$). Параметри кристалічних ґраток уточнювали за даними про надструктури відповідних рідкісноземельних елементів [1, 2]. Виявлено, що параметри ґраток одержаних сполук залежать від температури синтезу і часу витримання. Крім того, вони зменшуються від $a = 16,7364 \text{ \AA}$ (європій) до $16,7104 \text{ \AA}$ – (ітербій) \AA при однакових умовах синтезу, що пояснюється лантаноїдним стисненням. З цього ряду випадає самарій, для сполуки якого параметр ґратки $a = 16,7170 \text{ \AA}$.

Рентгенофазові дослідження показали, що синтезовані сполуки кристалізуються на основі кубічної (сβ) $\text{Yb}_{27}\text{F}_{64}$ і гексагональної $\text{Tm}_{13}\text{F}_{32-8}$ надструктур. Сполуки тулію кристалізуються в надструктурі, які ізотипні з сполукою $\text{Yb}_{13}\text{F}_{32-8}$ і ізоструктурні $\text{Na}_7\text{Zr}_6\text{F}_{31}$. Кубічну надструктуру (сβ) ітербію

можна розглядати, як мікродвоєння між структурами $\text{Yb}_{14}\text{F}_{33}$ ($\text{rh}\alpha$) та $\text{Yb}_{13}\text{F}_{32-8}$ ($\text{rh}\beta$). Подібні сполуки LnZrF_{6+x} (де Ln – Sm, Eu) ізотипні до $\text{Yb}_{27}\text{F}_{64}$.

При синтезі компонентів по реакції



помічено, що у випадку з тулієм та ітербієм реакція йде з утворенням продуктів аналогічних отриманий по реакції (1). При відновленні трифториду європію металічним цирконієм за реакцією (2), отримано текстуровану фазу, основні рефлекси якої на РФА співпадають з синтезованою сполукою по реакції (1). При відновленні сполук самарію за реакцією (2) утворюється фторцирконат тривалентного самарію, з незначними домішками інших фаз.

Отримані сполуки було досліджено методом інфрачервоної спектроскопії. В спектрах всіх досліджених зразків спостерігаються п'ять областей: $250\text{--}290\text{ см}^{-1}$, $300\text{--}400\text{ см}^{-1}$, $420\text{--}520\text{ см}^{-1}$, $570\text{--}620\text{ см}^{-1}$, $750\text{--}790\text{ см}^{-1}$. Смуги поглинання в області $250\text{--}290\text{ см}^{-1}$ можна віднести до асиметричних деформаційних коливань зв'язку Ln-F та до деформаційних коливань фторцирконатних угруповань. В області $300\text{--}400\text{ см}^{-1}$ спостерігаються валентні асиметричні коливання зв'язку Ln-F. Смуги поглинання в областях $420\text{--}520$ і $570\text{--}620\text{ см}^{-1}$ відносяться до валентних коливань місткових та немісткових зв'язків Zr-F, що дозволяє зробити припущення про наявність в структурі сполук фторцирконатних поліедрів. Смуги поглинання в області $750\text{--}790\text{ см}^{-1}$ можна описати сумою двох фундаментальних частот ($\nu_1 \approx 270\text{--}290\text{ см}^{-1}$ та $\nu_3 \approx 500\text{ см}^{-1}$ [3]) комплексного аніону ZrF_6^{2-} . Поглинання в області $880\text{--}900\text{ см}^{-1}$ відносяться до коливань зв'язку F-H-F [4].

Слід зазначити, що спектри сполук LnZrF_{6+x} подібні із спектром отриманого при тих же умовах CaZrF_6 .

Отримані результати дозволяють зробити висновки, що синтезовані сполуки складу LnZrF_{6+x} побудовані з фторцирконатних каркасів, які складаються з поліедрів ZrF_n , об'єднаних між собою містковими зв'язками [5].

Методами електронної спектроскопії дифузного відбиття досліджено фторцирконат ітербію(II). Смуги в області $200\text{--}400\text{ нм}$ з максимумами при 220 , 275 і 350 нм підтверджують наявність в сполуці Yb(II), а максимум при 980 нм – присутність незначної кількості Yb(III).

[1] Greis O. // Z. anorg. allg. Chem. B.430, S. 175 -198(1977).

[2] Greis O. und Petzel T. // Z. Anorg. Allg. Chem. 1977. B.434. S.89.

[3] Накамото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. М.: Мир, 1991.–536 с.

[4] Т.Ф. Антохина, Л.Н. Игнатъева, Н.Н. Савченко, Т.А. Кайдалова.// ЖНХ, 2003, т. 48, №12, с. 2029-2033.

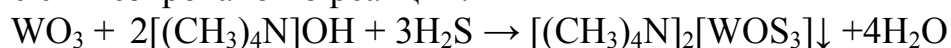
[5] Игнатъева Л.Н., Стремоусова Е.А. и др.// Физика и химия стекла, 1994, т. 20, №2, с. 216-220.

ПРОВОДЯЩИЕ КАТИОН-РАДИКАЛЬНЫЕ СОЛИ ФУЛЬВАЛЕНОВ С ТРИТИООКСОВОЛЬФРАМАТ- АНИОНОМ

Казанович В.В., Кравченко А.В.

Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина
Vlad999-86@mail.ru

Синтез и всесторонние исследования низкоразмерных молекулярных проводящих кристаллов вызывают неослабевающий интерес, что связано с комплексом их уникальных свойств. Перспективными донорами для синтеза катион-радикальных солей (КРС) являются фульвалены, которые образуют разнообразные типы слоистых структур. Характер анионов в значительной степени определяет структуру и свойства КРС. Оптимальными считаются анионные комплексы металлов. В качестве аниона выбран тритиооксовольфрамат, обладающий рядом интересных особенностей. Соединение синтезировано по реакции:



КРС были получены анодным окислением в ходе электролиза в гальваностатическом режиме на платиновых электродах. Для получения качественных монокристаллов оптимизированы все параметры процесса. Длительность одного синтеза составляет 4-7 недель при значении силы постоянного тока от $2 \cdot 10^{-7}$ А до $5 \cdot 10^{-7}$ - $2 \cdot 10^{-6}$ А. Использованы системы состава: фульвален ($2 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³)- $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_2\text{WOS}_3$ (10^{-2} моль/дм³) в растворителе дихлорметане или диметилформаиде. Получены кристаллы КРС $(\text{ET})_2\text{WOS}_3$, $(\text{TTF})_2\text{WOS}_3$ и $(\text{TMTTF})_2\text{WOS}_3$; где ET – бис-этилендитиол-тетратиофульвален, TTF - тетратиофульвален, TMTTF – тетраметил-тетратиофульвален.

Измерения электропроводности полученных КРС проведены по четырехконтактной схеме в широком температурном интервале. При комнатной температуре удельная электропроводность (σ_{RT}) кристаллов КРС равна: $(\text{ET})_2\text{WOS}_3 - \sigma_{\text{RT}} = 0,76 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ (1); $(\text{TTF})_2\text{WOS}_3 - \sigma_{\text{RT}} = 0,28 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ (2); $(\text{TMTTF})_2\text{WOS}_3 - \sigma_{\text{RT}} = 2,1 \cdot 10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ (3). Температурная зависимость сопротивления КРС (1) показана на рис. 1.

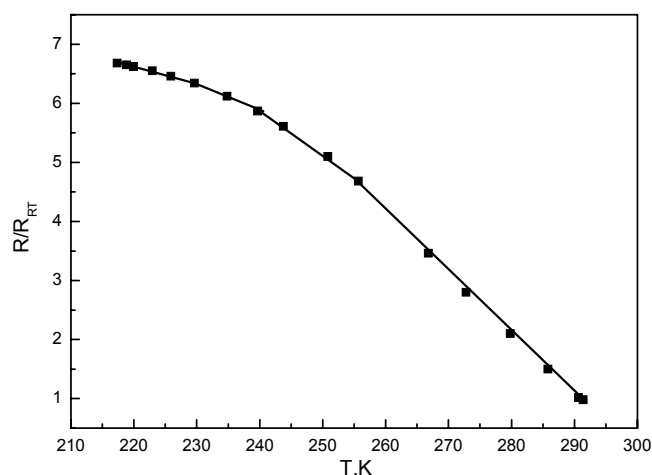


Рис. 1. Температурная зависимость сопротивления соли $(\text{ET})_2\text{WOS}_3$.

Эта КРС является полупроводником с шириной запрещенной зоны ≈ 0.05 эВ.

Температурная зависимость сопротивления КРС (2), которая является узкозонным полупроводником, показана на рис. 2. Эта зависимость лучше всего описывается моделью прыжков переменной длины свидетельствует о квазиоднородном характере проводимости:

$$\ln(R/R_{RT}) = -22,9414 + 390,85/(T)^{1/2}$$

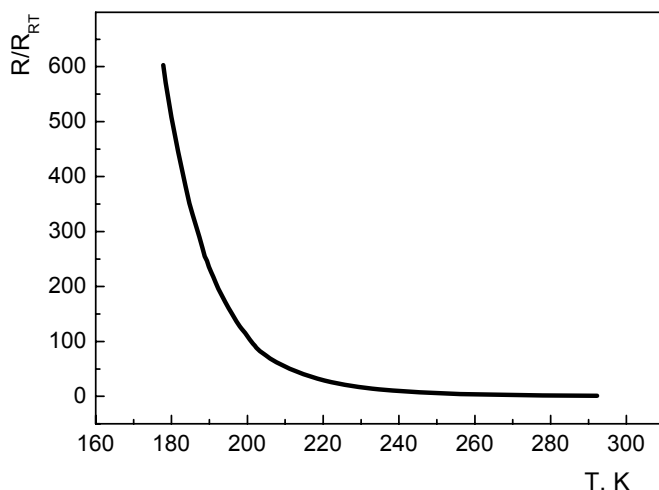


Рис. 2. Температурная зависимость сопротивления соли $(TTF)_2WO_3S$.

Температурная зависимость сопротивления КРС 3, которая имеет ширину запрещенной зоны 0,9 эВ, приведена на рис. 3. и описывается простой двухуровневой моделью:

$$\ln(R/R_{RT}) = -9.9691 + 2928/T$$

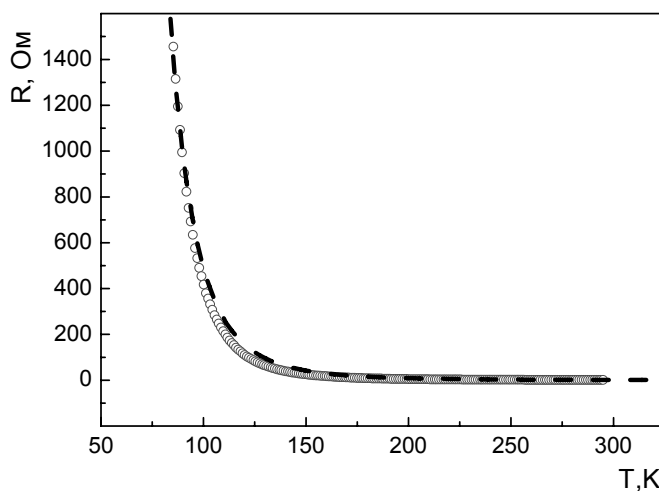


Рис. 3. Температурная зависимость сопротивления соли $(TMTTF)_2WO_3S$.

ПРОВОДЯЩИЕ КОМПЛЕКСЫ ФУЛЬВАЛЕНОВ С АНИОНАМИ НА ОСНОВЕ КАРБОРАНОВ ЖЕЛЕЗА

Каминская Л.В., Кравченко А.В.

Харьковский Национальный университет имени В.Н. Каразина

KaminskayaL@inbox.ru

Синтез и всесторонние исследования низкоразмерных молекулярных кристаллов вызывают неослабевающий интерес, который связан с целым комплексом уникальных свойств этих объектов. Особо перспективны проводящие соединения на основе ион-радикальных солей (ИРС). Проводящие ИРС на основе фульваленов – это слоистые структуры, которые содержат в своем составе стопки катионов-радикалов и анионные компоненты. Характер анионов в значительной мере определяет структуру и свойства ИРС. Металлокарборановые комплексные анионы обладают особыми характеристиками и могут образовывать ряд слоистых структур с катион-радикалами фульваленов.

Для получения монокристаллов проводящих ИРС использован электросинтез в гальваностатическом режиме на гладких платиновых электродах в двухэлектродной ячейке с пористой стеклянной диафрагмой. С целью улучшения качества кристаллов в ходе процесса варьировали электрофизические параметры, растворитель и соотношение концентраций компонентов. Оптимальный состав систем для получения монокристаллов ИРС: $[(\text{CH}_3)_3\text{NH}][\text{Fe}(1,2\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})_2]$ ($8 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³) – фульвален ($2 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³) – в 1,1,2-трихлорэтаноле. В течение 3-5 недель на аноде образуются игольчатые кристаллы ИРС. Ежедневно силу тока дискретно увеличивали на $5 \cdot 10^{-8}$ – $1 \cdot 10^{-7}$ А от $1 \cdot 10^{-7}$ до $1 \cdot 10^{-6}$ А. Анодным окислением ТМТСеФ (тетраметилтетраселенофульвален) и ЕТ (бис-этилен-дитиол-тетратиофульвален) в присутствии $[(\text{CH}_3)_3\text{NH}][\text{Fe}(1,2\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})_2]$ получены новые ИРС $(\text{TMTSeF})_2[\text{Fe}(1,2\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})_2]$ (1) и $(\text{ET})_2[\text{Fe}(1,2\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})_2]$ (2).

Для монокристаллов ИРС измерена проводимость по четырехконтактной схеме в интервале температур 300 – 70 К, представленная на рисунках 1 и 2.

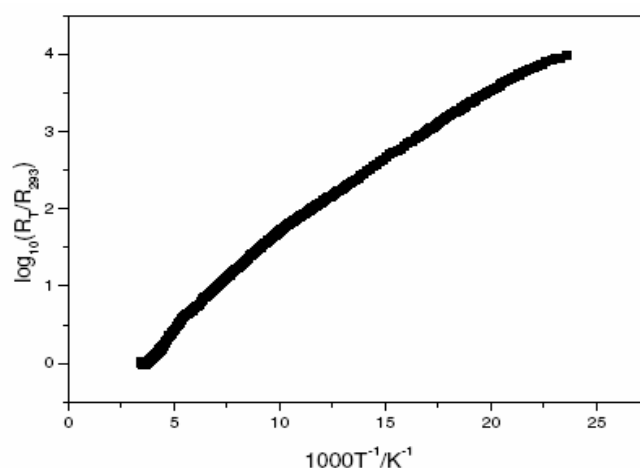


Рис.1. Температурная зависимость сопротивления $(\text{TMTSeF})_2[\text{Fe}(1,2\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})_2]$.

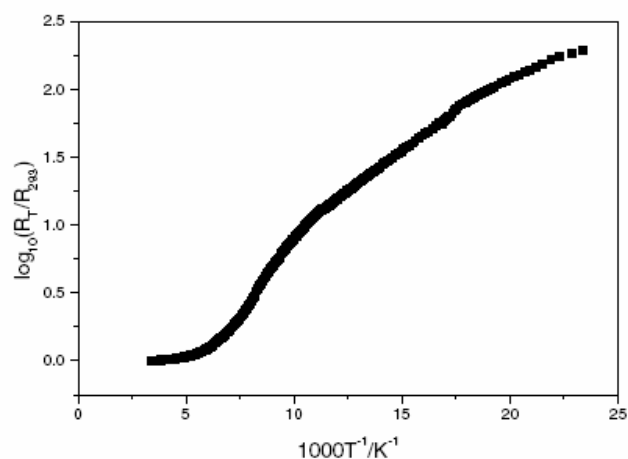


Рис. 2. Температурная зависимость сопротивления $(\text{ET})_2[\text{Fe}(1,2\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})_2]$.

Установлено, что обе ИРС являются полупроводниками. Удельная проводимость (σ_{293}) $(\text{TMTSeF})_2[\text{Fe}(1,2\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})_2]$ при 293 К равна $0,1 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$, а σ_{293} $(\text{ET})_2[\text{Fe}(1,2\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})_2]$ – $1,2\cdot 10^{-3} \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$. Рассчитанные из политермических измерений проводимости энергии активации (E_a) для соединения (1) $\approx 0,055$ эВ, для соединения (2) $\approx 0,1$ эВ.

ТРГ ЯК НОСІЙ ОКСИДНИХ КАТАЛІЗАТОРІВ В РЕАКЦІЇ ОКИСНЕННЯ СО

Карташова Т.В., Гайдай С.В.

Київський національний університет імені Тараса Шевченка
sofia.05@mail.ru

Суттєвий інтерес для реакції окиснення монооксиду вуглецю представляють змішані оксидні каталізатори, які успішно конкурують з традиційними платиновими та паладієвими. Раніше проведені роботи показали [1], що активним масивним каталізатором окиснення СО в СО₂ являється багатокомпонентний оксидний зразок з вмістом Cu-90,25; Co-4,75; Fe-5,00 % мас. Тому саме таке співвідношення металів було взято за основу при приготуванні нанесених оксидних каталізаторів.

В даній роботі в якості носія використовувався підданий термічній обробці природний графіт — терморозширений графіт (ТРГ). Синтез нанесених оксидних Cu-Co-Fe зразків проводився в декілька етапів: 1) окиснення поверхні вуглецевого носія азотною та сірчаною кислотами; 2) просочення окисненого носія водним розчином солей (нітратів Cu, Co, Fe) у відповідних співвідношеннях; 3) сушка просоченого ТРГ при 80-100°C 1-4 години; 4) термообробка просоченого ТРГ на повітрі з метою розкладу нітратів металів до оксидів металів. Був приготовлений ряд зразків з вмістом активної маси від 10,0 до 57,0 % мас.

Каталітичну активність зразків в реакції окиснення монооксиду вуглецю молекулярним киснем вивчали в проточному реакторі з хроматографічним контролем складу реакційної суміші. Мірою каталітичної активності було температура 100% перетворення СО в СО₂ (t^{100}).

Найбільшу каталітичну активність в досліджуваній реакції показав зразок № 8. Каталізатор містить 57 % активної маси і вже при 130 °С повністю перетворює СО в СО₂. Перед нанесенням активного компонента ТРГ обробляли азотною кислотою з наступним прожарюванням при 900 °С. Менш активними каталізаторами показали себе зразки № 6 і 7 (t^{100} =165 °С, акт.маса=56,0 % і t^{100} =183 °С, акт.маса=51,0 %, відповідно). Висока активність цих каталізаторів пояснюється присутністю великої кількості активної маси (більше 50 %).

Була приготована та досліджена в реакції окиснення СО додаткова серія каталізаторів, носій в яких був також ТРГ, окиснений азотною кислотою, але різна кількість нанесеної активної маси. Самим активним в додатковій серії став зразок №12, в якого 50 % мас. активного компонента (t^{100} =192 °С). Таким чином методика обробки носія впливає на каталітичну активність зразків.

Дослідження морфології поверхні носія (ТРГ) проводили за допомогою електронного мікроскопа. Електронно-мікроскопічне дослідження вихідного ТРГ и ТРГ, обробленого азотною кислотою з подальшою термообробкою при 900 °С, показало значні зміни в морфології графітової поверхні. Термохімічна

обробка підвищила дефектність поверхні вихідного графіту, тобто утворились виступи, впадини, які можна розглядати як центри фіксації активної фази.

Стан поверхневого шару зразків вивчали термодесорбційним (ТД) методом з використанням мас-спектрометра МХ7304А для реєстрації частинок, які десорбуються. Після дослідження каталітичної активності зразки переносились в кварцеву кювету, де знімали термодесорбційні спектри H_2O , CO_2 , O_2 та атомарного кисню.

За значеннями енергії зв'язку з поверхнею на ТД спектрах можна виділити такі форми CO_2 :

α_2 форма, $E_d = 108-148$ кДж/моль, T_m в межах $110-250$ °С

α_3 форма, $E_d = 150-222$ кДж/моль, $T_m - 250-500$ °С

α_4 форма, $E_d > 237$ кДж/моль, $T_m > 500$ °С.

Для більшості досліджених оксидних Cu-Co-Fe каталізаторів, нанесених на ТРГ, на наш погляд, α_3 форма приймає участь в реакції окислення CO . Тільки для зразків № 7 та № 8, які є найбільш активними, була зафіксована α_2 форма більшої інтенсивності, ніж α_3 . Відповідальною за високу каталітичну активність, на нашу думку, є саме α_2 форма. Виходячи із всього вище сказаного, можна зробити висновок, що для покращення властивостей оксидних Cu-Co-Fe каталізаторів, нанесених на ТРГ, необхідна додаткова обробка носія азотною чи сірчаною кислотами. Встановлено, що CO_2 десорбується з поверхні вивчених каталізаторів в α_2 и α_3 формах, причому від кількості та інтенсивності α_2 форми, у порівнянні до α_3 форми, залежить каталітична активність.

[1] Яцимирський В.К., Іщенко О.В., Гайдай С.В. Стан поверхні оксидної Fe-Co-Cu системи в реакції окиснення CO . Український Хімічний Журнал - 2003., т.69, № 4, с. 98-100.

КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ ВОДОРОДА И МЕТАНА НА ГЕТЕРОГЕННЫХ Pt(Pd)-ОКСИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ, СФОРМИРОВАННЫХ ПРИ ВОССТАНОВЛЕНИИ ВОДОРОДОМ

Киндер Т.Д., Яцимирский В.К., Лесняк В.В., Болдырева О.Ю.
Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко
lisnyak@univ.kiev.ua

Каталитические технологии представляют значительный интерес для водородной энергетики. Использование в качестве основного энергоносителя водородсодержащих газов (H_2/CH_4) и топливных элементов (генераторов электроэнергии) позволит: резко сократить потребление продуктов переработки нефти и обеспечит как энергетическую, так и экологическую безопасность [1, 2]. В предлагаемой работе представлены результаты изучения каталитической активности и кинетических закономерностей реакций H_2+O_2/CH_4+O_2 на металл-оксидных гетерогенных катализаторах Pt(Pd)/ M_2O_5 ($M = V, Nb, Ta$) сформированных при восстановлении водородом. Предпосылкой к возникновению высокой каталитической активности таких катализаторов в реакциях окисления является формирование поверхностных дефектов при восстановлении, среди которых наибольшее значение имеют кислородные вакансии (F – центры) и гидратные комплексы, образующиеся при адсорбции воды на несовершенных поверхностях. Нами установлено, что активность гетерогенных Pt(Pd) металл-оксидных катализаторов превышает активность Pt(Pd) катализаторов нанесенных на инертный носитель. На всех изученных катализаторах кинетика реакции окисления H_2 удовлетворительно описывается в рамках механизма Или-Ридила: реакция осуществляется путем взаимодействия H_2 газовой фазы с адсорбированным кислородом поверхности. Анализ кинетических закономерностей реакции окисления CH_4 показал, что реакция характеризуется нулевым порядком по кислороду и первым порядком по метану, на основании полученных данных предложен механизм реакции. Комплекс физических методов (РФА, РСМА, РФЭС, ЭМ) использован при изучении характеристик катализаторов: фазового состава, состава и строения приповерхностного слоя, морфологии нано- и микрочастиц Pt(Pd), зарядового состояния металлов в приповерхностном слое. С использованием Фурье ИКС и термо-программируемой десорбции с масс-спектроскопической регистрацией десорбируемых частиц изучены предполагаемые активные центры и типы адсорбированных молекул на поверхности металл-оксидных катализаторов.

[1] A.Züttel, A.Borgschulte, L.Schlapbach. Hydrogen as a future energy carrier. Weinheim. Wiley-VCH. 2008.

[2] F.J.Barclay. Fuel cells, engines and hydrogen: an exergy approach. Chichester. Wiley. 2006.

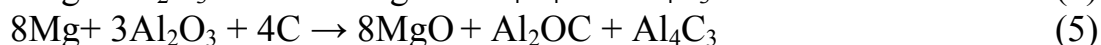
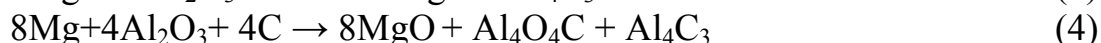
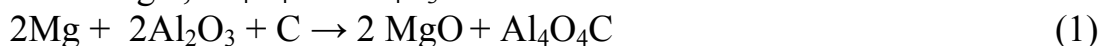
ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ ТВЕРДОФАЗНЫХ РЕАКЦИЙ В СИСТЕМЕ Mg – Al₂O₃ – C

Кущенко М.А., Семченко Г.Д., Анголенко Л.А.

Национальный технический университет
"Харьковский политехнический институт"
sgd@kpi.kharkov.ua

Генезис передовых технологий в огнеупорной промышленности неразрывно связан с темпами развития металлургического комплекса, являющегося основным потребителем и промотирующим элементом при разработке инновационной продукции с повышенными эксплуатационными характеристиками. В форварде находятся разработки энергосберегающих технологий получения огнеупоров, к которым относится большой класс неформованных огнеупоров – набивных, трамбуемых, виброформованных, наливных и др. – как на основе оксидных композиций, так и бескислородных соединений. Широко применяемыми в металлургии являются различные углеродсодержащие материалы, несомненный интерес среди которых представляют неформованные углеграфитовые и корундографитовые массы. Однако их существенным недостатком является выгорание графита в процессе эксплуатации, который может быть устранен путем использования эффективных антиоксидантных добавок (Al, Si, Mg).

Путем расчета термодинамической вероятности протекания твердофазных реакций в системе Al₂O₃ – C – Mg показана возможность синтеза фаз MgO, глиноземистой шпинели Al₃O₄, оксикарбидов алюминия Al₄O₄C и Al₂OC, карбида алюминия Al₄C₃ в температурном интервале от 298–1723 К. Наиболее вероятными из 14 изученных реакций являются реакции с образованием MgO, Al₄O₄C и Al₄C₃:



То есть поиск оптимума составов необходимо осуществлять преимущественно в области тройной системы Mg – Al₂O₃ – C (рис. 1), где основными продуктами являются MgO и Al₄O₄C, так как образование карбида алюминия повышает риск растрескивания футеровки в результате взаимодействия с парами воды.

При этом необходимо отметить, что приведенные расчеты носят лишь оценочный характер и не учитывают другие факторы: кинетический, стерический, энергию активации и пр.

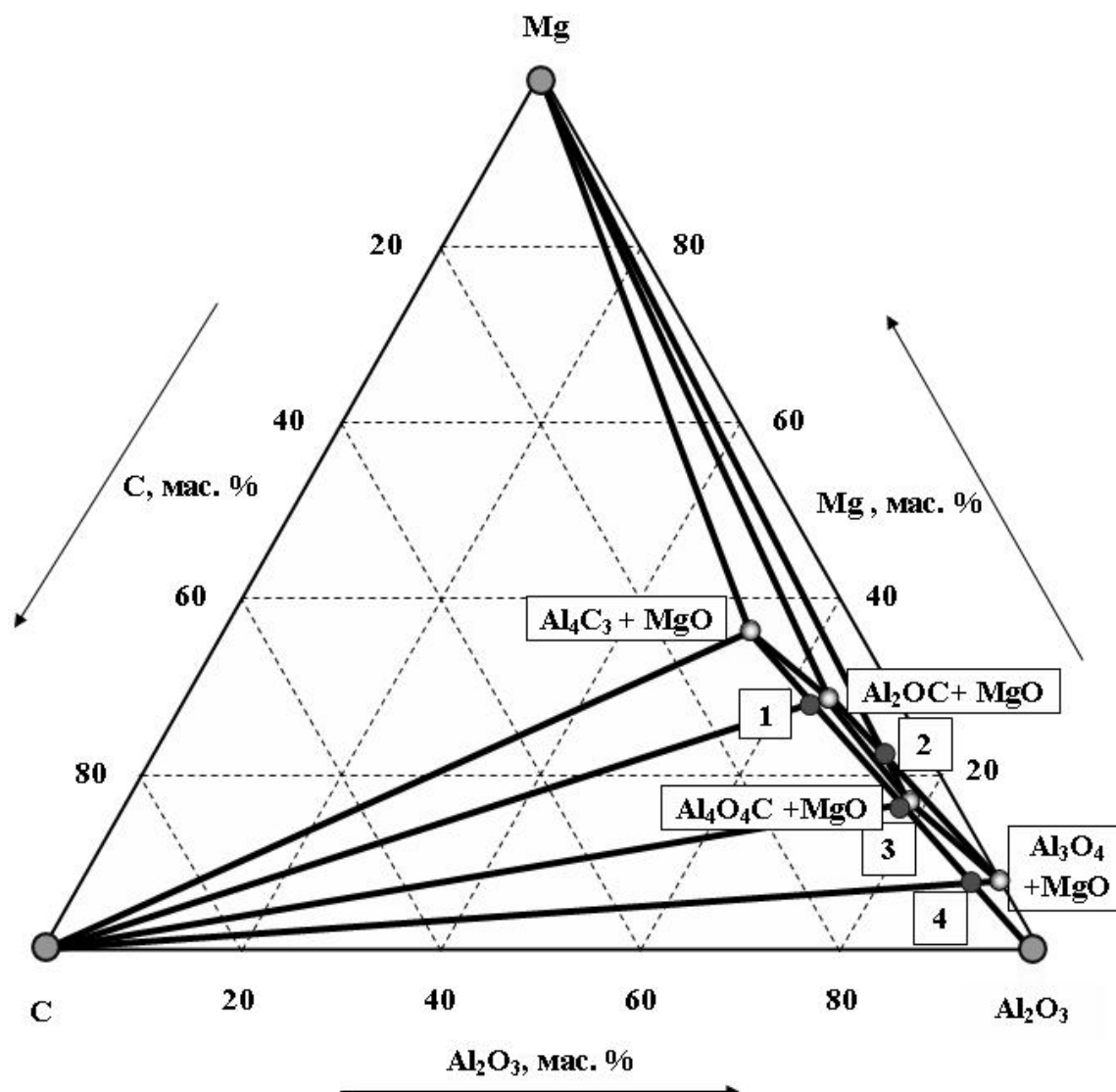


Рис. 1. Равновесный фазовый состав конденсированных продуктов реакции в смесях Mg – Al₂O₃ – C. Фазы, находящиеся в равновесии, для точек на диаграмме: 1 – Al₂O₃, Al₄C₃, MgO – C; 2 – Mg, Al₄O₄C, MgO – Al₂OC, Al₃O₄, MgO; 3 – Al₂O₃, Al₄C₃, MgO – C; 4 – Al₂O₃, Al₄C₃, MgO – Al₃O₄, MgO, C.

Использование Mg в качестве антиоксиданта наиболее эффективно в сочетании с Al и Si, однако металлические порошки магния являются взрывоопасными, что ограничивает их широкое применение и требует поиска альтернативной замены. Снизить экологические риски можно за счет использования эффективных связующих, которые смешиваются с Mg.

ДОСЛІДЖЕННЯ ЯВИЩА КИСНЕВОЇ НЕСТЕХІОМЕТРІЇ В ТВЕРДИХ РОЗЧИНАХ ЗАМІЩЕННЯ СКЛАДУ $R_xR\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_y$ ($R= \text{Y}, \text{Sm}, \text{Nd}$)

Левицька К.Є., Войтенко Т.А., Неділько С.А.

Київський національний університет імені Тараса Шевченка
kia_goth@ukr.net

Явище кисневої нестехіометрії в високотемпературних надпровідниках (ВТНП) типу R123 вивчено досить добре, в той же час одержувані дані досить часто є суперечливими, а також досі не встановлено механізм, за яким киснева стехіометрія та структурні особливості впливають на надпровідність в ВТНП-сполуках. Гетеровалентне заміщення є зручним способом впливу на кисневу нестехіометрію і структурні параметри в ВТНП-сполуках і тому може бути корисним методом вивчення зв'язку надпровідних властивостей, структурних характеристик і хімічного складу.

Метою даної роботи був синтез фаз $R\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ (R123, $R= \text{Y}, \text{Nd}, \text{Sm}$) та твердих розчинів складу $R_xR\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_y$ ($x = 0,05-0,5$; $y=6-7$), і дослідження явища кисневої нестехіометрії. Серії зразків було синтезовано твердофазним методом. Як вихідні речовини для синтезу зразків були взяті порошки $\text{Ba}(\text{CO}_3)_2$, CuO та R_2O_3 .

Фазовий склад і параметри кристалічних ґраток визначали рентгенографічним методом на порошках (ДРОН-3М; $\text{Cu}_{K\alpha}$ випромінювання з Ni-фільтром). Дифрактограми записували зі швидкістю 2 град./хв.

Дослідження вмісту кисню проводили методом йодометричного титрування. Загальний вміст кисню у складається з оксидного (6,5), додаткового ($x/2$), який компенсує різницю зарядів при гетеровалентному заміщенні барію на РЗЕ та мобільного (δ) кисню, наявність якого обумовлена присутністю міді в ступені окиснення +3. На рис. 1 показано графік залежності середньої валентності міді (СВМ) від ступеня заміщення x в твердих розчинах $\text{Sm}_x\text{SmBa}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{7\pm\delta}$ $0 \leq x \leq 0.5$. Як можна бачити, СВМ зі зростанням x спочатку зменшується, після переходу з орторомбічної фази в тетрагональну збільшується.

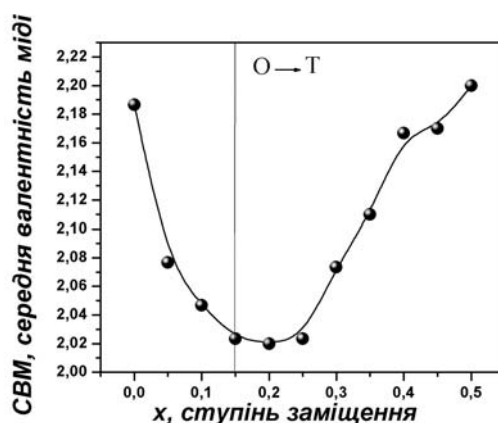


Рис. 1. Графік залежності СВМ від ступеня заміщення x для твердих розчинів $\text{Sm}_x\text{SmBa}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{7\pm\delta}$

СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА АНИОН-РАДИКАЛЬНЫХ СОЛЕЙ TCNQ С ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИМИ КАТИОНАМИ

Лозовская Ю.А., Зиолковский Д.В.

Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина

Неугасающий на протяжении четырех десятилетий интерес к солям 7,7,8,8-тетрацианохинодиметана (TCNQ) определяется широким спектром их физических и химических свойств. Изменение катионов в их составе позволяет получить кристаллы со свойствами от диэлектриков до металлов и ферромагнетиков.

Характерной особенностью кристаллической структуры большинства анион-радикальных солей (АРС) TCNQ является наличие в кристалле стопок, которые состоят из частиц TCNQ, расположенных одна над другой с некоторым сдвигом. Проводимость солей, а также их оптические свойства, как правило, сильно анизотропны и связаны со строением стопок анион-радикалов.

Исследования ИК-спектров проводящих квазиодномерных кристаллов солей обнаруживает принципиальное их отличие от спектров других молекулярных кристаллов.

Для инфракрасных спектров высокопроводящих солей TCNQ характерны интенсивные линии TCNQ^- , накладывающиеся на полосу непрерывных электронных возбуждений. В спектрах АРС, кроме того, должны проявляться линии, относящиеся к катионам, а кристаллическое окружение может приводить к дополнительным эффектам.

Среди разнообразия методов, изучение оптического отражения в широком спектральном диапазоне помогает прояснить взаимодействие электронных и колебательных переходов, роль электрон-электронных взаимодействий и электрон-фононных взаимодействий [1-2].

Так, измеряя спектр отражения, можно получить для АРС TCNQ спектр оптической проводимости, который позволяет определить анизотропию электрофизических свойств, значения максимальной проводимости, а также прояснить особенности распределения заряда по анион-радикальным частицам.

В данной работе были исследованы и проанализированы, снятые ранее спектры отражения АРС (N-Me-2,6-di-MePz)(TCNQ)₂ (2,6-di-MePz — 2,6-диметилпиразин) [3]. Спектры были сняты в широком температурном интервале (4-300К, с шагом 30К) в диапазоне 400-12000см⁻¹ при двух различных направлениях поляризации падающего излучения. С помощью преобразования Крамерса-Кронига из них были получены спектры оптической проводимости.

Исследованные спектры характеризуются меньшей анизотропией, по сравнению с типичными квази-одномерными проводниками, что свидетельствует о существенном межстопочном взаимодействии.

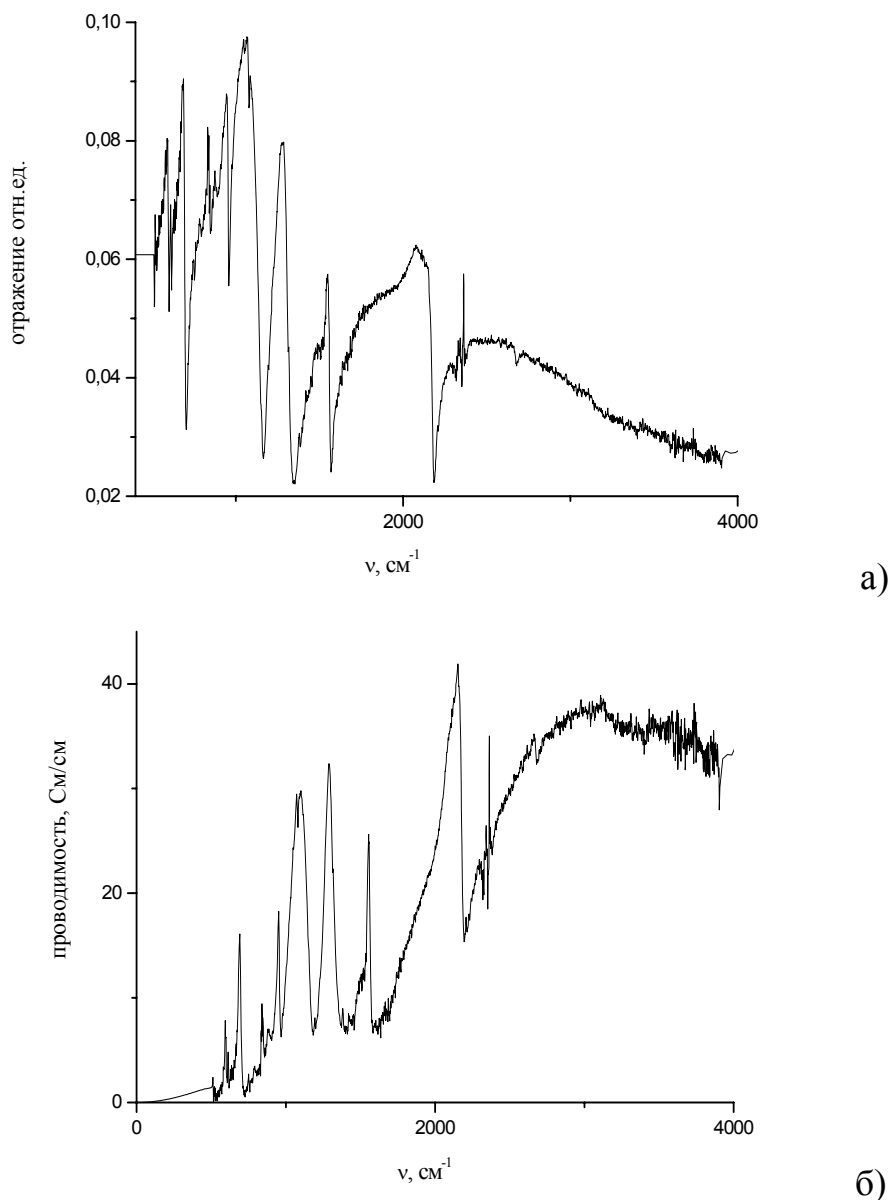


Рис. 1. Спектры отражения (а) и оптической проводимости (б) APC (N-Me-2,6-di-MePz)(TCNQ)₂

На основании экстраполяции спектров оптической проводимости на "0" волновое число сделаны выводы о максимальной электрической проводимости данной APC и ее температурной зависимости. Проанализировано изменение распределения зарядов по частицам TCNQ в зависимости от температуры.

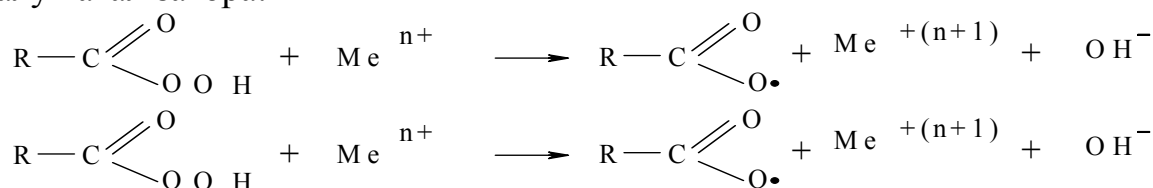
- [1] V.M. Yartsev, A. Graja, *J. Phys.: Condens. Matter*, 2, 9631 (1990).
- [2] A Graja, *Optical properties, in Organic Conductors. Fundamentals and Applications*, J.-P. Farges (Ed.), Marcel Dekker, Inc., New York, Basel, Hong kong, 1994, p. 229.
- [3] O.N. Kazheva, D.V. Ziolkovskiy, G.G. Alexandrov, O.A. Dyachenko, V.A. Starodub, A.V. Khotkevich, G.Y. Vasilets, *Funct. Mat.*, 13, 692 (2006).

ДОСЛІДЖЕННЯ ЗМІНИ СТУПЕНЯ ОКИСНЕННЯ ЙОНІВ МЕТАЛІВ В ПРОЦЕСАХ КАТАЛІТИЧНОГО РОЗКЛАДУ ПЕРОКСИКИСЛОТ

Загорська В.В., Маудза Л.М., Клодзинська О.В., Дутка В.С.
Львівський національний університет імені Івана Франка
vika-foxy@bigmir.net

Пероксикислоти (ПК) належать до нестабільних пероксидних сполук, оскільки і в чистому виді і в розчинах здатні розкладатися. Інколи реакції розкладу проходять одночасно за декількома механізмами, що суттєво ускладнює аналіз цих процесів. На стабільність ПК суттєво впливають йони металів змінного ступеня окиснення, які часто викликають їх інтенсивний розклад. Досліджено реакцію каталітичного розкладу пероксидеканової кислоти (ПДК) в присутності каталізаторів: кобальт, нікель, манган, хром, купрум ацетатів та церій бензоату. Показано, що каталітична активність досліджуваних солей зменшується в ряду: $Mn^{+2} > Co^{+2} > Ce^{+3} > Cr^{+3} > Ni^{+2} > Cu^{+2}$. Знайдені енергії активації процесів каталітичного розкладу ПДК в присутності досліджуваних солей, числові значення яких лежать в межах 45,9– 88,0 кДж/моль.

Вважають, що каталітичний розклад пероксикислот відбувається за механізмом, який включає в себе почергове окиснення-відновлення йона металу каталізатора:



Зміну ступеня окиснення йону металу-каталізатора в досліджуваних процесах було доказано спектрофотометричними дослідями. Так, рожевий розчин ацетату кобальту в присутності ПДК міняв свій колір на темнозелений. Методом спектрофотометрії показано, що в розчинах ПДК в присутності ацетату кобальту існують валентні форми Co^{2+} і Co^{3+} . Прозорі розчини церій бензоату в присутності ПК змінювали свій колір на жовтий. Спектри в видимій області для каталітичних систем, які містили солі нікелю, також вказують на присутність в розчині йонів з різними ступенями окиснення. Очевидно, на перших стадіях процесу встановлюється рівновага між різними валентними формами металу-каталізатора, яка зберігається до кінця процесу. Відмічено слабку хемілюмінесценцію в ході реакції каталітичного розкладу ПДК в присутності досліджених солей, що, очевидно, вказує на наявність радикальних стадій в досліджуваній реакції.

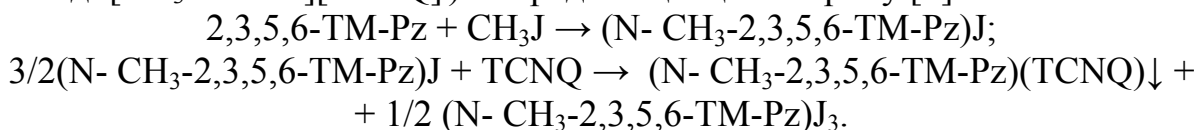
СИНТЕЗ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ АНІОН-РАДИКАЛЬНИХ СОЛЕЙ (АРС) НА ОСНОВІ ПОХІДНИХ ПІРИДИНА ТА ПІРАЗИНА З TCNQ

Медведєв В.В., Василець Г.Ю., Кравченко А.В., Стародуб В.А.
Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна
vasilets@univer.kharkov.ua

Аніон-радикальні солі TCNQ викликають в останні роки значний інтерес дослідників у зв'язку з широкими можливостями їхнього застосування в мікроелектроніці, а також завдяки виявленню серед них АРС, здатних до утворення магнітовпорядкованих структур. Це перші в історії хімії органічні метали. До того ж багато які з них мають здатність плавитися без розкладання.

У роботі було синтезовано такі сполуки $[\text{CH}_3\text{-2-(CH}_2)_2\text{OH-Py}][\text{TCNQ}]$ (1), $[\text{CH}_3\text{-2-CH}_2\text{OH-Py}][\text{TCNQ}]$ (2), $[\text{CH}_3\text{-TM-Pz}][\text{TCNQ}]$ (3) та $[\text{CH}_3\text{-TM-Pz}][\text{TCNQ}]_2$ (4). Науковий інтерес у синтезі АРС з катіонами на основі піразинієвих та гідрокси-алкіл-піридинієвих гетероциклів полягає в тому, що такі катіони здатні забезпечити щільні міжмолекулярні контакти в кристалах завдяки водневому зв'язку та неподіленій електронній парі в молекулі піразина. Ці уявлення допомагають розуміти анізотропію системи в контексті електропровідних та магнітних властивостей.

Синтез описуваних сполук було виконано згідно з наступною схемою (на прикладі $[\text{CH}_3\text{-TM-Pz}][\text{TCNQ}]$) в середовищі ацетонітрилу [1]:



Склад синтезованих сполук (співвідношення катіон:аніон) досліджувався за допомогою спектрофотометричного методу. Електропровідність сполук (1) – (4) досліджувалась на таблетованих зразках при кімнатній температурі. Наважки – по 5мг, площа таблеток 16 мм². Результати наведені в таблиці 1.

Табл. 1. Електропровідність таблетованих зразків сполук (1) – (4).

АРС	Відносна електропровідність, См	Склад катіон : аніон
(1)	$4,13 \cdot 10^{-3}$	1:1
(2)	$2,13 \cdot 10^{-3}$	1:1
(3)	$2,22 \cdot 10^{-3}$	1:1
(4)	$1,54 \cdot 10^{-3}$	1:2

З урахуванням імовірної структури були проведені відповідні розрахунки ефективних зарядів на молекулах TCNQ [2]. Виходячи з цих даних можна сказати, що отримані нами АРС мають досить значну електропровідність серед інших синтетичних металів та напівпровідників.

[1] L. R. Melby and oth. J. Am. Chem. Vol. 84, p.3374-3387, Sept. 5, 1962

[2] T. M. Krycowski, R. Anuliewicz, Acta Crystallogr. B39, (1983) 732

ТЕРМОДИНАМИКА И МЕХАНИЗМ СОРБЦИИ СОЕДИНЕНИЙ УРАНА (VI) СОРБЕНТАМИ НА ОСНОВЕ СИЛИКАГЕЛЯ

Перлова Н.А., Панчина В.Л.

Одесский национальный университет имени И.И. Мечникова
aysberg2008@yandex.ru

Проблема извлечения радионуклидов, в том числе урана, из водных растворов остается актуальной на протяжении многих лет. Особое значение она приобрела после аварии на Чернобыльской АЭС. Одним из основных путей извлечение соединений урана из разбавленных водных растворов являются сорбционные методы. В этой связи особый интерес представляет природа используемых сорбентов, которые сочетали бы в себе доступность, дешевизну, возможность регенерации, эффективность поглощения сорбатов в широком диапазоне кислотности (щелочности) среды, температуры, концентрации.

Данная работа посвящена изучению механизма сорбции соединений урана (VI) из его карбонатных растворов сорбентами на основе силикагеля.

Объектами исследования служили карбонатные растворы урана (VI) с концентрацией $(0,1 - 2,0) \cdot 10^{-4}$ моль/л. Концентрация карбонат-ионов составляла 0,02 моль/л. Опыты проводили при рН 8 (естественное рН карбонатных растворов урана) и при рН 4. Уран находился в карбонатных растворах с рН 8 преимущественно в виде бикарбонатных анионных комплексов уранила, а в растворах с рН – в виде катионов уранила. В качестве сорбента использовали опытные образцы на основе силикагеля с удельной поверхностью 1000 – 1300 м²/г, содержащие оксид циркония.

Проведенные исследования показали, что уран весьма интенсивно сорбируется исследуемым сорбентом (степень сорбции 85-98%). Сорбция урана из растворов с рН 4 описывается изотермами, близкими по форме к изотермам S – типа по классификации Джайлса, а из растворов с рН 8 – изотермами L-типа, причем в последнем случае изотермы являются ступенчатыми. При увеличении температуры сорбция урана из растворов с рН 4 возрастает, а из растворов с рН, наоборот, уменьшается. Это свидетельствует о различном характере сорбции – в первом случае преимущественно химическом характере, а во втором – преимущественно физическом.

Изотермы сорбции урана из карбонатных растворов с рН 8 на начальных участках описываются уравнением Ленгмюра, а для описания изотерм сорбции урана из растворов с рН 4 уравнение Ленгмюра неприменимо. Для сорбции урана из растворов с рН 8 значения $\Delta G_{адс.}^0 = -22,95 \div -28,21$ кДж/моль указывают на заметное сродство урана к изучаемому сорбенту и преимущественно физический характер адсорбции. Процесс сорбции урана из растворов с рН 8 является экзотермическим ($\Delta H_{адс.}^0 = -52,61$ кДж/моль), сорбция сопровождается увеличением упорядоченности системы ($\Delta S_{адс.}^0 = -83,28 \div -94,76$ Дж/(моль·К)).

Десорбция урана дистиллированной водой из растворов с рН 4 происходит незначительно (степень десорбции 15%), а из растворов с рН 8

намного глубже (степень десорбции 75%) Следовательно, в обоих случаях сорбция урана носит смешанный характер, причем из растворов с рН 4 он преимущественно химический, а из растворов с рН 8 – физический.

Комплекс проведенных исследований позволил установить следующий механизм сорбции урана из растворов с рН 4 и рН 8.

Сорбция урана из растворов с рН 4 носит преимущественно химический характер и осуществляется путем электростатического взаимодействия сорбата с поверхностью сорбента, ионного обмена катионов уранила с атомами водорода силанольных групп сорбента, а также в результате образования водородных связей между атомами водорода силанольных групп сорбента и атомами кислорода уранил-ионов сорбата. Сорбция урана из карбонатных растворов с рН 8 носит преимущественно физический характер и осуществляется путем образования водородных связей между атомами водорода силанольных групп сорбента и атомами кислорода, входящими в карбонатные комплексы уранила, в результате действия сил Ван-дер-Ваальса. Предложенные механизмы сорбции подтверждены электрофоретическими исследованиями, характером влияния температуры на сорбцию урана, результатами изучения десорбции, термодинамическими расчетами и согласуется с литературными данными.

СТРУКТУРА И СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ПОРИСТЫХ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ИЗ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ

Плехова Е.Л.¹, Христич И.А.², Дмитрук А.Ф.¹

¹ Донецкий национальный университет экономики и торговли
имени Михаила Туган-Барановского

² Донецкий национальный университет
lamedd@mail.ru

Проблема получения пористых углеродных материалов (ПУМ) на основе возобновляемых растительных отходов, в том числе опавшей листвы, является весьма актуальной и рассматривается в ряде работ. Характерной особенностью растительного сырья является высокое содержание в нем минеральной составляющей, что может оказывать влияние на качество получаемых сорбентов.

Цель данной работы заключалась в изучении влияния минеральной составляющей ПУМ на их структуру и свойства.

ПУМ на основе листвы получали следующим образом: сырье карбонизировали при температуре 200 °С в течение 30 минут. Затем охлаждали до комнатной температуры и выдерживали 50 раз при температуре 600 °С в течение 15 минут. Деминерализованный аналог ПУМ – ПУМ ДМ получали при тех же условиях, но перед карбонизацией листву обрабатывали концентрированной соляной кислотой. Удельная поверхность ($S_{БЭТ}$) ПУМ -- 105 м²/г, ПУМ ДМ – 240 м²/г.

Зольность листвы составляет 12,5%. Содержание зольного остатка в сырье, обработанном кислотой, – 6%. Потеря массы сырья после обработки кислотой 30%.

Микроэлементный анализ растительного сырья позволил определить в нем количественное содержание 30 элементов, среди которых преобладают Са (10416±339 мг/кг), Mg (2300±69 мг/кг), Fe (544±18 мг/кг), Mn (124±5 мг/кг), Zn (31±2 мг/кг). Термообработка листвы приводит к росту доли Fe, Mn, Zn, снижению доли Са, относительное содержание других микроэлементов остается без изменения.

Методом рентгенофазового анализа установлено, что основной минерал в ПУМ – кальцит (СаСО₃). рефлекс, характерные для кальцита, на дифрактограмме ПУМ ДМ отсутствуют. Интенсивность других рефлексов очень маленькая.

Рентгеноструктурные параметры ПУМ и ПУМ ДМ существенно отличаются. Деминерализация исходного сырья приводит к увеличению расстояния между слоями ($d_{002} = 0,301 - 0,369$ нм), уменьшению диаметра слоя и количества слоев в кристаллите ($L_a = 5,66 - 13,55$ нм, $n = 9 - 21$). В результате чего снижается плотность упаковки кристаллитов ($\rho = 2,530 - 2,065$ г/см³).

Сорбционные свойства ПУМ и ПУМ ДМ изучали, исследуя кинетику и термодинамику адсорбции йода. Константы скорости адсорбции йода на ПУМ $k = 5,5 \cdot 10^{-3}$ мин⁻¹, на ПУМ ДМ – $k = 1,69 \cdot 10^{-2}$ мин⁻¹, что свидетельствует о

различии в их сорбционной активности и, видимо, природе адсорбционных центров.

Изотермы адсорбции йода на ПУМ и ПУМ ДМ описываются уравнением Ленгмюра. Предельное значение адсорбции, отвечающее полному заполнению поверхности адсорбента молекулами адсорбата мономолекулярным слоем для ПУМ – 2,55 ммоль/г, для ПУМ ДМ – 3,55 ммоль/г.

Таким образом, установлено, что предварительная обработка растительного сырья соляной кислотой приводит к получению ПУМ ДМ, которые превосходят по своим свойствам ПУМ. ПУМ ДМ характеризуются в два раза большей удельной поверхностью; реакционная способность центров адсорбции по йоду отличается на порядок; сорбционная способность по йоду больше, примерно, в полтора раза.

РОЗЧИННІСТЬ ОКСИДІВ МЕТАЛІВ У СОЛЬОВИХ РОЗПЛАВАХ НА ОСНОВІ ФЛУОРИДІВ НАТРІЮ ТА ЦИРКОНІЮ

Пшеничний Р.М., Омельчук А.О.

Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України
pshenichniy@ionc.kiev.ua

Питання взаємодії оксидів металів з йонними розплавами має важливе практичне значення у зв'язку з широким застосуванням сольових розплавів у кольоровій металургії, високотемпературному синтезі, металообробці, атомній енергетиці, у високотемпературних хімічних джерелах струму та інших областях [1].

Незважаючи на накопичення даних про фізико-хімічні властивості оксидно-сольових систем в останні десятиліття та неодноразові спроби знайти загальні закономірності розчинності оксидів металів у флуоридних розплавах, ця проблема остаточного вирішення не знайшла внаслідок складності процесів взаємодії, впливу хімічної природи компонентів, процесів комплексоутворення, зміни характеру взаємодії оксидів з сольовим розплавом в різних температурних інтервалах. Дана обставина вимагає проведення експериментального дослідження при розгляді конкретних оксидно-сольових систем.

Серед сольових флуорвмісних розплавів особливе місце займають низькоплавкі розплави системи NaF – ZrF₄ у зв'язку з розробкою технологій утилізації відпрацьованого ядерного палива шляхом трансмутації довгоживучих нуклідів у розплавлено-сольовому ядерному реакторі [2].

Необхідною умовою надійного функціонування таких розплавів є контроль за вмістом домішок йонів кисню та умовами утворення нерозчинних оксидних фаз актинідів, РЗЕ, продукти ядерних перетворень. Формування таких фаз обумовлює локальне збільшення радіоактивності та температури плавлення паливної суміші, спричиняє перебіг небажаних побічних хімічних реакцій [2-3].

Незважаючи на те, що до теперішнього часу накопичений великий матеріал по розчинності оксидів у різних сольових розплавах, механізм їхнього розчинення однозначно не встановлений. Недосліджена поведінка оксидів у багатокомпонентних системах у присутності комплексних йонів.

В зв'язку з цим визначення розчинності оксидів металів, що утворюються в розплавлено-сольових паливних композиціях є актуальною не лише науковою, але й прикладною задачею.

Методами термічного фазового аналізу нами була досліджена розчинність оксидів (TiO₂, ZrO₂, PbO₂, BaO, SiO₂, MgO, PbO, Ga₂O₃, Al₂O₃, La₂O₃, Sm₂O₃) в низькоплавких сольових сумішах з різним співвідношенням NaF і ZrF₄, які відповідають евтектикам на діаграмі плавкості [4]:

1. 59,5 мол, % NaF та 40,5 мол, % ZrF₄, T_{пл} = 505 °C
2. 50,5 мол, % NaF та 49,5 мол, % ZrF₄, T_{пл} = 512 °C

Були отримані політерми розчинності, що відповідають виділенню перших кристалів з насиченого розчину–розплаву при повному розплавленні твердої фази. Експеримент проводили у інертній атмосфері, попередньо висушеного аргону, з метою запобігання утворенню оксифлуоридів у сольовому розплаві.

Результати досліджень у інтервалі температур $550 \div 800$ °С показали досить низьку (до 1,8 мол. %) розчинність оксидів металів у всіх вивчених зразках.

Порівняння нахилу ліній ліквідусу на діаграмах плавкості зі значеннями розрахованими за рівнянням Шредера свідчить про незначне відхилення від ідеальності, що можна інтерпретувати як наслідок відсутності значної хімічної взаємодії оксидів з йонним розплавом у дослідженому інтервалі температур. З одинадцяти оксидів, розчинність яких була вивчена, криві ліквідусу мають дещо інший характер лише у оксидів магнію та барію в евтектичному розплаві 1 та оксиду силіцію в евтектичному розплаві 2.

Порівнюючи розчинність SiO_2 , ZrO_2 , La_2O_3 в двох евтектичних сумішах з різним співвідношенням NaF та ZrF_4 бачимо, що розчинність дещо вища при більшому вмісті флуориду цирконію.

З метою з'ясування взаємного впливу оксидів розчинених у флуоридному розплаві нами була досліджена сумісна розчинність оксидів попарно в мольному співвідношенні 1:1.

Аналізуючи сумісну розчинність оксидів у досліджених зразках з'ясували, що вона є майже середнім арифметичним між значеннями індивідуальної розчинності відповідних оксидів. Незалежного зростання сумарної розчинності у евтектичному розплаві не відбувається. Тобто спостерігається "конкуренція" між оксидами за "вакансії" розчинності в розплаві.

Ця закономірність для евтектичних розплавів $\text{NaF} - \text{ZrF}_4$ має важливе практичне значення, враховуючи той факт, що багато оксидів мають подібну структуру й близькі параметри кристалічних решіток, то утворення одного з них може спричиняти співосадження інших.

Отримані результати свідчать на користь того, що на розчинність досліджених оксидів в більшій мірі впливає склад розчинника ніж природа оксидів.

[1] Делимарский Ю.К., Барчук Л.П. Прикладная химия ионных расплавов. – Киев: Наукова думка, 1988. – 188 с.

[2] Bowman C.D. Sustained Nuclear Energy without Weapon or Reprocessing Using Accelerator-Driven System. // Proceeding of the III Intern. Conf. Of Accelerator-Driven Transmutation Technologies. – Praha, June 7-11, 1999.

[3] Яковлев Г. Н., Мясоедов Б. Ф., Духовенская Л. Д., Силян В. И. Некоторые вопросы химии жидкосольевых реакторов // Радиохимия. – 1975. -№5. -с.687-693.

[4] Barton C.J., Grimes W.R., Insley H., and other. Phase Equilibria in the Systems NaF-ZrF_4 , $\text{UF}_4\text{-ZrF}_4$ and $\text{NaF-ZrF}_4\text{-UF}_4$ // Journ. Phys. Chem. - 1958.-62.-p. 665-676.

ОСОБЛИВОСТІ ТЕОРЕТИЧНИХ РОЗРАХУНКІВ В ОКСИДНІЙ СИСТЕМІ $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{NiO}$

Романова О.О., Цовма В.В., Лісачук Г.В., Шукіна Л.П.

Національний технічний університет "Харківський політехнічний інститут"
romanova_@inbox.ru

Для отримання матеріалів зі спеціальними можливостями і підвищеними експлуатаційними показниками, що можуть бути використані при створенні кераміки із захисними властивостями від дії ЕМВ, найбільший прикладний інтерес представляють системи оксидів, де головну роль відіграють оксиди металів змінної валентності. З метою одержання склокристалічних матеріалів, що мають задані фізико-механічні та електрофізичні властивості, такою системою може бути потрібна залізовмісна система $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{NiO}$, в якій кристалізуються ферошпінелі та тверді розчини на їх основі.

В зв'язку з недостатністю даних щодо будови цієї системи актуальним завданням було проведення розрахунків на вказаній потрібній діаграмі стану системи. Зокрема, виконано пошук значень теплоємності фериту нікелю з урахуванням його магнітних властивостей та термодинамічна оцінка імовірності перебігу реакцій обміну у взаємних системах в залежності від температури. В результаті розрахунків була проведена триангуляція системи $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{NiO}$, побудовані криві ліквідусу, визначені мінімальні температури появи розплаву в елементарних трикутниках (табл. 1).

Виявлено, що до температури 900 К утворюється конода між сполуками NiFe_2O_4 та NiAl_2O_4 (рис. 1А), а при температурі вище 900 К відбувається своєрідна перебудова і утворюється конода між NiFe_2O_4 та NiO (рис. 1Б).

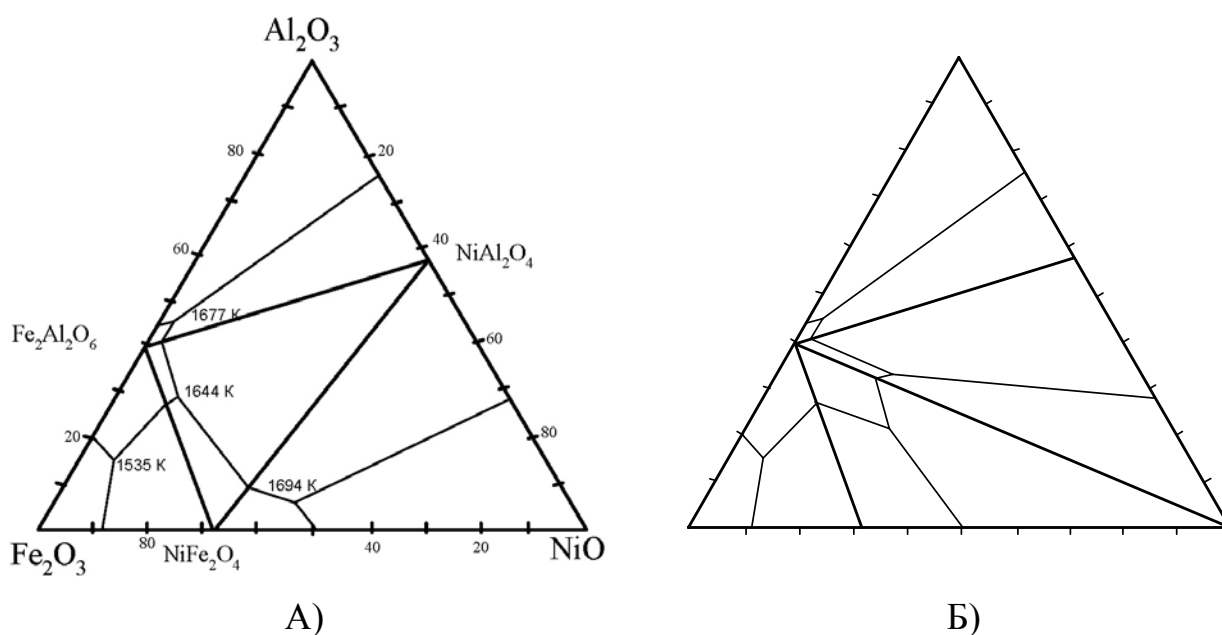


Рис. 1. Діаграма стану системи $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{NiO}$ при температурі нижче 900 К (А) та вище 900 К (Б)

Табл. 1. Параметри евтектик підсистем системи $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{NiO}$

Система	Склад евтектик, мол. %			Евтектична температура, К
	X_1	X_2	X_3	
$\text{NiO} - \text{NiAl}_2\text{O}_4 - \text{Fe}_2\text{Al}_2\text{O}_6$				
$\text{NiO} - \text{NiO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	51,9	48,1	-	1942
$\text{NiO} - \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	19,3	80,7	-	1624
$\text{NiO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	6,3	93,7	-	1707
$\text{NiO} - \text{NiO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	19,2	5,3	75,6	1612
$\text{NiAl}_2\text{O}_4 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{Al}_2\text{O}_6$				
$\text{NiO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$	57,5	42,5	-	2051
$\text{NiO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	6,3	93,7	-	1707
$\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	7,5	92,5	-	1691
$\text{NiO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	5,9	7,2	86,9	1677
$\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{NiFe}_2\text{O}_4 - \text{Fe}_2\text{Al}_2\text{O}_6$				
$\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{NiO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$	63,2	36,8	-	1622
$\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	48,9	51,1	-	1575
$\text{NiO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	31,2	68,8	-	1655
$\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{NiO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	41,6	20,6	37,8	1535
$\text{NiO} - \text{NiFe}_2\text{O}_4 - \text{Fe}_2\text{Al}_2\text{O}_6$				
$\text{NiO} - \text{NiO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$	26,9	73,1	-	1724
$\text{NiO} - \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	19,3	80,7	-	1624
$\text{NiO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	31,2	68,8	-	1655
$\text{NiO} - \text{NiO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	17,2	28,2	54,6	1568

На базі одержаних теоретичних даних обрані області складів композицій, в яких передбачається кристалізація фериту нікелю, що має виконувати функцію прекурсорю при синтезі склокристалічного покриття по кераміці. У визначеному трикутнику співіснуючими та конкуруючими при кристалізації фазами є FeAlO_3 , NiFe_2O_4 , NiO . Швидкість формування фази FeAlO_3 є меншою, ніж для NiFe_2O_4 , оскільки відомо, що швидкість формування шпінельних фаз є більшою, ніж для інших двооксидних фаз. Завдяки цьому факту при синтезі покриттів можна очікувати переважне формування в скломатриці фериту нікелю. Кількість розплаву, що утворюється при плавленні обраних складів не менше 80 % при кінцевій температурі плавлення 1612 К.

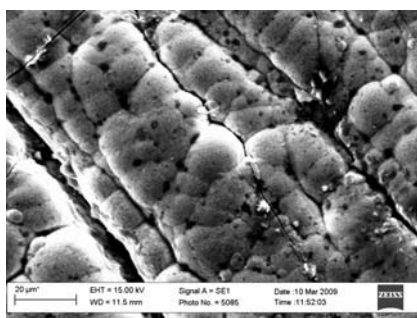
Практичною перевіркою встановлено відповідність умов як варки вихідного скла так і температур термообробки покриттів теоретично розрахованим температурам на діаграмі стану системи $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{NiO}$.

ЭЛЕКТРОЛИТЫ ДЛЯ ОСАЖДЕНИЯ СПЛАВА Fe-Co

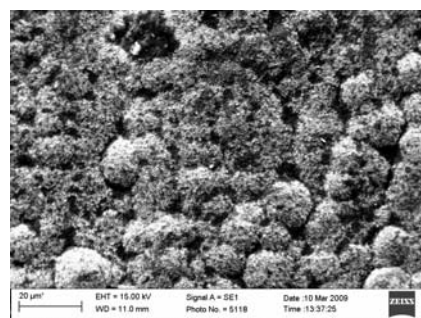
Савченко В.О., Ведь М.В.

Национальный технический университет
"Харьковский политехнический институт"
Valery.Savchenko@gmail.com

Для электроосаждения покрытий сплавом Fe-Co используют сульфатные, хлоридные, хлорид-сульфатные, сульфаматные, цитратные, фосфатные, фторид-хлоридные и фторборатные электролиты. Недостаток сульфатных и хлоридных электролитов заключается в их низкой производительности. Для интенсификации процесса осаждения сплава Fe-Co применяют сульфаматные и фторборатные электролиты, однако нестабильность в работе первых и токсичность вторых ограничивают их применение. Для стабилизации и предотвращения окисления предложено использовать цитратный электролит осаждения сплавов на основе железа. Лимонная кислота и ее соли служат хорошими комплексообразователями, дающими с железом прочные комплексные соединения. Их присутствие в электролите влияет на механизм восстановления металлов, с их помощью можно регулировать состав осаждаемого сплава. Чтобы поддерживать постоянную кислотность и не допускать изменения величины рН объема электролита с рН прикатодного слоя, вводят борную кислоту в качестве буферной добавки. Поскольку протекание совместно с осаждением покрытия побочной реакции восстановления водорода снижает выход по току сплава, для торможения этого процесса вводят катионы металла с высоким перенапряжением водорода, например Zn^{2+} . Установлено, что при концентрации $ZnSO_4$ до 0,02 М значения выхода по току увеличивалось до 10%, однако включение в покрытие цинка приводило к образованию темных крупнокристаллических трещеноватых осадков (Рис. 1а) в сравнении с покрытиями, полученными из цитратного электролита без добавки катионов Zn^{2+} (Рис. 1б).



а



б

Рис. 1. Микроструктура поверхности осадков сплава Fe-Co из цитратного электролита: а – с добавкой 0,02 М $ZnSO_4$; б – без добавления ионов Zn^{2+} .

Установлено соотношение $Co^{2+}/Fe^{2+}/Cit^{3-}$ для осаждения сплава Fe-Co при содержании кобальта до 30% с развитой поверхностью.

МІКРОПЛАЗМОВЕ АНОДУВАННЯ СПЛАВІВ ТИТАНУ ДОПОВАНИХ РІДКІСНИМИ ТА РОЗСІЯНИМИ ЕЛЕМЕНТАМИ

Смирнова О.Ю., Варчак О.Г., Штефан В.В.

Національний технічний університет "Харківський політехнічний інститут"
shtefan@kpi.kharkov.ua

Спрямований синтез тонких плівок заданої сполуки й кристалічної структури на поверхні металів і сплавів актуальний для сучасної техніки й технологій. Актуальність ними зумовлена тим, що створення електродних каталітично-активних матеріалів, які дозволяють знизити енерговитрати, матеріалоемність, тощо, є суттєвим внеском у розв'язання багатьох проблем.

Для каталізу, у тому числі для електрокаталізу становлять інтерес тонкі шари на титані, що містять поряд з TiO_2 не тільки сполуки благородних металів, але й оксиди перехідних і рідкоземельних металів. Одним із сучасних і перспективних методів формування на металах оксидних шарів складної сполуки є анодно-іскрове оксидування (МДО). Високотемпературні реакції взаємодії, що протікають у каналах електричних пробоїв і прилягаючих до них зонах, дозволяють одержувати поверхневі шари, що містять як оксиди метала, що анодується так і сполуки, що включають компоненти електроліту [1].

При цьому також можливе формування покриттів, які по своїй товщині значно перевершують традиційні оксидні плівки. Хімічна, фазова сполука й механічні властивості анодно-іскрових покриттів близькі до звичайної кераміки: адгезія до основи поєднується з твердістю, жароміцністю – з електроізоляційними властивостями, стійкість до стирання – з високими антикорозійними характеристиками.

Відповідним вибором режимів електролізу, складу електроліту, форми поляризуючого струму можна в широких межах впливати на якісний склад покриттів і істотно поліпшувати механічні, антикорозійні й каталітичні властивості виробів з алюмінію, титану й інших металів.

Мікродугове оксидування проводили на зразках титану марки ОТ у розчині лужного електроліту з додаванням сполук рідкісних і розсіяних елементів (РЕ). Допоміжний електрод – графітовий дріт. Електроліз проводили за допомогою джерела струму Б5-50 при кімнатній температурі, варіація концентрацій електроліту від 0,1 до 1 моль/л.

В результаті роботи одержані поруваті покриття сірого кольору, міцно зчеплені з основою. Методом скануючої електронної мікроскопії встановлено наявність допуючих елементів, що і було метою даної роботи. За результатами досліджень визначено оптимальні параметри оксидування (густина струму, склад електроліту) для одержання якісних покриттів.

Імпедансний метод активно використовується у дослідженнях корозійних явищ. Із його допомогою вивчається кінетика і механізм корозійної поведінки металів у різних середовищах, принципові питання, які пов'язані з пасивацією і формуванням захисних плівок на металах; адсорбційна поведінка органічних речовин (інгібіторів). Все найбільш поширеним стає використання цього

методу для практичних цілей, в тому числі, для дослідження та прогнозування ефективності оксидних покриттів [2].

Корозійні випробування проводили на зразках титану марки ОТ з покриттям на основі МДО протягом двох годин у 60 % розчині сірчаної кислоти. Робоча поверхня електродів складала 2 см². Потенціали зразків вимірювали за допомогою ртутно-сульфатного електроду порівняння, потім перераховували на водневий електрод. Поляризаційні залежності реєстрували за допомогою потенціостата ПІ-50-1.1. з програматором ПР-8. Допоміжний електрод-платинова сітка. Імпедансні вимірювання проводили за допомогою моста змінного струму Р-5083 у інтервалі частот 0,02–100 кГц.

На годографах комплексної ємності, одержаних на титані в розчині сульфатної кислоти спостерігається наявність двох напівкіл, що узгоджується з літературними відомостями [3]. В роботі також проведено дослідження титанових зразків з покриттям МДО, допованих сполуками РРЕ. Визначено еквівалентні електричні схеми, що описують структуру й стан оксидних покриттів, та визначено параметри електрохімічного імпедансу.

1] Плазменно-электролитическая анодная обработка металлов. Баковец В. В., Поляков О. В., Долговесова И. П. – Новосибирск : Наука. Сиб. отд-ние, 1991. – 168 с.

[2] Гнеденков С. В., Синебрюхов С. Л. Электрохимическая импедансная спектроскопия оксидных слоев на поверхности титана // Электрохимия, 2005. – Том 41. – №8. – С. 963–971.

[3] Кучукбаев Х. Г., Кичигин Б. И., Кондаков Л. В. Импеданс корродирующего титанового электрода в растворах кислот // Защита металлов. –1992, Том 28, №2. – С. 202–209.

ХІМІЧНІ ПЕРЕТВОРЕННЯ В СИСТЕМІ NaF-LiF-LnF_3 (де $\text{Ln} = \text{La, Nd, Sm}$)

Файдюк Н.В., Савчук Р.М., Омельчук А.О.

Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В. І. Вернадського НАН України
savchuk@ionc.kiev.ua

Системи на основі фторидів лужних та рідкісноземельних елементів знаходять використання в багатьох галузях промисловості, зокрема, для виготовлення матеріалів електронної оптики, для переробки відпрацьованого ядерного палива, отримання рідкісноземельних елементів (РЗЕ), тощо [1, 2]. Інформація про хімічні перетворення в таких сумішах необхідна для прогнозу поведінки трансуранових елементів в паливних композиціях ядерних реакторів нового покоління. В зв'язку з цим, вивчення хімічної взаємодії в багатокомпонентних системах має не лише науковий, але й практичний інтерес.

В даному повідомленні приведені результати дослідження хімічної поведінки трифторидів лантану, неодиму, самарію в розплавленій суміші фторидів натрію, літію та цирконію. Дослідження виконані методами диференційно-термічного (ДТА), рентгенофазового (РФА) аналізів, а також ІЧ-спектроскопією.

В ході проведеної роботи виявлено, що із збільшенням концентрації LnF_3 температура плавлення суміші складу NaF-LiF-LnF_3 (де $\text{Ln} = \text{La, Sm, Nd}$) підвищується і наближається до температури плавлення чистого трифториду РЗЕ. Рентгенофазовим аналізом та ІЧ-спектроскопією виявлено утворення сполуки складу NaLnF_4 .

Порівняння отриманих експериментальних результатів дослідження хімічних перетворень в системах складу NaF-LiF-LnF_3 та $\text{LiF-ZrF}_4\text{-LnF}_3$ (де $\text{Ln} = \text{La, Sm, Nd}$) показали, що фториди РЗЕ утворюють складні сполуки змінного складу лише з фторидами натрію та цирконію – NaLnF_4 , LnZrF_7 , $\text{LnZr}_2\text{F}_{11}$, тоді як фторид літію не взаємодіє із компонентами суміші, що обумовлено зменшенням поляризуючої сили катіонів лужних металів в ряду Li^+ , Na^+ , K^+ , Cs^+ .

На основі фізико-хімічних характеристик нонваріатних точок та фазових перетворень в бінарних системах складу NaF-LiF , LiF-LaF_3 , а також NaF-LaF_3 [3] виконана оцінка можливого складу та температури плавлення потрібної евтектичної суміші.

Експериментально встановлено, що суміш розрахованого складу (мол.%): $\text{NaF}(0,44)\text{-LiF}(0,42)\text{-LaF}_3(0,14)$ відповідає евтектиці і має температуру плавлення $\sim 580\text{-}585^\circ\text{C}$. На типових кривих нагрівання в інтервалі температур $570\text{-}650^\circ\text{C}$ реєстрували ендоефект плавлення досліджуваної суміші та ендоефект який, очевидно вказує на присутність перитектики. Вивчення чотирьох політермічних розрізів показали, що суміші складу $\text{NaF}(0,45)\text{-LiF}(0,39)\text{-LaF}_3(0,16)$ та $\text{NaF}(0,40)\text{-LiF}(0,44)\text{-LaF}_3(0,16)$, які можуть відповідати перитектичним точкам досліджуваної системи мають приблизно однакову температуру плавлення – $590\text{-}600^\circ\text{C}$.

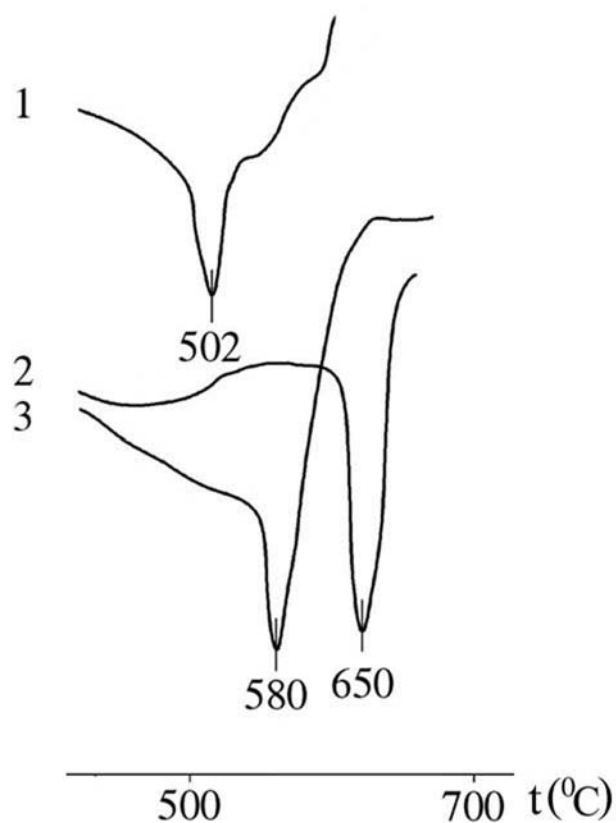


Рис. 1. Криві нагрівання сумішей (мол.%): 1 – $\text{LiF}(50)\text{-ZrF}_4(50)$; 2 – $\text{NaF}(39)\text{-LiF}(61)$; 3 – $\text{NaF}(0,43)\text{-LiF}(0,42)\text{-LaF}_3(0,15)$

[1] Халиев В.Д., Богданов В.Л. // Журн. Всес. Хим. об-ва им. Д.И.Менделеева. 1991. – 36, №5. -с.81-90.

[2] Bowman C.D. Sustained Nuclear Energy without Weapons or Reprocessing Using Accelerator-Driven System // The Proceeding of the III International Conference of Accelerator-Driven Transmutation Technologies, - Praha, (1999).

[3] Федоров П.П. // Журн. неорган. химии. -1999. -44, № 11. -с. 1792-1818.

АНИОН-РАДИКАЛЬНЫЕ СОЛИ TCNQ НА ОСНОВЕ ПРОИЗВОДНЫХ ХИНОКСАЛИНА

Харенко О.П., Зиолковский Д.В.

Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина
o.harenko@gmail.com

Крайняя заинтересованность органическими низкоразмерными проводниками с 70-х годов прошлого столетия привела к таким достижениям, как экспериментальное подтверждение теоретически предсказанных необычных свойств одномерных веществ и их фазовых превращений, а также первым органическим сверхпроводникам.

Однако, вопреки ожиданиям, низкоразмерные органические проводники не нашли широкого применения на практике. Даже открытие плавких проводящих органических металлов на основе анион - радикальных солей (АРС) 7,7,8,8 -тетрацианохинодиметана (TCNQ) не привело к повсеместному распространению устройств на основе этих веществ.

Недавно же, интерес к АРС TCNQ существенно повысился. Одна из наиболее существенных причин, которая привела к повышению интереса – обнаружение новых возможностей по применению АРС в качестве материалов для органических диодов, биосенсоров, фотохромных систем, светоизлучающих устройств и наномагнитов [1].

В Харьковском национальном университете имени Каразина, на кафедре теоретической химии накоплен значительный опыт в исследовании АРС TCNQ.

Ряд недавних исследований АРС с катионами на основе производных пиразина, открыл новые особенности данного класса соединений. Среди них можно отметить возможность образования веществ с квази-двумерным строением [2], а также солей с необычным характером магнитного упорядочения, типичным для спиновых лестниц.

Для дальнейшего изучения закономерностей межмолекулярных взаимодействий в АРС TCNQ и их связи с электрофизическими, оптическими и магнитными свойствами, нами были выбраны соли с катионами на основе производных хиноксалина.

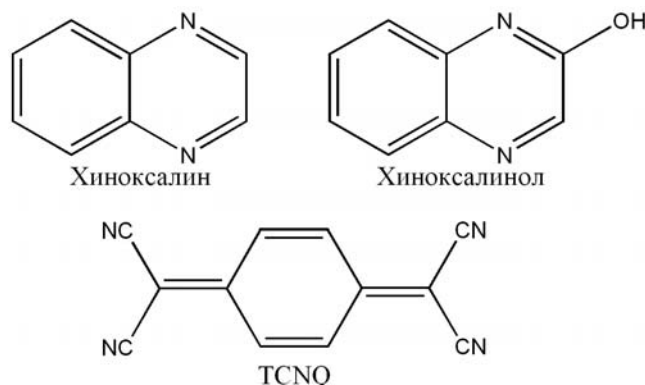
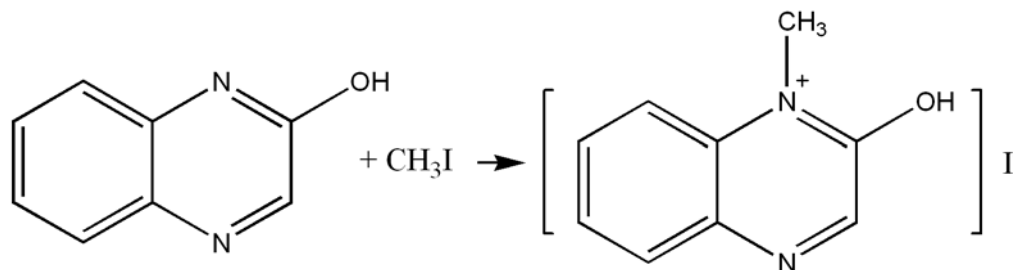
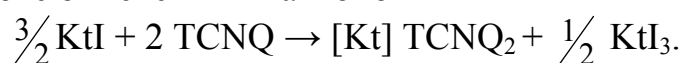


Рис.1. Структурные формулы используемых веществ

В ходе данной работы была проведена очистка исходных веществ, получены промежуточные соли (N-Me-QnOx)I и (N-Me-QnOxOH)I (QnOx – хиноксалин, QnOxOH - хиноксалинол).



В ацетонитрильных растворах были получены интересные продукты – соли TCNQ на основе отмеченных катионов



АПС (N-Me-QnOx)TCNQ₂ и (N-Me-QnOxOH)TCNQ₂ выделены в качестве монокристаллов и исследованы их некоторые физические свойства.

На основании проведенных исследований сделаны выводы о целесообразности дальнейшего изучения АПС TCNQ с гетероциклическими катионами, а также возможностях их практического применения.

[1] B. Barszcz, A Graja, D.V. Ziolkovskiy and V.A. Starodub, Synthetic Methals. V.158 № 6 (2008) 246-250.

[2] D.V. Ziolkovskiy, A.V. Kravchenko, V.A. Starodub, O.N. Kazheva, A.V. Khotkevich, Funct. Mater. 12 (2005) 577.

АНАЛІТИЧНА ХІМІЯ

МОНИТОРИНГ ПОЧВ ПАРКА "ЮНОСТЬ" (г. ХАРЬКОВ) НА СОДЕРЖАНИЕ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ

Арасланова А.М.¹, Стародуб В.А.¹, Коваленко М.С.²

¹ Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина

² Украинский научно-исследовательский институт экологических проблем

alla-araslanova@list.ru

В настоящее время загрязнение почв соединениями химических элементов приобрело глобальный масштаб. Одной из главных проблем почвенного покрова является его загрязнение тяжелыми металлами (ТМ). В основном ТМ попадают в почву с выбросами предприятий черной и цветной металлургии, химической промышленности, автотранспорта и т.д. Поступление ионов ТМ в живой организм нарушает процессы метаболизма, угнетает рост и развитие. Поэтому почвенно-биологические исследования имеют важное значение. Непосредственно загрязнению почв Харькова и Харьковской области уделяется повышенное, но все-таки недостаточное внимание.

В связи с этим мы провели мониторинг почв парка "Юность" на содержание ТМ (Ni,Pb,Cr,Cu,Mn,Zn,Cd). Парк "Юность" находится на Залютино и является одним из самых молодых и живописных парков нашего города.

Концентрации ТМ определялись атомно-абсорбционным методом по методикам, разработанными УкрНИИЭП. Для выявления подвижной формы ТМ использовали ацетатно-аммонийный буфер с рН=4,8. Были изучены пробы почв в 20 точках: на разных расстояниях (1м; 5м; 20м; 50м; 100м; 150м; 200м.) от автомагистрали Полтавский шлях и равномерно по всей территории. Пробы почвы отбирались по ГОСТ 17.4.4.02-84. Объединенная проба составлялась методом конверта с глубины 0-20 см. Измерения проводились на атомно-абсорбционном спектрофотометре Z-8000 фирмы HITACHI (Япония). В данном методе для автоматизации пробы используется пламя ацетилен-воздух, которое дает возможность достичь температуры около 2600°C.

Анализ полученных результатов показывает, что в радиусе до 50 м. от автомагистрали, где находится детская площадка, содержание Pb превышает ПДК. Значительный уровень загрязнения фиксируется на расстоянии 50-100 м, относительно плавно снижаясь при удалении. Для каждой точки и элемента рассчитаны коэффициенты концентрации элементов (KD) и суммарный показатель загрязнения (ZC). В результате проведенной работы установлено, что наибольший вклад в загрязнение данной территории вносят металлы: Cu,Pb,Zn. Источником загрязнения могут служить Харьковский завод электромонтажных изделий и Харьковский механический завод, которые расположены в нескольких километрах от парка.

ВИЗНАЧЕННЯ БІОЛОГІЧНО АКТИВНОГО ЛІГАНДУ 3-(5-МЕТИЛ-1,2,4-ТРИАЗОЛО[4,3-А]-ХІНОЛІН)-ПРОПАНОВОЇ КИСЛОТИ МЕТОДОМ КОМПЛЕКСОНОМЕТРИЧНОГО ТИТРУВАННЯ

Коваленко Д.С., Луганська О.В., Бондаренко С.В.

Запорізький національний університет

Daniil_kovalenko@yahoo.com

Аналітична хімія тісно пов'язана з різними галузями науки та виробництва. Хімічний аналіз використовують для контролю якості сировини, напівфабрикатів та готової продукції. Кожна галузь науки та виробництва ставить перед аналітичною хімією свої специфічні задачі. Так, наприклад в медицині велике значення має якісне виявлення та кількісне визначення окремих біологічно активних сполук, які можуть знаходитись в ліках, фізіологічних рідинах, або в живих тканинах. Це потребує застосування дуже складних, тривалих та дорогих методів аналізу, які не завжди дозволяють визначити певну окрему сполуку. Разом з цим від аналітичної хімії вимагають розробки більш чутливих та точних експрес-методів аналізу, які необхідні для оперативного контролю технологічних, біохімічних та хімічних процесів. Раніше нами був запропонований експрес-метод комплексонометричного титрування біологічно активного ліганду 3-(5-метил-1,2,4-триазоло[4,3-а]хінолін)-пропанової кислоти з іонселективним кристалічним електродом ЭЛИС-131Cu оберненим відносно іонів Cu^{2+} згідно ГОСТ – 22261-94, ТУ-4515-015-35918409-2002, електродом порівняння являвся хлорсрібний електрод ЭВЛ-1МЗ.1. Цей метод дозволяє визначити кількісно ліганд в малих концентраціях за рахунок утворення комплексної сполуки з катіоном міді (II) постійного складу, але наявність інших органічних лігандів заважає аналізу. Тому застосування вище згаданого методу обмежено.

Розробка нових іон селективних електродів продовжує залишатись одним із найважливіших напрямків у аналітичній хімії. Якщо початковий етап розвитку іонометрії був пов'язаний з інтенсивним пошуком нових електродних матеріалів і нових конструкцій іонселективних електродів, то пізніше головна увагу приділялася більш глибокому вивченню впливу різних факторів на основні електродні властивості іонселективних електродів. До основних електрохімічних характеристик іон селективних електродів належать межа визначення визначуваного іона, збереження Нерстівської залежності потенціалу від концентрації, діапазон лінійності відгуку, дрейв потенціалу та час життя іонселективного електроду. На ці електродні характеристики впливають природа електродноактивної речовини, що використовується, розчинність останньої у воді, рН аналізованого розчину, властивості мембранного розчинника, вид конструкції іон селективного електрода. Актуальним являється дослідження впливу даних факторів, урахування яких дозволить покращити характеристики електродів і прогнозувати електрохімічні властивості іон селективних електродів при їх розробці для нових класів речовин.

Модифікація методу потенціометричного титрування з використанням іонселективного електрода, оберненого до біологічно активного ліганду, дозволяє підвищити чутливість та точність аналізу. Завдяки використанню іонселективного електрода, оберненого до аніону 3-(5-метил-1,2,4-триазоло[4,3-а]хінолін)-пропанової кислоти, нова методика дозволяє визначати сполуку в широкому інтервалі концентрацій, в присутності інших неорганічних та органічних лігандів, в фізіологічних рідинах, або в живих тканинах.

КИНЕТИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТАЛЛИЯ

Бондаренко Я.А., Панталер Р.П.

НТК "Институт монокристаллов" НАН Украины

ataman@isc.kharkov.com

Соединения таллия отличаются высокой токсичностью, в связи с этим актуальным является разработка быстрых методов контроля содержания таллия в отходах производства монокристаллов галогенидов щелочных металлов, активированных соединениями таллия.

Из химических методов определения микроколичеств таллия наибольшей чувствительностью характеризуются кинетические методы анализа.

Установлено, что соединения таллия катализируют реакцию некоторых производных 1-нафтиламина, особенно 1-диэтил-(1'-нафтил)-этилендиамина в присутствии перйодата калия и йодидов в щелочной среде.

Предварительные данные были получены на капельной пластинке. В результате взаимодействия реагентов образуется осадок желтого цвета. Установлено, что в присутствии микрограммовых количеств таллия реакция протекает быстрее, чем в его отсутствие.

Для получения достоверных результатов, подкрепленных инструментально, исследовали реакцию спектрофотометрическим методом. Продукт окисления 1-диэтил-(1'-нафтил)-этилендиамина характеризуется максимумом светопоглощения при 480 нм. Определены оптимальные концентрации реагентов.

При построении градуировочного графика использовали зависимость величины, обратной времени достижения светопоглощения 0,5 или, поскольку реакция окисления 1-диэтил-(1'-нафтил)-этилендиамина характеризуется наличием индукционного периода, длительность которого зависит от концентрации таллия, использовали зависимость величины, обратной индукционному периоду от концентрации таллия. В последнем случае для построения градуировочного графика сначала строили зависимость светопоглощения от времени протекания реакции в интервале от 30 до 900 секунд. После этого рассчитывали точку пересечения прямых линий – горизонтального участка, характеризующего длительность индукционного периода реакции, и наклонного вертикального участка, характеризующего протекание самой реакции – решением системы уравнений. Точка пересечения и есть индукционный период реакции. Затем строили зависимость величины обратной индукционному периоду от концентрации таллия.

Линейная зависимость наблюдается при концентрациях таллия более 0,05 мкг/мл.

МЕТОДЫ ГРАДУИРОВКИ ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОЙ ЯЧЕЙКИ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОНСТАНТ ХИМИЧЕСКИХ РАВНОВЕСИЙ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Булгакова А.В., Варченко В.В., Камнева Н.Н., Бойченко А.П.
Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина
boichenko@univer.kharkov.ua

Исследование констант химических равновесий продолжается уже более 100 лет, начиная с работ Оствальда (1888), Бредига (1894), Кольрауша (1893), Гудвина (1894) и Бодландера (1901). Одним из наиболее распространенных, достоверных и быстрых методов определения констант диссоциации и комплексообразования является рН-метрическое титрование. Однако, несмотря на долгую историю развития метода рН-метрического титрования, публикации результатов исследований в международных журналах и наличия рекомендаций ИЮПАК по определению констант химических равновесий, существуют особенности применения метода в разных странах. В первую очередь различия касаются методов градуировки рН-метрической ячейки.

Так, авторы, работающие на территории стран бывшего СССР, продолжают традиционно проводить градуировку с использованием стандартных буферных растворов. Константы равновесий, полученные в таком случае, называют константами Бренстеда или "смешанными", так как при расчете используются равновесные концентрации частиц, входящих в уравнение закона действующих масс, и активность ионов водорода. Часто, однако, условия, при которых проводится определение констант равновесий (ионная сила и природа фонового электролита), отличаются от условий градуировки рН-метрической ячейки. Вследствие чего измеренные в таких условиях значения рН не могут быть соотнесены с активностью ионов водорода. Более важной проблемой при градуировке по стандартным буферным растворам является определение констант равновесий титрованием в кислой ($\log[\text{H}^+] > -4$) и щелочной среде ($\log[\text{H}^+] < -10$), когда нельзя пренебречь вкладом равновесных концентраций ионов водорода и гидроксидов в уравнения материального баланса, и необходимы данные об их равновесных концентрациях.

Другой подход к градуировке рН-метрической ячейки для определения констант равновесий основан на концентрационной шкале и позволяет напрямую связать значения электродвижущей силы (э.д.с.) с концентрацией протонов и гидроксид ионов в растворе.

В этой работе проанализированы методы градуировки рН-метрической ячейки в шкале концентраций, основанные на (i) построении зависимости э.д.с. от $\log[\text{H}^+]$; (ii) титровании сильным основанием сильной кислоты; (iii) титрованием сильным основанием слабой кислоты. Проведено их сравнение с методами градуировки по буферным растворам, проанализированы преимущества и недостатки каждого метода.

ФЛУОРИМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ АКТИВИРУЮЩЕЙ ДОБАВКИ ЦЕРИЯ В ДИГИДРОФОСФАТЕ КАЛИЯ

Вербицкая Ю.В.¹, Ивкова Т.И.², Поврозин Е.А.², Юрченко О.И.¹

¹ Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина

² НТК "Институт монокристаллов" НАНУ

ivkova@isc.kharkov.com

Монокристаллы группы дигидрофосфата калия (КДФ) широко используются в качестве функционального оптического материала для лазерного приборостроения [1]. В последние годы широко проводятся исследования по введению в кристаллы этой группы активирующих добавок редкоземельных элементов с целью получения сцинтилляторов для детектирования быстрых нейтронов [2]. В качестве люминесцирующей добавки наиболее часто применяют церий. Церий вводят в КДФ в виде раствора солей Се (III) в концентрациях от 0,1 – 0,001% масс. Вследствие влияния различных факторов общее содержание церия в выращенных кристаллах значительно меньше введенных концентраций и иногда доходит до $1 \cdot 10^{-4}$ % масс.

Целью данной работы было исследовать оптимальные условия реакции взаимодействия риванола (2-этокси-6,9-диаминоакридин лактат) с ионами Се (IV) и на их основе разработать чувствительную флуориметрическую методику определения $(0,1 - 1,0) \cdot 10^{-3}$ % Се (III, IV) в кристаллах КДФ. Спектры флуоресценции измеряли на спектрофлуориметре "Varian" (USA), измерение интенсивности флуоресценции проводили на флуориметре "Квант" (Россия), используя для возбуждения флуоресценции светофильтр УФС – 1, а в качестве вторичного светофильтра – ЖЗС – 5.

Раствор риванола в сернокислых средах при облучении ультрафиолетовым излучением обладает зелёной флуоресценцией $\lambda_{\max} = (490 \pm 2)$ нм, которая падает при окислении ионами церия (IV) (рис. 1).

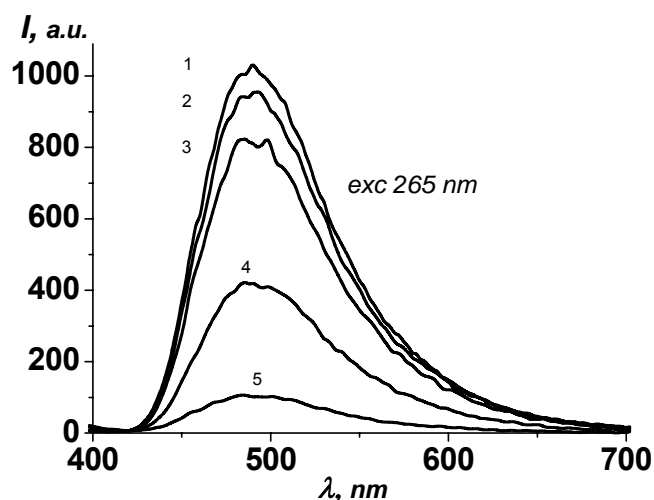


Рис. 1. Спектры флуоресценции растворов: 1 – риванола (Riv), 2, 3, 4, 5 – Riv в присутствии ионов Се (IV): $c(\text{Ce (IV)}) = 0,7; 1,42; 3,57$ и $4,9 \cdot 10^{-6}$ моль/л соответственно; $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,5$ моль/л; $c(\text{Riv}) = 1,5 \cdot 10^{-6}$ моль/л.

В работе было изучено влияние концентраций серной кислоты и риванола на величину аналитического сигнала, в качестве которого использовали относительную флуоресценцию растворов (ΔI) – уменьшение флуоресценции исследуемых растворов по отношению к холостой пробе: $\Delta I = I_{\text{хол.}} - I_{\text{исп.}}$, принимая $I_{\text{хол.}} = 100\%$.

В результате были найдены оптимальные условия реакции: 0,4 – 0,5 моль/л H_2SO_4 , $(1,0 - 1,8) \cdot 10^{-6}$ моль/л риванола, и на их основе разработана методика, в которой снижение флуоресценции реагента пропорционально концентрации церия в интервале 0,05 – 0,5 мкг/мл. Предел определения, рассчитанный по 3S-критерию, равен 0,02 мкг/мл церия.

Анализ общего содержания церия (III, IV) проводили после окисления ионов Се (III) персульфатом аммония в сернокислой среде в присутствии Ag^+ -ионов в качестве катализатора.

Проверка правильности разработанной методики на модельных растворах КДФ по методу "введено-найдено" с использованием t-критерия ($P = 0,95$) показала, что в интервале концентраций 0,05 – 0,50 мкг/мл церия значения относительного стандартного отклонения S_r не превышают 0,12.

[1] Функциональные материалы для науки и техники. Сб. статей под ред. В.П. Семиноженко. – Харьков: "Институт монокристаллов". 2001. – 624 стр.

[2] Воронов А.П., Сало В.И., Пузиков В.М. / Тезисы докладов международной конференции "ИСМАРТ – 2008", 16 – 21 ноября, 2008. – Харьков. – С. 70.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПОЛИГЕКСАМЕТИЛЕНГУАНИДИНА И ТРИФЕНИЛМЕТАНОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ

Галимбиевская Е.А., Чмиленко Т.С., Чмиленко Ф.О.

Днепропетровский национальный университет имени Олеся Гончара
g-e-a@list.ru

Повышенный интерес к организованным в наномасштабе средам наблюдается как в фундаментальных, так и в прикладных исследованиях, обусловленных применением биоподобных систем для интенсификации аналитических реакций и процессов.

Одним из актуальных путей создания высокоорганизованных сред является использование полиэлектролитов, а именно поликатионов.

Понимание процесса сольбилизации и образования комплексов включения молекул полиэлектролитов в процессе их самоорганизации, основывается на изучении геометрического строения молекулы, их взаимодействия и пространственной упаковки.

В работе представлен квантово-химический расчёт структуры молекулы полигексаметилгуанидина и определены её геометрические характеристики.

Для вывода прогностических соотношений целесообразно использовать полуэмпирические квантово-химические методы. Квантово-химические расчёты проводили методом РМЗ с полной оптимизацией геометрии. Предварительную оптимизацию осуществляли методом молекулярной механики (процедура ММХ). Задавали условие, чтобы норма градиента не превышала 0,1 ккал/(А моль), использовали алгоритм Полака-Рибьере.

Проведено сравнение квантово-химических и геометрических параметров разных форм молекулы красителя бромфенолового красного. Найдены зависимости основных межъядерных расстояний и углов молекулы, рассчитана наиболее устойчивая конформация, установлена структура молекулярных орбиталей, рассчитаны величины электростатических потенциалов.

Показано, что молекула полигексаметилгуанидина характеризуется наличием упорядоченности в структуре, способна образовывать в растворе супрамолекулярные комплексы включения "гость-хозяин".

ФЕНОЛ-ІНДУКОВАНА МІЦЕЛЯРНА ЕКСТРАКЦІЯ СЕРЦЕВО-СУДИННИХ ФАРМПРЕПАРАТІВ ФАЗАМИ НПАР

Гонта Н.А.

Київський національний університет імені Тараса Шевченка

honta@univ.kiev.ua

Останнім часом широкого застосування набувають низькотемпературні варіанти міцелярної екстракції індукованими фазами неіонних поверхнево-активних речовин (НПАР) при температурі помутніння для визначення мікрокомпонентів гібридними методами. Особливістю таких міцелярно-екстракційних систем є стимуляція фазового розшарування у водних розчинах НПАР гідротропними добавками, які суттєво знижують температуру фазових переходів. Однією з найбільш ефективних гідротропних добавок у таких системах є фенол.

При класичній міцелярній екстракції основними факторами, що визначають параметри розподілу є гідрофобність та структура субстрату. На відміну від класичної міцелярної екстракції при нагріванні, у літературі практично відсутні роботи, що визначають та узагальнюють закономірності розподілу субстратів між водною та фенол-індукованою фазами НПАР. Тому у роботі досліджено міжфазовий розподіл серцево-судинних фармпредпаратів для встановлення основних закономірностей та відмінностей класичної та фенол-індукованої міцелярної екстракції фазами НПАР.

Встановлено, що із збільшенням гідрофобності ($\lg P$) досліджуваних препаратів ступінь їх вилучення в індивідуальну та фенол-індуковану міцелярні фази монотонно зростає з виходом на плато при $\lg P > 3$. При цьому, характер залежності $R = f(\lg P)$ дозволяє умовно виділити три групи препаратів залежно від їх гідрофобності. До першої умовно виділеної групи віднесли гідрофільні препарати з $\lg P < 1$, які більш ефективно вилучаються в індивідуальну міцелярну фазу Triton X-100. Другу групу складають помірно гідрофобні препарати з $1 < \lg P < 3$, для яких характерна більш ефективна міцелярна екстракція субстратів у фенол-індуковані міцелярні фази НПАР. Високо гідрофобні препарати з $\lg P > 3$ практично повністю ($R > 99\%$) вилучаються у температурно- та фенол-індуковані міцелярні фази і складають третю умовно виділену групу.

Досліджена можливість моделювання параметрів температурно- та фенол-індукованої міцелярної екстракції фармпредпаратів першої умовно виділеної групи ($\lg P < 1$) за допомогою множинних регресій, які враховують гідрофобність та структуру (оцінювали індексом молекулярного зв'язування першого порядку $^1\chi$) субстратів. Розраховані множинні регресії та їх метрологічні характеристики наведені у табл. 1.

Встановлено, що основним фактором, який визначає ефективність вилучення дослідженого ряду фармпредпаратів є гідрофобність субстрату. При цьому залежності у координатах $\lg D = f(\lg P)$ "якісно" лінійні для обох міцелярно-екстракційних систем, рівняння (1) та (4). Примітно, що значення

коефіцієнту при $\lg P$ для рівняння (1) більше ніж для рівняння (4). Крім цього, для немодифікованої системи індивідуального Triton X-100 значення коефіцієнту лінійної кореляції вище у порівнянні з екстракцією фенол-індукованими фазами.

Табл. 1. Значення критерію Фішера (F), стандартної похибки моделі (S), коефіцієнту лінійної кореляції (r^2) та середньої абсолютної похибки (M) для регресій (1)-(6)

Рівняння		r^2	S	M	F
Міцелярна екстракція індивідуальними фазами					
1	$\lg D = 1,83 + 0,26 \cdot \lg P$	97,5	0,10	0,06	76
2	$\lg D = 0,68 + 0,14 \cdot {}^1\chi$	54,9	0,44	0,24	2,4
3	$\lg D = 2,12 + 0,31 \cdot \lg P - 0,04 \cdot {}^1\chi$	99,0	0,09	0,04	50
Фенол-індукована міцелярна екстракція					
4	$\lg D = 1,29 + 0,18 \cdot \lg P$	93,7	0,11	0,07	30
5	$\lg D = 0,57 + 0,09 \cdot {}^1\chi$	45,3	0,33	0,19	1,7
6	$\lg D = 1,65 + 0,23 \cdot \lg P - 0,05 \cdot {}^1\chi$	98,4	0,08	0,03	31

Мінімальні значення F та r^2 для рівнянь (2) та (5) показують, що безпосередньо значення індексу молекулярного зв'язування на параметри розподілу субстратів впливає значно менше. Крім того, для цих регресій, значення стандартної та середньої абсолютної похибок моделі є найбільшими. Більш значний вплив структури на коефіцієнти розподілу субстратів спостерігається при екстракції індивідуальними фази НПАР і пояснюється високим ступенем "організованості" утвореної міцелярної фази.

Поєднання величин ${}^1\chi$ та $\lg P$ забезпечує покращення метрологічних характеристик регресій (3) та (6) у порівнянні з лінійними моделями (1), (2), (4) та (5). Тобто, підключення фактора ${}^1\chi$ до загальної гідрофобності $\lg P$ статистично значимо покращує моделі міцелярної екстракції досліджених фармпрепаратів, що підтверджує вплив структури молекул субстратів на параметри їх міжфазового розподілу. Примітно, що для множинних регресій (3) та (6) більше значення внеску величини $\lg P$ у коефіцієнт розподілу препаратів в індивідуальній системі НПАР у порівнянні з фенол-індукованою зберігається. Крім того значення коефіцієнту при $\lg P$ для всіх досліджених регресій < 1 , що свідчить про логічне більш ефективне вилучення гідрофільних серцево-судинних фармпрепаратів в н-октанол, ніж у міцелярні фази. З іншого боку, коефіцієнт при ${}^1\chi$ у множинних регресіях (3) та (6) має від'ємне значення, що вказує на очікуване утруднення міцелярно-екстракційного вилучення при збільшенні розгалуженості молекул субстратів.

На основі отриманих даних, у роботі запропоновані лінійні регресії, що враховують як гідрофобність, так і будову молекул досліджених фармпрепаратів, і які дозволяють проводити прогнозування параметрів міцелярної екстракції модельних реагентів з прийнятною точністю.

АТОМНО-ЭМИССИОННОЕ С ИНДУКТИВНО-СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ ОПРЕДЕЛЕНИЕ Са, К, Li И Mg В МЕТАЛЛИЧЕСКОМ ЦИРКОНИИ ВЫСОКОЙ ЧИСТОТЫ

Григорова А.В.¹, Юрченко О.И.¹, Беликов К.Н.²

¹ Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина

² НТК "Институт монокристаллов" НАН Украины

В настоящее время актуальным является изучение и обобщение проблемы циркония "реакторной чистоты", а именно определение примесного состава данного металла. Примеси влияют на механические свойства циркония и величину поперечного сечения захвата тепловых нейтронов, поэтому в технологии стремятся получать наиболее чистые от примесей материалы и данные аналитического контроля служат главным показателем этой чистоты для исходных и конечных продуктов производства.

Найден наиболее эффективный метод переведения в раствор компактного циркония. Подготовку проб к анализу проводили "мокрым" сплавлением, используя смесь $H_2SO_4 - (NH_4)_2SO_4$. Процедура пробоподготовки была оптимизирована в плане минимизации депрессирующего влияния серной кислоты. Содержание матричного элемента в растворе составляло 10 г/дм^3 . Измерения проводили на атомно-эмиссионном спектрометре с индуктивно-связанной плазмой Trace Scan Advantage (Thermo Jarrell Ash, США). Определяли содержание анализируемых микроэлементов в холостой пробе для оценки уровня загрязнений, вносимых в процессе разложения.

Так как проводили определение микропримесей в растворах с высоким содержанием основного компонента и минеральной кислоты, было неизбежным наличие матричного эффекта, влияние которого устраняли с помощью метода стандартных добавок.

Для выбора условий анализа проводили оптимизацию основных операционных параметров последовательным однопараметрическим способом.

Наличие спектральных помех, обусловленных "богатым" спектром циркония, контролировали с использованием базы данных спектральных линий программного обеспечения спектрометра. Выбор аналитических линий проводили, учитывая удельные чувствительности линий определяемого элемента и мешающих линий циркония.

Для проверки правильности результатов анализа использовали метод "введено-найдено".

Достигнутые пределы обнаружения элементов-примесей составили: $2 \cdot 10^{-4}$ мас. % для Са; $1 \cdot 10^{-4}$ мас. % К; $5 \cdot 10^{-6}$ мас. % Li; $5 \cdot 10^{-5}$ мас. % Mg. Относительное стандартное отклонение не превышало 10 %.

ВПЛИВ ПОЛОЖЕННЯ ЗАМІСНИКА НА СОРБЦІЙНУ АКТИВНІСТЬ СИЛІКАГЕЛЕЙ, МОДИФІКОВАНИХ N-(2-МЕРКАПТОФЕНІЛ) ТА N-(4-МЕРКАПТОФЕНІЛ)-N'-ПРОПІЛСЕЧОВИННИМИ ГРУПАМИ

Гудима Н.В.

Інститут біоколоїдної хімії ім. Ф.Д. Овчаренка НАН України

gunava@yandex.ru

Відомо, що сорбційна активність хімічно модифікованих силікагелів (ХМС) обумовлюється природою ковалентно зв'язаного з поверхнею ліганду та його здатністю до комплексоутворення з певними металами. Для вилучення “м'яких” металів широко використовуються ХМС з прищепленими сірковмісними сполуками, зокрема з тіольними групами. Активність меркаптогрупи обумовлена іонізацією зв'язку S–H та нуклеофільними властивостями атома сірки. Метою даної роботи було дослідити вплив положення SH-групи на активність силікагелів, модифікованих меркаптофенільними групами.

В даній роботі розглянуто мови сорбції срібла (I), паладію (II) та золота (III) на силікагелі, модифікованому N-(2-меркаптофеніл)- та N-(4меркаптофеніл)-N'-пропілсечовинними групами (сорбент із замісником в о-положенні – МФПСС I та сорбент із замісником в п-положенні – МФПСС II, відповідно) в залежності від положення замісника.

Встановлено оптимальні умови сорбції даних металів на МФПСС I та МФПСС II. Результати представлено в табл. 1. За даних умов золото (III) та паладій (II) сорбуються на 99 %, а сорбція срібла (I) становить 75 %.

Табл. 1. Оптимальні умови сорбції благородних металів на МФПСС I та МФПСС II

Назва сорбенту	pH сорбції Au(III)	pH сорбції Pd(II)	pH сорбції Ag(I)	$\tau_{\text{сорбції}}$, Au(III), хв.	$\tau_{\text{сорбції}}$, Pd(II), хв	$\tau_{\text{сорбції}}$, Ag(I), хв
МФПСС I	2 – 2,5	2,7 – 4	3 – 5	10 – 15	30 – 40	10 – 15
МФПСС II	0,5 – 2,5	2,5 – 4	3 – 5	5 – 10	20 – 30	5 – 10

Сорбційна ємність за однакової кількості прищеплених функціональних груп за золотом (III) для МФПСС I в 3 рази менше, ніж для МФПСС II; за паладієм (II) та сріблом (I) – в 2 рази для МФПСС I в порівнянні з МФПСС II.

На основі проведених досліджень встановлено, що за однакової концентрації прищеплених функціональних груп активність сорбенту із замісником в о-положенні, відносно вказаних металів, менша порівняно із замісником в п-положенні, що обумовлено зміною структури та комплексоутворюючої здатності ліганду при синтезі сорбенту.

ВЗАЄМОДІЯ 0,0'-ДИГІДРОКСОЗАМІЩЕНИХ АЗОБАРВНИКІВ З ІОНАМИ ОСМІЮ (IV)

Добрянська О.П., Каличак О.Я.

Львівський національний університет імені Івана Франка

olya_dobryanska@ukr.net

Головним завданням спектрофотометричного методу аналізу є пошук та вивчення перспективних високочутливих органічних реагентів для визначення іонів осмію(IV) у складних об'єктах. До таких реагентів можна віднести 0, 0' - дигідроксозаміщені азобарвники, які широко використовуються в аналітичній практиці як металіндикатори для комплексонометричного визначення багатьох металів [1-2]. В літературі відсутні дані щодо їх комплексоутворення з платиноїдами, в тому числі з Os (IV). Тому метою нашого дослідження є вивчення взаємодії іонів осмію(IV) з 0, 0' - дигідроксозаміщеними азобарвниками, що дало б можливість розширити їх застосування та розробити нові спектрофотометричні методики визначення Os (IV) в реальних об'єктах, для розробки нових селективних і чутливих спектрофотометричних методик визначення Осмію.

Нами досліджувалось комплексоутворення іонів осмію (IV) з представниками 0, 0' - дигідроксозаміщених азобарвників – еріохром синьо чорним Р (кальконом), кислотним хром темно-синім (КХТС) та еріохром чорним Т.

Експериментально досліджено, що іони осмію (IV) утворюють забарвлені комплексні сполуки з кожним барвником [3]. Для встановлення оптимальних умов комплексоутворення спектрофотометричне визначення осмію проводили в широких межах кислотності середовища, а також вивчили вплив температури, концентрації реагентів на максимальний вихід комплексних сполук осмію. Досліджено, що нагрівання значно підвищує швидкість комплексоутворення осмію з реагентами. Лише комплексна сполука осмію (IV) з ЕЧТ оливкового кольору утворюється при стоянні розчинів протягом 10 хв при кімнатній температурі і зберігається тривалий час. Співвідношення компонентів у комплексах було досліджено методом насичення та ізомолярних серій. Спектрофотометричні характеристики комплексних сполук осмію (IV) з дослідженими азобарвниками наведено у табл. 1.

Одержані реакції використані нами для визначення Os (IV) у інтерметалідах складу: Nb-Os-Si та природних об'єктах. Робочий діапазон концентрацій осмію становить 1-100 мкг/мл. Відносна похибка визначення не перевищує 3-5 %, тривалість аналізу (без пробопідготовки) становить ~ 1 год.

Табл.1 Спектрофотометричні характеристики комплексних сполук Os (IV) з O, O' - дигідроксозаміщеними азобарвниками

Комплекс	λ_{\max} , нм	pH _{опт}	Нижня межа визначення, $C \times 10^6$, М	$\epsilon_{\lambda} \times 10^{-3}$, л моль ⁻¹ см ⁻¹	Ме : L	Лінійність $CMe \times 10^5$, М
Os (IV)-ЕЧТ	370	10,0	4,2	1,1	3:2	1,51 – 75,0
Os (IV)-ЕЧТ	480	2,5	0,9	7,4	1:1	0,75 – 75,0
Os (IV)-КХТС	340	11,2	5,5	4,8	2:1	0,60 – 3,22
Os (IV)-CaI	450	3,8	2,0	1,4	2:3	0,38 – 7,58

[1] Бишоп Э. Индикаторы. Т. 1. М.: Мир, 1976. - 494 с.

[2] Горюшина В.Г., Романова Е.В. Эриохромчерный Т и карминовая кислота как индикаторы при комплексонометрическом определении циркония// Зав. лаб. - 1957. - Т.23, №7. - С.781-784.

[3] Врублевська Т., Добрянська О., Михалина Г. Спектрофотометрія іонів осмію (IV) з еріохром синьо-чорним Р у кислому середовищі// Вісн. Львів. ун-ту. Сер. хімічна. – 2008. – Вип. 49. Ч.1 - С.185-191.

ТЕСТ-МЕТОДЫ ВЫЯВЛЕНИЯ ФАЛЬСИФИЦИРОВАННЫХ БЕНЗИНОВ

Змеева А.В., Рокун А.Н.

Донецкий национальный университет
antzmeeva@yandex.ru

В состав товарных бензинов для повышения их октанового числа вводят антидетонационную присадку ферроцен – дициклопентадиенилжелезо (C_5H_5)₂Fe.

Однако содержание ферроцена в бензинах жестко ограничивается, так как его избыток приводит к тому, что при сгорании бензина в автомобильных двигателях образуются оксиды и другие соединения железа, которые, отлагаясь на деталях поршневой части двигателя и свечах зажигания, приводят к их преждевременному выходу из строя.

Для оперативного контроля качества моторных топлив на содержание металлосодержащих присадок необходимы экспрессные и безопасные методы.

С целью разработки тест-метода определения ферроцена в бензине предложено использование цветной реакции ферроцена с хлоридом железа(III), нанесенным на различные адсорбенты: бумагу, волокнистые материалы, пенокубики, а так же проведение экстракции ферроцена водным раствором хлорида железа(III). При взаимодействии хлорида железа(III) с ферроценом образуется тетрахлорферрат ферроцена - одна из наиболее устойчивых солей ферроцена. В зависимости от концентрации ферроцена в бензине на бумаге появляется пятно синего или сине-зеленого цвета различной интенсивности.

При выборе оптимальных условий проведения фотометрической реакции изучено влияние различных факторов, обеспечивающих наибольшую контрастность изменения окраски: pH раствора реагента, концентрации реагента, времени контакта фаз, компонентного состава бензинов. Применяли визуальное и фотоколориметрическое детектирование аналитического сигнала. Для сравнения использовали стандартные растворы ферроцена в бензине. Отсутствие систематической погрешности в результатах тест-определений ферроцена установлено на модельных растворах бензина методом "введено-найдено" и сравнением с результатами анализа бензина стандартным фотоколориметрическим методом [1]. Разработанные тест-методы опробованы при анализе бензинов различных марок и товаропроизводителей. Их применение позволило выявить фальсифицированные бензины и предотвратить поступление некачественного бензина для реализации потребителям на АЗС.

[1] ГОСТ Р 52530-2006. Бензины автомобильные. Фотоколориметрический метод определения железа.

РІЗНОРІДНА АСОЦІАЦІЯ КСАНТЕНОВИХ РЕАГЕНТІВ З ПОЛІКАТІОНАМИ

Ключник Л.О., Чмиленко Т.С., Чмиленко Ф.О.

Дніпропетровський національний університет ім. О. Гончара
analyticdnu@mail.ru

Модифікація органічних барвників дозволяє змінювати їх властивості, вдосконалювати та створювати нові аналітичні реагенти. Запропоновано модифікувати органічні реагенти поліелектролітами, при цьому принципово новий аналітичний реагент створюється у об'ємі розчину шляхом формування на потікатіоні моношару, який у подальшому приймає участь у хімічній функціоналізації та побудові інших хімічних архітектурних форм.

Нами досліджено хіміко-аналітичні характеристики органічного реагенту фенілфлуорону (ФФ) у розчині в присутності поліелектроліту – полігексаметиленгуанідиній хлориду (ПГМГ). В залежності від умов ПГМГ може виступати як катіонний, так і як амфифільний поліелектроліт. Взаємодія у системі ПГМГ–ФФ вивчалася в області рН 10,5–11,5, близькій до рК ПГМГ. Встановлено утворення асоціатів різного складу. Криві залежності оптичної густини розчину від концентрації полікатіону мають характеристичні екстремальні точки, що відповідають складу гетероасоціатів: 8 : 1; 4 : 1; 2 : 1; 3 : 2; 1 : 1. Введення ПГМГ зміщує $\Delta\text{pH}_{1/2}$ асоціату ФФ–ПГМГ в кислу область більш ніж на 1,5 одиниць. $\Delta\text{pH}_{1/2}$ асоціату знаходиться в залежності від його складу.

ГИБРИДНЫЕ НЕЙРОННЫЕ СЕТИ КАК АППАРАТ КЛАССИФИКАЦИИ ХИМИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Краснянчин Я.Н., Пантелеймонов А.В.

Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина
yaroslava.kr@mail.ru

Компьютерная многопараметрическая идентификация сложных органических объектов является одним из основных направлений современной хемометрии и существенно влияет на развитие количественного химического анализа.

В задачах идентификации химических веществ большую роль играет процедура их классификации. Отнесение объектов к определенным классам по массивам их физико-химических характеристик облегчает процедуру их идентификации и позволяет делать выводы об идентификации веществ более достоверными. Авторы с целью увеличения достоверности классификации веществ по набору данных применили робастные алгоритмы, основанные на теории нечетких множеств и аппарате искусственных нейронных сетей – гибридных нейронных сетях.

Нечеткий гибридный классификатор может быть описан следующим образом.

Слой 1. Выходы данного слоя – степени принадлежности входных переменных определенным для них нечетким множествам (например, функция принадлежности колоколообразного вида).

Слой 2. Каждый нейрон этого слоя является гибридным (нечетким) нейроном "И", его выход образуется с применением треугольной нормы.

Слой 3. Нейроны данного слоя являются обычными (стандартными) нейронами, входами которых являются линейные (взвешенные) комбинации выходов нейронов предыдущего слоя, а выходы формируются с использованием активационных функций сигмоидного типа. Эти выходы трактуются как степени принадлежности предъявленных объектов к тому или иному классу.

Данный алгоритм был проверен на тестовой выборке, состоящей из 76 растворителей, каждый из которых обладает набором из 9 параметров, а также на модельных данных, характеризующихся отличием в структуре. Затем алгоритм был применен к классификации сложных органических молекул по данным многооткликового эксперимента. Результаты показали, что алгоритм нечеткого гибридного классификатора обладает повышенной достоверностью и адаптивностью результатов по сравнению с аналогами.

Авторы выражают благодарность профессору Ю.В. Холину за помощь в работе.

УЛУЧШЕНИЕ МЕТРОЛОГИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК МЕТОДИКИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ФЕРРОЦЕНА В БЕНЗИНЕ

Лазарева Е.В., Рокун А.Н.

Донецкий национальный университет
rokun@mail.ru

Ферроцен добавляют в состав автомобильных бензинов с целью повышения их октанового числа. Однако при использовании бензина с этой антидетонационной присадкой в камере сгорания образуются и откладываются на поверхности деталей оксиды железа. Это приводит к значительному снижению ресурса двигателей и свечей зажигания, повышению расхода бензина и ухудшению вследствие этого его экологических свойств. Поэтому необходим контроль за содержанием ферроцена в бензинах.

На сегодняшний день действует стандартная методика определения ферроцена в бензине ГОСТ Р 52530-2006, которой пользуются и в Украине.

Стандартный метод основан на экстрагировании из бензина и минерализации железосодержащей присадки смесью серной кислоты и пероксида водорода при кипячении с последующим фотоколориметрическим определением железа(III) в виде комплекса с сульфосалициловой кислотой. Недостатком этой методики является высокотемпературное озоление проб, что нежелательно в результате большой взрыво- и пожароопасности бензина. Кроме того, пробоподготовка по стандартной методике занимает более 1 часа.

На кафедре аналитической химии ранее был разработан экспрессный способ пробоподготовки, который заключается в окислении ферроцена и экстракционном извлечении соединений железа(III) из бензина хлорной водой. Наблюдается количественное извлечение железа(III) и при этом не используется нагревание пробы. В водной фазе определяют концентрацию железа(III) пламенным атомно-абсорбционным методом. Но недостатком этой методики является способ приготовления хлорной воды, который требует особых условий техники безопасности.

Поэтому целью данной работы явилось изучение возможности экстракционного извлечения железа (III) из бензина, содержащего ферроцен, раствором хлорной извести для дальнейшего определения его фотоколориметрическим методом. При встряхивании подкисленного раствора хлорной извести с модельной смесью бензина с добавкой ферроцена наблюдалось окрашивание раствора в голубой цвет, что свидетельствует об образовании катиона ферроцена. После дальнейшего встряхивания в водную фазу количественно экстрагируется железо(III).

Исследована зависимость экстракции железа(III) из растворов ферроцена в модельной смеси бензина от концентрации свободного активного хлора в хлорной извести, выбраны оптимальные условия.

Определено, что при экстрагировании на протяжении 30 секунд и более достигаются высокие значения степени извлечения. При соотношении объемов

органической и водной фаз 1:1 достигается полное извлечение железа(III) из бензина.

В бензине возможно присутствие монометиланилина, который при контакте с подкисленной хлорной известью окрашивает экстракт, что значительно влияет на оптическую плотность раствора. Для полного устранения мешающего влияния монометиланилина исследуемый бензин промывали 1%-ным раствором щавелевой кислоты.

На основе проведенных исследований разработана методика спектрофотометрического определения ферроцена в бензине, которая включает извлечение железа(III) из бензина раствором хлорной извести и дальнейшее спектрофотометрическое определение железа (III) с сульфосалициловой кислотой при pH 8-11.

Таким образом, исследованы условия количественного экстракционного извлечения железа(III) из бензина хлорной известью, которые положены в основу экспрессной методики фотоколориметрического определения ферроцена в бензинах.

Были проведены исследования по метрологической аттестации методики фотоколориметрического определения железа в бензине с целью ее дальнейшей аттестации в Госстандарте.

Установлено, что результаты распределены нормально, систематическая составляющая погрешности на фоне случайной незначительна и ею можно пренебречь. Воспроизводимость не уступает стандартному фотоколориметрическому методу.

Правильность результатов анализа доказана методом добавок и сравнением с другим независимым методом, которым был стандартный фотоколориметрический метод.

Таким образом, при выполнении данной работы была разработана методика, которая превосходит по экспрессности, экологичности стандартную методику.

Разработанная методика введена в лаборатории анализа нефтепродуктов ООО "Параллель М ЛТД" (город Донецк).

НОВОЕ В АНАЛИЗЕ СУБСТАНЦИИ АЛЕНДРОНАТ НАТРИЯ

Ле Конг Х., Бойченко А.П., Марков В.В., Дробот А.В., Логинова Л.П.

Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина

hoan_kh@yahoo.com

Разработка новых более дешевых, простых и экспрессных методов контроля качества фармацевтических препаратов и субстанций представляет важную задачу современной аналитической химии. При этом оказывается, что даже нормативным методикам контроля качества фармацевтических субстанций можно предложить альтернативу при более детальном изучении свойств активных веществ и/или используя новые методы химического анализа.

Алендронат натрия относится к солям аминодифосфоновых кислот и широко применяется во всем мире для лечения различных костных заболеваний. Для контроля основного вещества в субстанции алендроната натрия в Европейской фармакопее предложена хроматографическая методика с использованием нестандартной колонки и детектора, а для контроля содержания примеси (4-аминобутановая кислота) методика нормально-фазовой тонкослойной хроматографии [1] с подвижной фазой 1-бутанол : уксусная кислота : вода (6:2:2).

В этой работе на основе пересмотренных авторами данных о константах диссоциации алендроновой кислоты [2] показана возможность применения кислотно-основного титрования для количественного определения алендроната натрия и разработана простая и быстрая методика количественного определения действующего вещества в субстанции алендроната натрия и готовых лекарственных формах методом кислотно-основного титрования с визуальной или инструментальной фиксацией конечной точки титрования [2].

Определение примеси 4-аминобутановой кислоты в субстанции алендроната натрия предложено проводить методом мицеллярной тонкослойной хроматографии (МТСХ). Для оптимизации состава подвижной фазы на основе мицеллярных растворов цетилпиридиний хлорида (ЦПХ) исследовано влияние рН, наличия и природы модификатора (алифатические спирты С2-С5), а также введения неионогенного поверхностно-активного вещества Бридж 35 на время хроматографирования и форму хроматографических пятен. Оптимизированный состав подвижной фазы: 0.02 М ЦПХ, 0.05 М Бридж 35, 5.0 % (по объему) этанола, рН 2 (HCl) позволил сократить время хроматографирования в 3 раза, а применение видеоденситометрии для обработки хроматограм, вместо визуального сравнения с пятном стандарта [1], позволило количественно определять содержание 4-аминобутановой кислоты в субстанции алендроната натрия.

[1] European Pharmacopoeia, Monograph 1564.

[2] Boichenko A.P., Markov V.V., Le Kong H., Matveeva A.G., Loginova L.P. // Central European J. Chem. — 2009. — Vol. 7 (1) — P. 8-13.

КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВАНАДИЯ (V) С 1-(2-ПИРИДИЛАЗО)-2-НАФТОЛОМ

Леонова Н.А., Дрозд А.В.

Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина
LeonovaNata86@mail.ru

В многомерности аналитического сигнала заложены перспективы развития малоселективных методов анализа. В условиях компьютеризации измерений при проведении многомерной градуировки методики даже однокомпонентного определения обеспечивают повышение правильности результатов анализа, а в результате исключения систематических искажений обеспечивают повышение селективности и точности анализа.

1-(2-пиридилазо)-2-нафтол (ПАН) – органический реагент, широко используется в практике экстракционно-фотометрических определений. Это связано с высокой чувствительностью (высокими молярными коэффициентами поглощения комплексов), а также с высокими константами устойчивости комплексов с ионами d-элементов, что дает возможность определять низкие концентрации металлов в разных объектах.

Поскольку ни сам ПАН, ни его комплексы в воде не растворяются, то используется метод экстракционно-фотометрического анализа. При этом методе анализа комплексы образуются в водной фазе, а потом экстрагируются в органическую. При этом образование комплексов, а также степень их перекрывания сильно зависит от pH водной среды, что дает возможность выделять комплексы одних металлов в присутствии других, которые при данных условиях не образуют комплексов, которые способны экстрагироваться.

Цель нашей работы – концентрирование и определение ванадия (V) с 1 (2-пиридилазо)-2-нафтолом с использованием двумерных спектров. Экстракция на стадии определения заменена однородной водно-мицеллярной средой. Использован ПАВ смешанного типа – сульфозтоксилат натрия со средней молярной массой 2000.

Разработана методика концентрирования ванадия (V) с ПАН: осаждение комплекса при pH=3.4; выделение осадка на фильтре; растворение в водно-мицеллярном растворе при pH=4.2; измерение светопоглощения.

Полнота концентрирования проверена для разных объемов анализируемых растворов: 50, 100, 200, 500 мл. При постоянном соотношении количества вещества ванадия к ПАН (1:3) извлечение ванадия из объемов 50, 100, 200 мл оказалось практически полным, а для объема 500 мл результаты получились заниженными. Для выделения комплекса с больших объемов необходимо увеличивать концентрацию ПАН.

ПАН – перспективный реагент в многокомпонентном анализе. Положения максимумов светопоглощения комплексов ПАН с металлами достаточно заметно отличаются и в большинстве случаев ПАН почти не поглощает в узком диапазоне спектра, где проводятся измерения, что дает возможность исключить его вклад с общего светопоглощения. Реагент не

мешает определению металлов и не вносит систематической погрешности в аналитический сигнал.

Для комплекса ванадия с ПАН получены двумерные спектры. При одновременном измерении рН и светопоглощения растворов получали взаимосвязанные значения pH_j-A_{ij} , где i – индекс длины волны, j – индекс параллельных измерений (рН). Экспериментальные измерения зависимостей рН-А, включая внесения изменений состояния реагента, металла и изменение объема раствора за счет разведения. Разведение раствора учитывали коррекцией:

$$A_{ij} = ((V_0 + V_j) \cdot A_{ij}) / V_0 \quad (1)$$

Скорректированное таким способом светопоглощение подвергали сплайн-интерполяции с помощью программы Matlab.

Измеренные двумерные спектры подвергали обработке с использованием классического метода наименьших квадратов как двумерные и как псевдоодномерные.

ИССЛЕДОВАНИЕ РАДИАЦИОННО-ИНДУЦИРОВАННЫХ ПРОЦЕССОВ МОДИФИКАЦИИ ВАН-ДЕР-ВААЛЬСОВЫХ АТОМАРНЫХ КРИСТАЛЛОВ МЕТОДОМ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ

Масалитина Н.Ю., Огурцов А.Н.

Национальный технический университет "ХПИ"

nat_masalitina@ukr.net

Проблема аналитического контроля процессов модификации состава и микроскопической структуры кристаллов является одной из центральных проблем радиационной химии и физики твердого тела [1]. В то же время, актуальность интеграции в современное производство технологий модификации материалов электронными возбуждениями с целью изменения их физических и химических параметров требует разработки дистанционных неразрушающих непрерывных аналитических методов контроля соответствующих технологических процессов [2]. Особо следует отметить класс ван-дер-ваальсовых кристаллов, среди которых модельными являются атомарные криокристаллы инертных элементов (кристаллы ксенона, криптона, аргона и неона), технологическое использование которых только начинается в настоящее время, но спектроскопические характеристики радиационно-индуцированных неупругих процессов в которых уже достаточно подробно исследованы [3].

Облучение атомарных криокристаллов электронными и фотонными пучками приводит к образованию точечных дефектов по Френкелю (пара: вакансия и междоузельный атом) вследствие автолокализации экситонов и дырок. Экспериментальное исследование процессов подпорогового дефектообразования, вследствие возбуждения электронной подсистемы атомарных криокристаллов методами низкотемпературной аналитической ВУФ-люминесценции с временным разрешением, позволило определить детали микроскопических механизмов формирования дефектных состояний в данных системах [3]. В последнее время были проведены эксперименты по селективному фотовозбуждению атомарных ван-дер-ваальсовых кристаллов с использованием синхротронного возбуждения на станции SUPERLUMI Международного синхротронного центра HASYLAB в Гамбурге (Германия) [4], результаты которых позволили в рамках химической кинетики построить кинетическую модель низкотемпературного процесса образования френкелевской пары, стимулированного автолокализацией электронных возбуждений [5]. На основе этой модели был разработан новый люминесцентно-кинетический аналитический метод неразрушающего контроля структурного состояния образца, с помощью которого были получены экспериментальные свидетельства формирования новой дефектной фазы в кристалле и предложено аналитическое описание кинетики формирования такой фазы [6].

На начальном этапе селективного облучения ВУФ-фотонами рост интенсивности характеристических полос люминесценции отражает

накопление стабильных точечных дефектов в кристаллической решетке образцов, которые образуются в результате возбуждения и автолокализации экситонов в последовательной процессе $E + T \leftrightarrow MTE \rightarrow D$, где E – мобильное электронное возбуждение (свободный экситон), которое локализуется на центре захвата T и формирует метастабильный возбужденный локальный центр MTE [5]. Радиационный распад короткоживущего MTE -центра либо возвращает решетку в исходное состояние, либо формирует постоянный дефект D (пару Френкеля). Кинетика разгорания характеристической люминесценции в условиях стационарного облучения может быть описана выражением $I(t) = I_0 + K \cdot t \cdot (L + t)^{-1}$, где $I_0 = I(0)$ – интенсивность характеристической люминесценции образца в начальный момент времени; K – значение $(I(t) - I_0)$ при $t \rightarrow \infty$; $L \sim n_{EN_T}(n_{MTE})^{-1}$ константа, специфическая для данного образца, n – концентрация [5]. Компьютерная обработка дозовых кривых для кристаллов ксенона и неона позволила определить значения этих констант $K_{Xe} = 1600$ cps, $K_{Ne} = 600$ cps, $L_{Xe} = 2,4 \cdot 10^3$ с, $L_{Ne} = 1,4 \cdot 10^4$ с.

После продолжительной экспозиции, когда в образце накопится критическая концентрация точечных дефектов, n_D , автолокализация экситонов вблизи существующих дефектов будет стимулировать не формирование нового дефекта, а агрегацию уже существующих дефектов в процессе $MTE + D \rightarrow DD$. Кинетика затухания характеристической люминесценции в этом случае может быть описана выражением $I(t) = K \cdot L' \cdot (L' + t)^{-1}$, где $L' \sim n_{MTE} n_D (n_{DD})^{-1}$. Компьютерная обработка дозовых кривых позволила для частного случая криокристаллов ксенона определить значение этой константы $L' = 4,8 \cdot 10^3$ с.

Предложенный люминесцентно-кинетический аналитический метод неразрушающего контроля структурного состояния образца позволяет проводить качественный и количественный анализ и сертификацию ван-дер-ваальсовых атомарных кристаллов, что является необходимым условием для сравнения данных экспериментов с различными образцами.

- [1] Перес-Бендито Д., Сильва М. Кинетические методы в аналитической химии. – М.: Мир, 1991. – 395 с.
- [2] Itoh N., Stoneham A.M. Materials Modification by Electronic Excitation. – Cambridge University Press, 2001. – 520 p.
- [3] Ogurtsov A.N. Advances in Spectroscopy of Subthreshold Inelastic Radiation-Induced Processes in Cryocrystals / In: E.C. Faulques et al. (eds.), Spectroscopy of Emerging Materials. – Kluwer Academic Publishers, 2004. – p. 45–56.
- [4] Masalitina N.Yu., Bliznjuk O.N., Ogurtsov A.N. // HASYLAB Annual Report. – 2007. – P. 879–880.
- [5] Ogurtsov A.N., Masalitina N.Yu., Bliznjuk O.N. // Low Temp. Phys. – 2007. – V. 33, № 6. – P. 689–693.
- [6] Ogurtsov A.N., Bliznjuk O.N., Masalitina N.Yu. // Functional Materials. – 2009. – в печати.

ВЗАЄМОДІЯ КВЕРЦЕТИНУ ЗІ СПОЛУКАМИ ОСМІЮ

Михалина Г.М., Урись М.Б.

Львівський національний університет імені Івана Франка

galyna_myhalyna@yahoo.com

Кверцетин (Кв) є представником фенольних сполук – одних з найбільш поширених та багаточисельних класів природних сполук, які володіють біологічною активністю та іншими клініко-фармакологічними властивостями і застосовуються при лікуванні багатьох захворювань людини. Проте флавоноли використовують не тільки в медицині та фармакології, а й у хімії для визначення деяких елементів. Мати для кожного елемента по можливості більш селективні реагенти – мрія хіміка-аналітика. Пошук таких реагентів досить активно ведеться для осмію, що міститься в незначних кількостях серед платиноїдів, який у порівнянні з ними найменш досліджений та має дуже цікаві, індивідуальні хімічні властивості.

Метою нашої роботи було дослідження взаємодії іонів Os(IV) з кверцетином (3,5,7,3',4'-пентаоксифлавоном) та розробка спектрофотометричної методики визначення осмію. Як показали результати експерименту, іони Os(IV) утворюють комплексну сполуку з кверцетином оливково-зеленого кольору в лужному середовищі. Електронні спектри поглинання реагента характеризуються двома смугами поглинання при $\lambda_{\max} = 256$ нм та 374 нм, які при додаванні іонів Os(IV) знижуються. Комплексна сполука Os(IV) – кверцетин характеризується плечем світлопоглинання в області довжин хвиль 400–500 нм, тому всі дослідження ми проводили при $\lambda = 440$ нм. Для встановлення оптимальних умов комплексоутворення досліджуваної системи вивчили вплив кислотності середовища, кінетику її утворення при стоянні та нагріванні на киплячій водяній бані. Комплекс Os(IV) з Кв утворюється в досить широких межах рН, проте максимальний вихід сполуки досягається в інтервалі рН=9,50–10,25 на фоні хлориду натрію ($\mu=0,1$) при 3–5 хв кип'ятіння на водяній бані та зберігається впродовж 1 год. Без нагрівання даний процес проходить повільніше і максимальне значення оптичних густин досягається через 30–40 хв. Встановлено співвідношення компонентів у системі двома незалежними методами – ізомолярних серій та методом насичення. Виконані розрахунки, згідно з ізомолярної кривої засвідчують утворення комплексу зі співвідношенням компонентів Os(IV):Кв = 1:3, а для повноти утворення та максимального виходу складної комплексної сполуки Os(IV) з Кв необхідно створити 5-6-кратний надлишок реагенту, згідно кривої насичення.

Величина аналітичного сигналу при визначенні Os(IV) з цим оксифлавоноїдом лінійно залежить від концентрації металу в розчині в межах концентрацій 0,18–1,45 мкг/мл. Ефективний молярний коефіцієнт поглинання становить $1,3 \cdot 10^4$, л·моль⁻¹·см⁻¹, межа виявлення осмію – 0,1 мкг/мл. Розроблена методика апробована на складних об'єктах.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ В АНАЛИЗЕ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ СВОЙСТВ ГЕТЕРОПОЛИАНИОНОВ СТРУКТУРЫ ДОУСОНа

Петрушина Г.О., Вишник А.Б., Цыганок Л.П.

Днепропетровский национальный университет им О. Гончара

galinka83@gmail.com

Для определения центрального иона гетерополианионов (ГПА) в качестве аналитической формы используют ГПА структуры Кеггина $XMe_{12}O_{40}^{n-}$ ($X = P^V, As^V, Si^{4+}, Ge^{4+}, Me = Mo^{VI}, W^{VI}, V^V$). Производные структуры Кеггина ГПА $X_2Me_{18}O_{62}^{m-}$ (структура Доусона) широко используются для определения большого круга восстановителей, а ее восстановленная форма – окислителей, как неорганических, так и органических. Актуальным является детальное изучение окислительно-восстановительных свойств $P_2Mo_{18}O_{62}^{6-}$ и использование их для определения аскорбиновой кислоты (АК), NO_2^- , S^{2-} и др. в лекарственных формах, продуктах питания и других объектах.

Нами синтезирована соль $(NH_4)_6 P_2Mo_{18}O_{62}$, структура комплекса подтверждена ЯМР на ядрах ^{31}P . Этот ГПА обладает более высокой окислительной способностью, чем $P_2Mo_{12}O_{40}^{3-}$. При химическом восстановлении АК, сульфат-гидразином в растворах и электрохимическим восстановлением на платиновом электроде получены двух- (ГПС-2) и четырехэлектронные сини (ГПС-4). В электронных спектрах растворов ГПС-2 наблюдали одну полосу поглощения при $\lambda = 790$ нм, а для ГПС-4 — $\lambda = 680$ нм и плечо при 900 нм. Молярный коэффициент ГПС-2 составляет $11,5 \cdot 10^3$ и ГПС-4 — $21 \cdot 10^3$ моль $^{-1}$ см $^{-1}$ л. На кривой потенциометрического титрования раствора ГПА АК наблюдали два скачка, соответствующие соотношению ГПА:АК = 1:1, 1:2, т.е. ГПС-2, ГПС-4.

ГПС-4 образуется в присутствии избытка АК при pH = 4,0 на холоду. Сульфат-гидразин восстанавливает ГПА до ГПС-4 даже при эквивалентных соотношениях при нагревании на водяной бане при pH = 0,8. Спектры ГПС, полученные с использованием этих восстановителей, идентичны.

Полученные данные использованы для разработки методики определения АК в соках и фармпрепаратах (витамины), $C_n = 10^{-6}$ моль/л, градуировочный график линеен в интервале концентраций $10^{-6} - 10^{-4}$ моль/л. Определению АК не мешают при соотношении АК:мешающий компонент: Na^+, K^+, Mg^{2+} (1:1000), Ca^{2+}, Zn^{2+} (1:500), Cu^{2+} (1:100), NO_3^-, SO_4^{2-}, Cl^- (1:500), SO_3^{2-} (1:120), N_2H_4 (1:300, без нагрева), тиомочевина (1:500). Правильность результатов, полученных по разработанной методике, проверена методом "введено-найдено", методика апробирована на реальных объектах — соках (ананасовый "Santal", апельсиновый "Santal", "Sandora", свежевыжатые соки из апельсина и лимона) и фармпрепаратах ("Celaskon", "Spofavit", "Витамин С"). Правильность полученных результатов подтверждена стандартной методикой.

Показана возможность использования ГПС-4, полученной восстановлением гидразином, для определения NO_2^- .

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧНЕ ВИВЧЕННЯ СПОЛУК ТРОПЕОЛІНУ ООО-II З ОСМІЄМ

Ридчук М.В.

Львівський національний університет імені Івана Франка
marianne_polko@yahoo.com

За своєю хімічною поведінкою осмій належить до найбільш цікавих і непередбачуваних елементів серед платиноїдів, однак він застосовується в багатьох галузях виробництва. Наприклад, осмій часто застосовується як каталізатор в органічному синтезі. Більшість сполук осмію є токсичними, тому дуже важливим є контроль мікрокількостей осмію у різних природних та промислових об'єктах. Методик, які б дозволяли селективно визначити Os у присутності металів платинової групи, досить мало.

Хоча азосполуки використовуються в аналітичній хімії для визначення багатьох елементів, зокрема платинових, однак для визначення осмію, за літературними даними, їх майже не застосовували [1, 2]. Серед азобарвників цікавими і мало вивченими є кислотні моноазобарвники, що використовуються як кислотно-основні індикатори, а також як барвники у фармацевтичній, харчовій, текстильній, поліграфічній та лакофарбовій промисловості [3, 4]. Спектрофотометричні характеристики цих реагентів у літературі мало описані у порівнянні з іншими відомими азобарвниками.

Нами досліджено взаємодію іонів осмію (IV) з кислотним моноазобарвником Тропеоліном ООО-II (ТрОООII, Оранжевий II, Кислотний Оранжевий 7), структурна формула якого зображена на рис. 1. Для реагенту характерна зміна забарвлення від жовтого до червоного в інтервалі $\text{pH}=11,0-13,0$ ($\text{pK}_{\text{HL}}=11,4$).

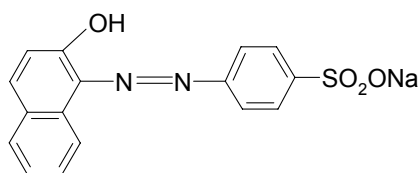


Рис. 1. Тропеолін ООО-II

Серед платинових металів цей реагент використовують для чутливого та селективного спектрофотометричного визначення паладію (II) [5]. Авторами встановлено, що іони Pd(II) з ТрОООII в слабо кислому середовищі ($\text{pH}\sim 4$) утворюють досить стійку комплексну сполуку фіолетового кольору ($\lg\beta\sim 10$). Забарвлення практично повністю розвивається після 15 хв стояння розчинів реагентів при кімнатній температурі. Методами насичення та ізомольних серій було визначено, що утворюється хелат складу 1:2 (Pd(II) : ТрОООII), запропоновано імовірну структуру сполуки та електрофоретично підтверджено аніонну природу хелату.

Як показали результати наших досліджень, іони Os(IV) утворюють з Тропеоліном ООО-II сполуку рожевого кольору в слабо кислому середовищі

(рН=4,8 на фоні 0,5 М ацетатного буферного розчину). Максимум світлопоглинання для комплексної сполуки знаходиться при 493 нм, у той час, як для самого барвника за цих умов $\lambda_{\max} = 483$ нм. Незважаючи на деякий зсув максимуму поглинання комплексу відносно барвника, абсолютне значення оптичної густини в цій ділянці спектра для реагенту є вищим, ніж для комплексу. На спектрі комплексної сполуки Os(IV)–ТрОООІІ спостерігається виникнення нового піку поглинання в ближній УФ-області, а також плеча інтенсивнішого світлопоглинання сполуки, ніж Тропеоліну ООО-ІІ при 495-585 нм. Тому для розробки методики ми вибрали довжини хвиль 340 та 540 нм. Методом ізомольних серій та методом насичення було визначено стехіометричне співвідношення компонентів у комплексній сполуці: Os (IV):ТрОООІІ = 1:2.

Процес комплексоутворення Os (IV) з ТрОООІІ без нагрівання проходить дуже повільно. При нагріванні практично повний вихід забарвленої сполуки спостерігається після 20 хв нагрівання на кип'ячій водяній бані, однак при тривалішому нагріванні аж до 90 хв оптична густина комплексу далі продовжує зростати. Без нагрівання ті ж самі значення оптичних густин не досягаються навіть за добу. Спектрофотометричні характеристики отриманого після нагрівання комплексу не змінюються впродовж 10 год.

Досліджено селективність взаємодії Тропеоліну ООО-ІІ з іонами осмію (IV) в присутності катіонів лужноземельних, важких, рідкісноземельних та платинових металів. З метою підвищення селективності визначення іонів Os(IV) вивчена маскуюча дія ЕДТА, цитрату, тартрату, оксалату, фториду стосовно заважаючих катіонів металів.

Встановлено, що інтенсивність світлопоглинання комплексної сполуки осмію (IV) з цим азобарвником лінійно залежить від концентрації металу в розчині. На основі дослідженої взаємодії Os(IV) з ТрОООІІ розроблено чутливу спектрофотометричну методику визначення осмію в складних об'єктах, що може конкурувати з відомими методиками (ефективний молярний коефіцієнт світлопоглинання порядку 10^4 л·моль⁻¹·см⁻¹). Правильність методики перевірено на модельних розчинах різного складу та при аналізі інтерметалічних сплавів.

- [1] Гинзбург С.И., Езерская Н.А, Прокофьев И.В. и др. Аналитическая химия платиновых металлов. М.: Наука, 1972. – 613с.
- [2] Аналитическая химия металлов платиновой группы / Сб. статей. Сост. и ред. Ю.А. Золотов, Г.М. Варшал, В.М. Иванов. М.: Едиториал УРСС, 2003. – 592с.
- [3] Forgacs E., Cserhatia T., Orosb G. Removal of synthetic dyes from wastewaters: a review // Environ. Int. – 2004. – Vol.30. – PP.953-971.
- [4] Aleboye A., Olya M.E., Aleboye H. Oxidative treatment of azo dyes in aqueous solution by potassium permanganate // J. Hazard. Mater. – 2009. – No162. – PP.1530-1535.
- [5] Saxena K.K., Dey A.K. Specific colorimetric reagents for the determination of palladium (II) // Anal. Chem. – 1968. – Vol.40, No8. – PP.1280-1285.

ЗАСТОСУВАННЯ ЕЛЕКТРОДІВ, МОДИФІКОВАНИХ ПЛІВКАМИ SiO_2 – ОРГАНІЧНИЙ ПОЛІМЕР, ДЛЯ ВИЗНАЧЕННЯ БІОЛОГІЧНО-АКТИВНИХ РЕЧОВИН

Рожанчук Т.С., Тананайко О.Ю.

Київський національний університет імені Тараса Шевченка

rozhanchuk@univ.kiev.ua

Визначення біологічно-активних речовин є однією з основних задач сучасної аналітичної хімії. До біологічно-активних речовин відносяться біомолекули, що виробляються в живих організмах (білки, нуклеїнові кислоти і т.п.), метали, які входять до складу ферментів, а також лікарські препарати, що впливають на біохімічні процеси в організмі. Експресне та селективне визначення таких речовин необхідне для проведення біологічних та клінічних аналізів, аналізу харчової та фармацевтичної продукції. Використання електрохімічних сенсорів на основі твердих хімічно-модифікованих електродів може значно прискорити час аналізу, спростити процедуру пробопідготовки та покращити чутливість та селективність аналізу.

В даній роботі було одержано ряд електродів з вугільних матеріалів, модифікованих плівками на основі діоксиду силіцію (SiO_2) за золь-гель технологією. Окрім стійкості та хімічної інертності, такі плівки мають значну перевагу в порівнянні з органічними полімерними покриттями, а саме: можливість впливати на властивості плівок шляхом варіювання умов синтезу, а також введення широкого спектру модифікаторів органічної та неорганічної природи. Наприклад, введення поліелектролітів у золь надає плівкам іонообмінних властивостей, поверхнево-активні речовини дозволяють покращити стійкість та структурованість плівок, а біополімерні молекули (білки, ферменти) дають змогу одержати покриття, що мають каталітичні властивості. Змінюючи склад золю SiO_2 і спосіб нанесення плівки на поверхню електроду можна одержати модифіковані електроди з необхідними для селективного визначення різноманітних аналітів. В роботі запропоновані модифіковані електроди для визначення біологічно-активних речовин різних класів: молібдену (VI) – металу, що входить до складу ферментів і використовується у вітамінних добавках; пуринової основи, аденіну, яка входить до складу ДНК та РНК; і противірусного препарату римантадину, який може мати токсичну дію на організм людини.

Для визначення молібдену (VI) запропоновано вуглєситаловий електрод (ВЕ), модифікований плівкою на основі SiO_2 , позитивно заряджених поліелектролітів (PE^+ : полідиметилдіаліламоній бромід і катіоноактивний олігоуретансемикарбазид розгалуженої структури) і аніонного азо-барвника люмогаліону (ЛГ) – $\text{VE SiO}_2\text{-PE}^+\text{-ЛГ}$. Плівка $\text{SiO}_2\text{-PE}^+$, нанесена на поверхню ВЕ методом spin coating (нанесення при обертанні), сорбує з розчину ЛГ, який є електроактивним на поверхні електроду ($E_{\text{катодн}} = -0,2 \text{ В}$). Значного вимивання барвника з плівки на поверхні електроду в межах рН 1,0 - 6,0 не спостерігається. В присутності Mo(VI) на катодній вольтамперній кривій

модифікованого електроду з'являється пік при $-0,5$ В, що відповідає відновленню комплексу Мо(VI)-ЛГ. Величина струму відновлення пропорційна концентрації Мо(VI) в розчині в межах $10-100$ мкмоль/л. На основі проведених досліджень розроблено методику вольтамперометричного визначення Мо(VI) в даних концентраційних межах, межа виявлення за 3S-критерієм становить 6 мкмоль/л. Визначенню Мо(VI) не заважають Zn(II), Mn(II) та неорганічні аніони (100-кратні кількості в порівнянні з концентрацією Мо(VI)), а також Al(III) і Fe(II, III) (10-кратні кількості в порівнянні з концентрацією Мо(VI)). Заважаючий вплив Cu(II) можна усунути введенням тіосечовини (1 ммоль/л) в досліджуваній розчин. Методику застосовано для визначення Мо(VI) у вітамінних препаратах і добавок Мо(VI) в сироватці крові.

Для визначення аденіну запропоновано скловуглецевий мікро-електрод (СЕ), модифікований методом spin coating плівкою на основі SiO₂ і негативно заряджених поліелектролітів (ПЕ⁻: полістиролсульфо кислота і полівінілсульфо кислота), одержаною за технологією золь-гель синтезу в присутності аденіну у якості темплату. Показано, що введення аденіну під час синтезу і подальше його видалення з плівки значно покращують її сорбційні властивості по відношенню до аденіну в порівнянні з плівками SiO₂-ПЕ⁻, одержаними без введення темплату. Аденін, сорбований з розчину при рН 3,5, окислюється на поверхні модифікованого СЕ при потенціалі $1,6$ В. Величина струму окиснення пропорційна концентрації аденіну в розчині в межах $20 - 200$ мкмоль/л, на основі чого одержано градувальні графіки для визначення аденіну з межею виявлення (3S-критерій) 19 мкмоль/л. Розроблену вольтамперометричну методику застосовано для визначення концентрації аденіну в модельних розчинах.

Для визначення противірусного препарату римантадину в біологічних рідинах було розроблено ВЕ, модифікований плівкою на основі SiO₂ та білку гемоглобіну (Hb) за методом електроосадження. Для підвищення стійкості плівки під час золь-гель синтезу вводили катіонну ПАР (цетилтриметиламоній бромід), а введення нано-частинок золота покращують електрокаталітичні характеристики модифікованого електроду. Hb, капсульований в плівці на поверхні електроду, є каталітично-активним по відношенню до розчиненого кисню. Пік струму відновлення O₂ спостерігається на катодній вольт амперній кривій при $-0,1$ В і є стабільним після накладання більш ніж 30 розгортки потенціалу. При введенні добавки римантадину в фоновий розчин каталітичний струм O₂ ($I_{\text{кат}}$) спадає. Зменшення $I_{\text{кат}}$ пропорційне концентрації римантадину в розчині в межах $0,45-2,00$ мг/л. Розроблено методику визначення римантадину методом добавок з межею виявлення $0,3$ мг/л (3S-критерій). Показано, що фенольні сполуки та аліфатичні первинні, вторинні, третинні аміни та четвертинні амонієві солі заважають визначенню римантадину за розробленою методикою. Модифікований електрод застосовано для визначення добавок римантадину в біологічних рідинах: сироватці крові і слині.

РАЗРАБОТКА МЕТОДА ИДЕНТИФИКАЦИИ ГАЗОВЫХ КОНДЕНСАТОВ И ТОПЛИВ, ПОЛУЧЕННЫХ НА ИХ ОСНОВЕ

Руднев В.А.

Национальный Технический Университет "ХПИ"

vasek_ru@mail.ru

В настоящее время в восточном регионе Украины увеличивается добыча газовых конденсатов, которые являются сырьевой базой в производстве моторных топлив. В то же время имеют место многочисленные злоупотребления в области переработки, фальсификации и сбыта товарных бензинов, кражи сырья.

В криминалистической практике отсутствуют систематизированные данные, которые позволяют характеризовать содержание и свойства газовых конденсатов разных месторождений и продуктов их переработки, а также отсутствуют методы, в том числе и экспресс-методы, которые позволили бы оперативно, имея небольшие количества объекта, диагностировать его.

Учитывая вышесказанное, представляется актуальным проведение целенаправленных исследований указанных объектов с целью решения задач идентификационного и диагностического характера, а именно:

- идентификация месторождения добычи газовых конденсатов;
- определение групповой принадлежности газовых конденсатов и товарных бензинов.

Газовые конденсаты характеризуются значительным содержанием легких фракций, состав которых часто приводится в характеристиках конкретных месторождений и может быть использован при решении указанных выше задач.

Традиционно при исследовании нефтепродуктов применяется метод газожидкостной хроматографии, позволяющий определить групповой и компонентный состав. Однако при ее использовании возникает ряд трудностей, таких как:

- длительность проведения детального анализа, позволяющего установить групповой и компонентный состав представленного нефтепродукта;
- применение ряда хроматографов для решения типовых задач, таких как определение содержания бензола и суммарного количества аренов в соответствии ДСТУ [1], затрудняет проведение детального углеводородного анализа – требует дополнительного времени и действий, связанных с заменой хроматографической колонки;
- изменение состава нефтепродукта во времени, связанное с условиями хранения, добычи и транспортировки, затрудняет оценку результатов хроматографического исследования, особенно при сравнительном анализе.

Как альтернатива хроматографическому методу был предложен метод диэлектromетрии. Диэлектрическая проницаемость (ϵ) является интегральным показателем, численное значение которого определяется составом исследуемой смеси. Учитывая то, что на экспертное исследование поступают не только газовые конденсаты и их легкие фракции, но и товарные бензины, также были

проведены исследования последних. Для получения более детальных результатов было проведено фракционирование образцов с температурными интервалами: н.к.-75°С, 75-120°С, 120-195°С и измерение значения показателей диэлектрической проницаемости для полученных узких фракций. Температурные пределы выбраны в соответствии с ДСТУ [2]. Полученные результаты приведены в табл. 1:

Табл. 1. Диэлектрическая проницаемость бензиновых фракций

№ п/п	Название	ε			
		нк-195°С	нк-75°С	75-120°С	120-195°С
1	Легкие фракции	1,99-2,05	1,77-1,87	1,96-2,03	2,04-2,10
2	А-76	1,99-2,06	1,86-1,914	2,04-2,06	2,17-2,28
3	А-92	2,09-2,34	1,89-1,96	2,08-2,16	2,18-2,26
4	А-95	2,19-2,47	2,05-2,17	2,19-2,32	2,25-2,29
5	А-98	2,30-2,36	2,29-2,41	2,34-2,46	2,23-2,32

Анализ полученных данных показывает возможность применения предложенной методики для дифференциации моторных топлив и легких фракций.

При изучении легких фракций газовых конденсатов показана принципиальная возможность применения метода диэлектromетрии для установления их сырьевой базы (табл. 2).

Табл. 2. Диэлектрическая проницаемость легких фракций газовых конденсатов.

№ п/п	Название месторождения	ε			
		нк-195°С	нк-75°С	75-120°С	120-195°С
1	Сахалинское	1,96-2,05	1,77-1,87	1,99-2,00	2,06-2,07
2	Лычковское	1,94-1,98	1,83-1,84	1,93-1,98	2,04-2,07
3	Шебелинское	1,96-2,00	1,84-1,86	1,97-2,01	2,06-2,09
4	Восточно-Новоселовское	1,96-1,99	1,82-1,85	1,98-2,00	2,02-2,04
5	Ульяновское	1,90-1,94	1,82-1,84	1,92-1,95	2,02-2,06
6	Крестыщенское	1,89-1,93	1,81-1,82	1,91-1,92	1,95-2,00
7	Юльевское	1,94-1,98	1,81-1,86	1,92-1,96	2,04-2,06

Анализ результатов показал возможность использования метода диэлектromетрии при решении классификационных и идентификационных задач при исследовании моторных топлив и сырьевых компонентов.

[1] ДСТУ 4019-2001 Нафтопродукти. Визначення ароматичних вуглеводнів у бензині методом газової хроматографії.

[2] ДСТУ 4063-2001 Бензини автомобільні. Технічні умови.

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ АСКОРБИНОВОЙ КИСЛОТЫ В ВИТАМИНАХ И СОКАХ

Свинаренко Т.Е., Вишник А.Б.

Днепропетровский национальный университет

tanya-es@ukr.net

Широкое применение аскорбиновой кислоты (Asc) в медицинской практике и в пищевой промышленности определило многообразие методов определения этого вещества. Общеизвестна значимость витамина С для укрепления иммунной системы человека и для профилактики различных заболеваний. Поэтому Asc вводят в состав поливитаминов и пищевых добавок, некоторых фармацевтических препаратов, добавляют в продукты питания, соки и напитки в качестве антиоксиданта. Asc обладает восстановительными свойствами. В водных растворах при $pH > 6.0$ Asc в присутствии кислорода воздуха быстро окисляется. Таким образом, необходимость контроля качества препаратов и в частности, напитков и соков, не вызывает сомнений.

Определение Asc в безалкогольных напитках и плодово-ягодных соках предусматривает предварительное удаление углекислого газа и твердых веществ дегазацией и центрифугированием соответственно. Разработана простая и избирательная спектрофотометрическая методика определения витамина С, основанная на реакции восстановления предварительно синтезированного 11-молибдовисмутфосфорного гетерополикомплекса (11-МВФК) аскорбиновой кислотой. Методом молярных отношений доказано образование четырехэлектронной гетерополисини. Значение молярного коэффициента образуемой гетерополисини свидетельствует о полном восстановлении 11-МВФК даже в недостатке Asc ($\epsilon = 8500$, $\lambda = 720$ нм). Градуировочный график линеен в интервале концентраций 0,3 – 2,0 мг/л Asc. Методика обладает высокой селективностью. Определению не мешают глюкоза, фруктоза, сахароза, ионы Ca^{2+} , K^+ , Mg^{2+} , NO_3^- , SO_4^{2-} , S^{2-} , PO_4^{3-} , Cl^- , Al^{3+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , парацетамол, никотиновая кислота, не мешает 300-кратный избыток винной кислоты и 50-кратный избыток лимонной кислоты. Предложенная методика характеризуется экспрессностью, хорошей воспроизводимостью результатов, точностью.

Методика была апробирована при определении витамина С в коммерческих фармацевтических препаратах (Целаскон, Durules, Spofavit), соках (Parmalat, Sandora, FMG) и колбасных изделиях. Правильность полученных результатов определяли по стандартной методике титрованием с 2,6-дихлориндофенолом. Результаты находятся в хорошем соответствии с указанным производителем.

ПРИМЕНЕНИЕ LSER И QSRR ДЛЯ ХАРАКТЕРИСТИКИ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИХ СИСТЕМ С МИЦЕЛЛЯРНЫМИ ПОДВИЖНЫМИ ФАЗАМИ

Сидоренко А.Ю., Марков В.В., Могиленко Л.В., Бойченко А.П.
Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина
boichenko@univer.kharkov.ua

Изучение процессов лежащих в основе хроматографических методов разделения всегда являлось важной задачей теоретической аналитической химии. Интерес к теории хроматографии связан, прежде всего, с возможностью управлять разделением аналитов, адекватно выбирая подходящую стационарную и/или подвижную фазы, а также предсказывать удерживание и возможность разделения сложных смесей аналитов.

Мицеллярная жидкостная хроматография (МЖХ) является вариантом обращено-фазовой ВЭЖХ, в которой в качестве подвижных фаз используют растворы поверхностно-активных веществ выше критической концентрации мицеллообразования. При этом стационарная фаза динамически модифицируется компонентами мицеллярного элюента, а аналит может распределяться между объемом водной фазы, мицеллярной псевдофазой и модифицированной стационарной фазой. Такое разнообразие взаимодействий в хроматографических системах с мицеллярными подвижными фазами с одной стороны позволяет одновременно разделять аналиты разного зарядного типа и гидрофобности, а с другой представляет достаточно сложную систему для теоретического описания и предсказания хроматографического удерживания.

В этой работе сделана попытка охарактеризовать мицеллярные хроматографические системы с элюентами на основе додецилсульфата натрия, модифицированные алифатическими спиртами или кислотами с использованием линейных зависимостей энергий сольватации (linear solvation energy relationships, LSER) и количественных зависимостей структура-удерживание (quantitative structure-retention relationships, QSRR). Показано, что удерживание группы веществ разного зарядного типа и гидрофобности с высокой точностью может быть описано с использованием дескрипторов Абрахама. Коэффициенты корреляции между предсказанными и экспериментальными значениями логарифмов факторов удерживания составляют больше 0.98. Использование квантово-механических дескрипторов, обычно применяемых для характеристики хроматографических систем, не позволило достигнуть точности описания удерживание сопоставимой с зависимостями LSER. Не смотря на более высокую точность описания с использованием LSER, полученные параметры линейных уравнений не смогли охарактеризовать экспериментально наблюдаемые особенности хроматографических систем, в которых используются подвижные фазы, модифицированные алифатическими спиртами или карбоновыми кислотами.

МІЦЕЛЯРНО-ЕКСТРАКЦІЙНЕ КОНЦЕНТРУВАННЯ БІЛКІВ АНІОНОАКТИВНИМИ ГІДРОТРОП-МОДИФІКОВАНИМИ ФАЗАМИ ДОДЕЦИЛСУЛЬФАТУ НАТРІЮ

Старова В.С.

Київський національний університет імені Тараса Шевченка

Starova_V@univ.kiev.ua

Розробка ефективних методів концентрування біологічних субстратів при біоскринінгі є актуальним завданням. Міцелярна екстракція фазами неіонних поверхнево-активних речовин (НПАР) - це ефективний метод концентрування гідрофобних білків та вибіркового метод розділення біоматеріалів з різною гідрофобністю. Перспективність використання міцелярної екстракції обумовлена селективністю міцелярних систем по відношенню до біологічних молекул, досягненням високих абсолютних коефіцієнтів концентрування при використанні малих об'ємів проби та легкістю сполучення з різними фізико-хімічними методами аналізу. Однак необхідність нагрівання системи обмежує можливості застосування фаз НПАР для концентрування лабільних субстратів. Часткове усунення недоліку досягається використанням НПАР з низькою температурою помутніння та додаванням до їх розчинів гідротропів. Альтернативою класичній міцелярній екстракції також можуть виступати низькотемпературні фазові переходи у розчинах іонних ПАР. Використання фаз іонних ПАР для концентрування білків сприяє підвищенню ефективності методу завдяки сполученню електростатичних та гідрофобних взаємодій.

Формування іонних міцелярних фаз відбувається при охолодженні розчинів іонних ПАР нижче температури Крафта. У присутності добавок електролітів та гідротропів (аліфатичних та ароматичних карбонових кислот і спиртів) в розчинах додецилсульфату натрію (ДДСН) формуються кристалічні осадки великого об'єму. При сумісній присутності електроліту і гідротропу в розчинах ДДСН за кімнатної температури формується в'язка рідка фаза невеликого об'єму, що придатна для подальшого використання з метою концентрування білків. У роботі проведено порівняння ефективності вилучення альбуміну та казеїну фазами на основі ДДСН. Показано, що білки повністю вилучаються у рідкі гідротроп-модифіковані аніоноактивні міцелярні фази. Досліджено залежності ефективності вилучення білків у фазу ДДСН-саліцилова кислота-NaCl від кислотності та концентрації компонентів у розчині. Знайдено оптимальне співвідношення компонентів у системі при якому спостерігаються найліпші показники фазоутворення та екстракції. Встановлено вплив білків на параметри фазоутворення у розчинах ДДСН. Досліджено колоїдно-хімічний стан білку в організованому середовищі на основі ДДСН. Встановлено, що білок перед фазовим розшаруванням розчину має колоїдний ступінь дисперсності, це свідчить про ріст гідрофобності білків у системі та пояснює високу ефективність вилучення. Розроблені методики змиву та концентрування білків з твердих поверхонь, гальки та тканини.

СУПРАМОЛЕКУЛЯРНІ СОРБЕНТИ НА ОСНОВІ ПОЛІАМІНУ, ФІКСОВАНОГО НА ПОВЕРХНІ СИЛКАГЕЛЮ, ТА СІРКОВМІСНИХ ОРГАНІЧНИХ СПОЛУК

Шкода І.М., Циганович О.А.

Інститут біоколоїдної хімії ім. Ф.Д. Овчаренка НАН України

iryna_shkoda@ukr.net

Метою даної роботи було дослідити властивості супрамолекулярних структур поліаміну, фіксованого на силкагелі (SiO_2), з органічними сірковмісними сполуками, а також проаналізувати перспективи використання цих адсорбатів для кількісного вилучення та сорбційного концентрування елементів.

Як поліамін для модифікування поверхні кремнезему з метою досягнення супрамолекулярності використовувалась поверхнево-активна речовина – полігексаметиленгуанідин хлорид (ПГМГХ), а в якості сірковмісних органічних сполук – 2,3-димеркаптопропансульфонат натрію (унітіол) та 2-меркапто-5-бензімідазолсульфонат натрію.

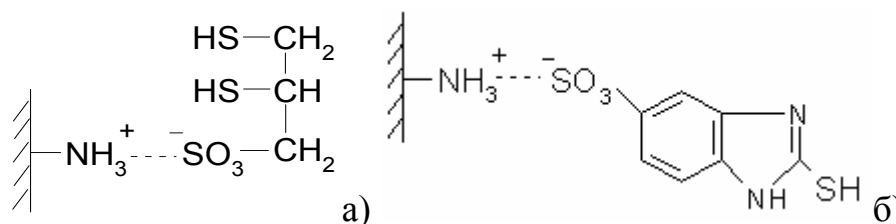


Рис. 1. Фізично адсорбовані 2,3-димеркаптопропансульфонат натрію (а) та 2-меркапто-5-бензімідазолсульфонат натрію (б) на модифікованій ПГМГХ поверхні силкагелю

Методами прямого алкаліметричного титрування та гравіметричного аналізу на сірку була встановлена кількість прищеплених сульфгідрильних груп унітіолу та 2-меркапто-5-бензімідазолсульфонату натрію на ПГМГХ- SiO_2 . Оптимальним значенням рН для поверхневого концентрування цих речовин є область 4-6, а час встановлення сорбційної рівноваги складає 5-10 хв.

Отримані супрамолекулярні сорбенти поліаміну на SiO_2 з органічними сполуками, що містять функціональні сульфгідрильні групи, проявляють високу комплексоутворюючу здатність до йонів важких та благородних металів. Що було підтверджено дослідженням сорбційних процесів Pd(II) та Pt(IV) на ПГМГХ- SiO_2 з адсорбованими 2,3-димеркаптопропансульфонатом натрію та 2-меркапто-5-бензімідазолсульфонатом натрію.

Було досліджено спектрально-люмінесцентні властивості комплексів золота(III), срібла(I) та платини(IV) з 2-меркапто-5-бензімідазолсульфонатом натрію на поверхні супрамолекулярного сорбенту та встановлено, що при комплексоутворенні вищеназваних йонів з сірковмісною органічною сполукою протікають окисно-відновні процеси.

ОДЕРЖАННЯ КИСЛОТНО-ІНДУКОВАНИХ МІЦЕЛЯРНИХ ФАЗ НА ОСНОВІ ДОДЕЦИЛСУЛЬФАТУ НАТРІЮ ТА ЇХ АНАЛІТИЧНЕ ЗАСТОСУВАННЯ

Щербина М.Г., Старова В.С.

Київський національний університет імені Тараса Шевченка

Shcherbina@chem.univ.kiev.ua

Низькотемпературне міцелярно-екстракційне концентрування мікрокомпонентів фазами на основі іонних поверхнево-активних речовин (ІПАР) виступає раціональною альтернативою екстракції органічними розчинниками та класичній міцелярній екстракції фазами неіонних ПАР при високих температурах помутніння. Використання низькотемпературних фазових переходів у розчинах ПАР для цілей концентрування сприяє створенню нових гібридних аналітичних методик по визначенню лабільних органічних субстратів та фармацевтичних препаратів.

Формування іонних міцелярних фаз відбувається при охолодженні розчинів іонних ПАР нижче за температуру Крафта або при додаванні модифікуючих добавок електролітів, органічних розчинників та різних гідротропів. У роботі було досліджено закономірності фазоутворення у розчинах аніонної ПАР додецилсульфата натрію (ДДСН) та можливості використання таких фаз для концентрування фармацевтичних препаратів різної структури та гідрофобності.

Встановлено, що саліцилова кислота є ефективною модифікуючою добавкою, яка значно знижує температуру фазового розшарування у розчинах ДДСН. Добавки електроліту, навпаки, підвищують температуру фазоутворення. При цьому в індивідуальних розчинах ДДСН і в двокомпонентних системах ДДСН/модифікуюча добавка формуються кристалічні осади великого об'єму. Однак, при одночасній присутності електроліту і саліцилової кислоти в міцелярному розчині ДДСН при кімнатній температурі в системі формується фаза у вигляді високов'язкої рідини невеликого об'єму, що сприяє досягненню високих абсолютних коефіцієнтів концентрування. Досліджено розподіл фармацевтичних препаратів різної природи між водною та міцелярною фазою ДДСН. При цьому, встановлено вплив структури, гідрофобності та заряду органічного субстрату на його ступінь вилучення у аніонно-активну міцелярну фазу. Так, найбільш ефективно у фазу ДДСН/HSal/NaCl вилучаються гідрофобні позитивно заряджені фармацевтичні препарати, такі як алкалоїди та солі органічних основ. Високо гідрофобні фармацевтичні препарати кислотної природи (незаряджена форма), також майже повністю екстрагуються в модифіковану саліциловою кислотою міцелярну фазу. Отриманні данні дозволяють раціонально прогнозувати вибір речовин для міцелярної екстракції з метою їх подальшого визначення.

В роботі розроблені ефективні методики концентрування фармацевтичних препаратів із фізіологічних рідин.

ОРГАНІЧНА ХІМІЯ

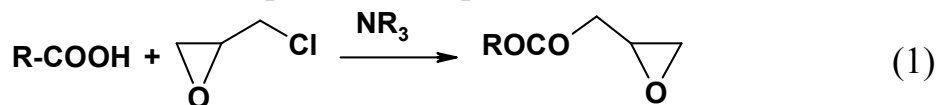
КВАНТОВО-ХІМІЧНЕ МОДЕЛЮВАННЯ КИСЛОТНО-ОСНОВНИХ РІВНОВАГ В СИСТЕМІ: ТРЕТИННИЙ АМІН-КАРБОНОВА КИСЛОТА - ДІОКСАН

Аганій К.В., Беспалько Ю.М., Швед О.М.

Донецький національний університет

Ellessar@list.ru

Полімерні компаунди на основі епоксидів є основними компонентами у виготовленні цілої низки високопластичних, хемо- та термостійких матеріалів. Один зі шляхів отримання мономерів для сполук цього класу — взаємодія карбонових кислот з епоксидами при каталізі третинними амінами.

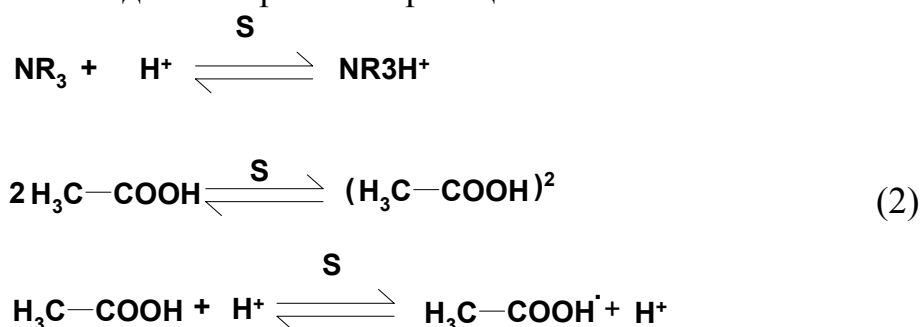


Дослідження механізму каталітичного розкриття оксиранового циклу нуклеофільними реагентами, зокрема карбоновими кислотами (реакція 1) показало значну роль кислотно-основних взаємодій на стан реагуючої системи.

Для визначення впливу кислотно-основної взаємодії на стан реакційної суміші ефективним прийомом є використання модельних систем. Моделювання кислотно-основних рівноваг успішно здійснюється для неорганічних об'єктів за допомогою програми CLINP 2.1. Метою даної роботи є створення методики розрахунку констант рівноваг в системі карбонові кислоти-третинні аміни, методом математичного моделювання по результатам рН-потенціометричних вимірювань, а також теоретична перевірка правильності обраної нами моделі з використанням ab initio методів квантової хімії.

Об'єктом вивчення стали нуклеофіли: оцтова кислота та третинний амін — триетиламін. В якості розчинника обрана суміш діоксан – вода. Діоксан (S), як і ЕХГ має гетероциклічний атом оксигену, однак його цикл не розкривається під дією кислотних реагентів.

В якості хімічних моделей обрані такі реакції:



В роботі використовували розчини оцтова кислота - триетиламін в суміші діоксан-вода (25, 30 мас.% води). Титрантом виступав розчин хлорної кислоти. В якості фонового електроліту використовували перхлорат натрію.

Розрахунок констант стійкості та факторів інтенсивності реагентів у рівноважних системах за залежностями "склад-властивість" проводили за допомогою комп'ютерного моделювання.

Квантово-хімічні розрахунки проводилися за допомогою програмного комплексу PC GAMESS в наближенні MP2/6-31+G** для газової фази. Отримані константи рівноваги та термодинамічні параметри в органічному розчиннику для реакцій (2) проаналізовані та був зроблений висновок, щодо адекватності попередньо запропонованої нами моделі.

Результатами дослідження є розраховані константи рівноваги та термодинамічні параметри реакцій у розчинах для запропонованих хімічних та математичних моделей систем, що дозволяє оцінити стан та кількість певних частинок в реакційній суміші та зробити висновки щодо механізму реакції каталітичного розкриття оксиранового циклу карбоновими кислотами.

СИНТЕЗ И СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА 7-R-2-АРИЛ-3-ЦИАНО-4,7-ДИГИДРОПИРАЗОЛО[1,5-А]ПИРИМИДИНОВ

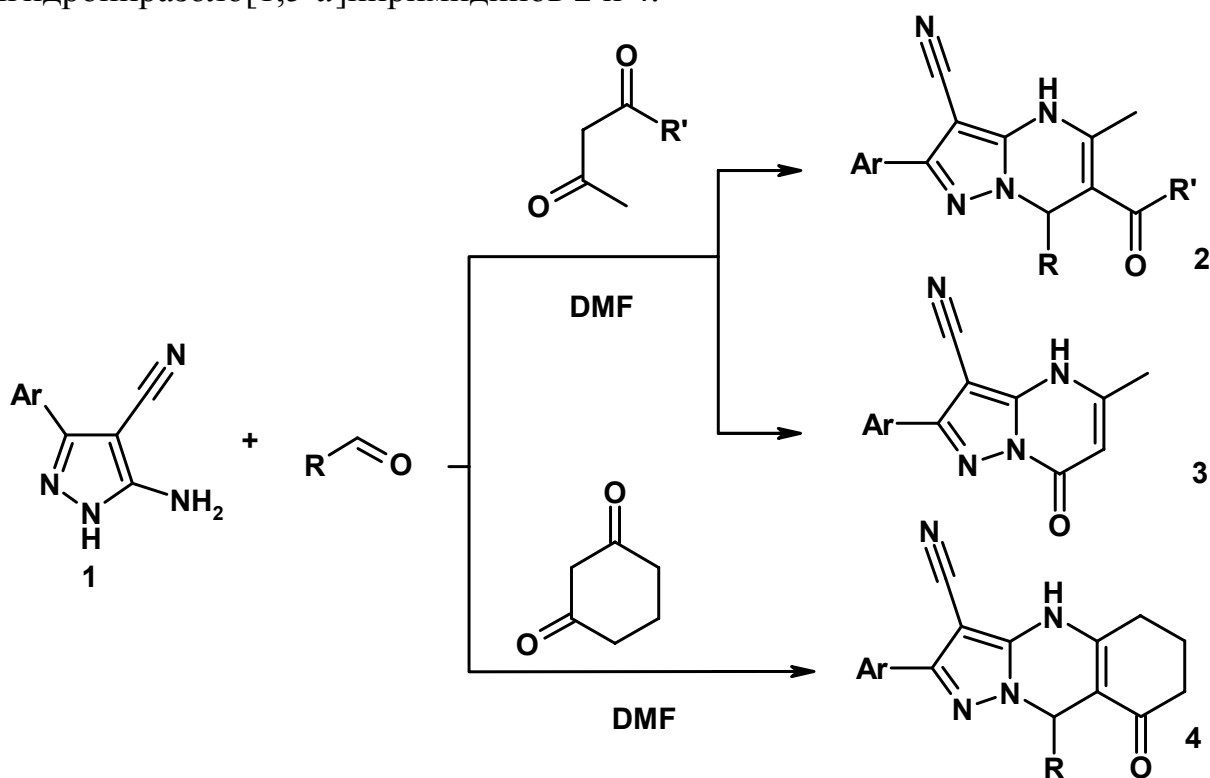
Белобородов Д.А., Колосов М.А., Орлов В.Д.

Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина
dimal1february@mail.ru

Аминоазолы находят широкое применение в синтезе гетероциклических соединений.

Например, использование 3(5)-аминопиразолов в качестве 1,3-бинуклеофильного реагента в реакции Биджинелли позволяет получать химически и фармакологически привлекательные структуры, которые полностью отвечают требованиям, предъявляемым для пероральных лекарственных средств, а прогнозируемая биологическая активность которых достаточно высока.

В данной работе мы исследовали взаимодействие 5-амино-3-арил-4-цианопиразолов **1** с различными альдегидами и β -дикарбонильными соединениями. Оказалось, что эта реакция является удобным общим способом региоселективного синтеза 3-функционализированных 4,7-дигидропиразоло[1,5-*a*]пиримидинов **2** и **4**.



В случае использования нециклических β -дикарбонильных соединений, помимо основной реакции, проходит их двухкомпонентная конденсация с 5-амино-3-арил-4-цианопиразолами с образованием продуктов **3**. В случае с циклическими β -дикетонами выходы целевых продуктов **4** высоки, а побочная реакция не проходит в связи с невозможностью образования соединений типа **3**.

Биологическая активность полученных 7-R-2-арил-3-циано-4,7-дигидропиразоло[1,5-*a*]пиримидинов спрогнозирована с помощью компьютерной системы PASS C&T. Для производных 2 предсказано 11 видов потенциальной активности с вероятностью проявления активности 0.53-0.87, а для соединений 4 – 10 видов активности с вероятностью проявления активности 0.54-0.94.

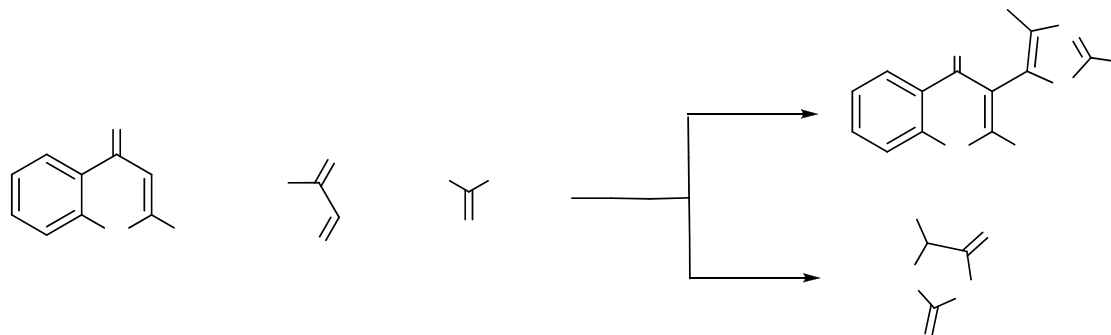
Строение полученных соединений подтверждено данными спектроскопии ^1H ЯМР- и масс.

ТРИКОМПОНЕНТНА ОДНОРЕАКТОРНА КОНДЕНСАЦІЯ 4-ГІДРОКСИКУМАРИНУ, АРИЛГЛЮКСАЛІВ ТА ТІОСЕЧОВИН

Вінник А.О., Рябовол Я.І., Замігайло Л.Л.

Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна
alla_vinnik@mail.ru

Кумаринова система є базисною в ряду коронародиліаторів, фотосенсибілізаторів, антикоагулянтів, засобів холеретичної дії, протипухлинних речовин. Раніше нами була описана взаємодія барбітурових кислот з арилглюксялями та тіосечовинами – реакція проходила з утворенням тіазолів, що пояснюється проходженням реакції через стадію енової системи, яка легко формується в умовах одnoreакторної взаємодії і виявляє вищу реакційну здатність до нуклеофільного приєднання меркаптогрупи.



Цікаво, що у випадку трикомпонентної одnoreакторної взаємодії за участю 4-гідроксикумарину 1, арилглюксялів 2a-e та тіосечовин 3a-e із реакційної суміші було виділено відповідні тіогідантоїни 5a,b [1] – продукти взаємодії арилглюксялів з тіосечовиною, тоді як заміщені тіосечовини 3b-e в умовах реакції легко утворюють тіазоли 4a-i [2], [3]. Синтез тіогідантоїнів у випадку тіосечовини проходить швидше, ніж утворення проміжного α -гідроксикетону за участю гідроксикумарину та глюксялю. Для тіосечовин 3b-e, які вміщують електроноакцепторні групи, швидше проходить стадія нуклеофільного приєднання 4-гідроксикумарину до арилглюксялю та наступне формування тіазольного циклу. Такий результат можна пояснити зміщенням рівноваги в бік тіольної форми в тіосечовинах 3b-e.

Будову вперше синтезованих сполук було доведено порівнянням їх фізико-хімічних характеристик з літературними даними та за допомогою ЯМР

¹H спектроскопії. Прогнозування фізіологічної активності було здійснено за допомогою комп'ютерної програми PASS [4].

[1] Patel V.M. Microwave-induced synthesis of fluorine containing 1,5-disubstituted hydantoine and thiohydantoins and their antibacterial activity / V.M. Patel, K.R. Desay. // *Indian J. Chem. B.* – 2005. vol. 44. – P. 1084-1087.

[2] A rapid and facile synthesis of new spiropyrimidines from 5-(2-arylethylidene-2-oxo)-1,3-dimethylpyrimidine-2,4,6-triones / L.L. Gozalishvili, T.V. Beryozkina, I.V. Omelchenko, R.I. Zubatyuk, O.V. Shishkin and N.N. Kolos. // *Tetrahedron.* – 2008. – Vol. 64. – P. 8759–8765.

[3] Замігайло Л.Л. Взаємодія 5-(2-оксо-2-арилетиліден)-1,3-диметилбарбітурових кислот з тіосечовиною та тіоацетамідом / Л.Л. Замігайло, Н.М. Колос // Дев'ята Всеукраїнська конференція студентів та аспірантів “Сучасні проблеми хімії”, 14-16 трав. 2008 р.: тези доп. – Київ, 2008. – С. 66.

[4] <http://www.ibmc.msk.ru/PASS>.

ОДНОРЕАКТОРНЫЙ ТРЕХСТАДИЙНЫЙ СИНТЕЗ НОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ 2,5-ДИОКСО-5,6,7,8-ТЕТРАГИДРО-2H-ХРОМЕНА

Водолаженко М.А.¹, Горобец Н.Ю.², Ермолаев С.А.², Десенко С.М.²

¹ Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина

² ГНУ "НТК "Институт монокристаллов" НАН Украины

ya-dragonchik@yandex.ru

Известен ряд биологически активных соединений, являющихся производными 2-пирона. Поэтому актуальной задачей является синтез разнообразных соединений, в структуре которых есть 2-пироновый фрагмент. Целью этой работы является разработать эффективную методику для синтеза широкого ряда производных 2,5-диоксо-5,6,7,8-тетрагидро-2H-хромена и расширить класс этих соединений.

При реакции енаминов **1** (продуктов конденсации замещенных 1,3-циклогександионов с диметилацеталем диметилформаида) с метиленактивными нитрилами **2** образуются соли **3**. Эти стабильные еноляты при гидролизе в кислой среде легко дают производные 2,5-диоксо-5,6,7,8-тетрагидро-2H-хромена **4**. Нами была разработана методика синтеза соединений **4**, позволяющая исключить стадии выделения промежуточных енамина **1** и соли **3** (рис. 1).

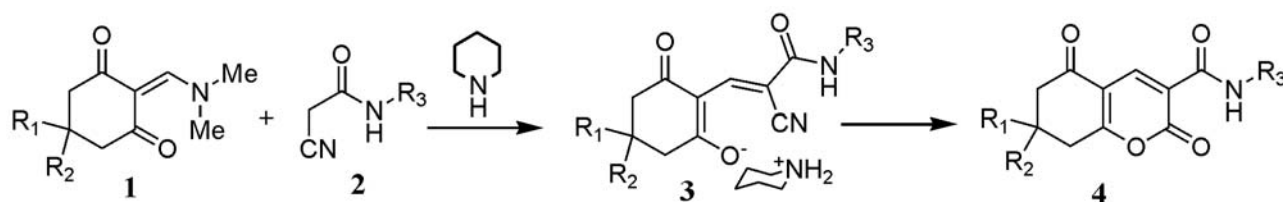


Рис. 1. Схема синтеза производных 2,5-диоксо-5,6,7,8-тетрагидро-2H-хромена

Предполагаемый механизм реакции обсуждается в контексте реакционной способности енолятов **3**.

КРАСИТЕЛИ ЭРЛИХА НА ОСНОВЕ СОЛЕЙ АЗОЛОПИРИМИДИНИЯ

Демидченко О.Н., Москаленко С.М., Кибкало Б.В., Папонов Б.В.
Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина
raponov@univer.kharkov.ua

В контексте поиска новых флуоресцентных зондов, обладающих люминесценцией в "красной области", нами разработан эффективный синтетический подход к соединениям, подобным красителям Эрлиха, путем взаимодействия ряда солей 5,7-диметилазолопиримидиния 2 а-с с 4-диметиламинобензальдегидом (4-DMABA). Исходные азолопиримидиниевые соли получены классическим методом реакций соответствующих полиаминоазолов 1 а-с с пентан-2,4-дионом. Показано, что N-азолопиримидиниевые соли 2 б, с взаимодействуют с 4-диметиламинобензальдегидом в стехиометрическом соотношении 1:2, образуя красители 4 б, с. В то же время, соль 2 а реагирует с пентан-2,4-дионом в стехиометрическом соотношении 1:1, образуя краситель 3.

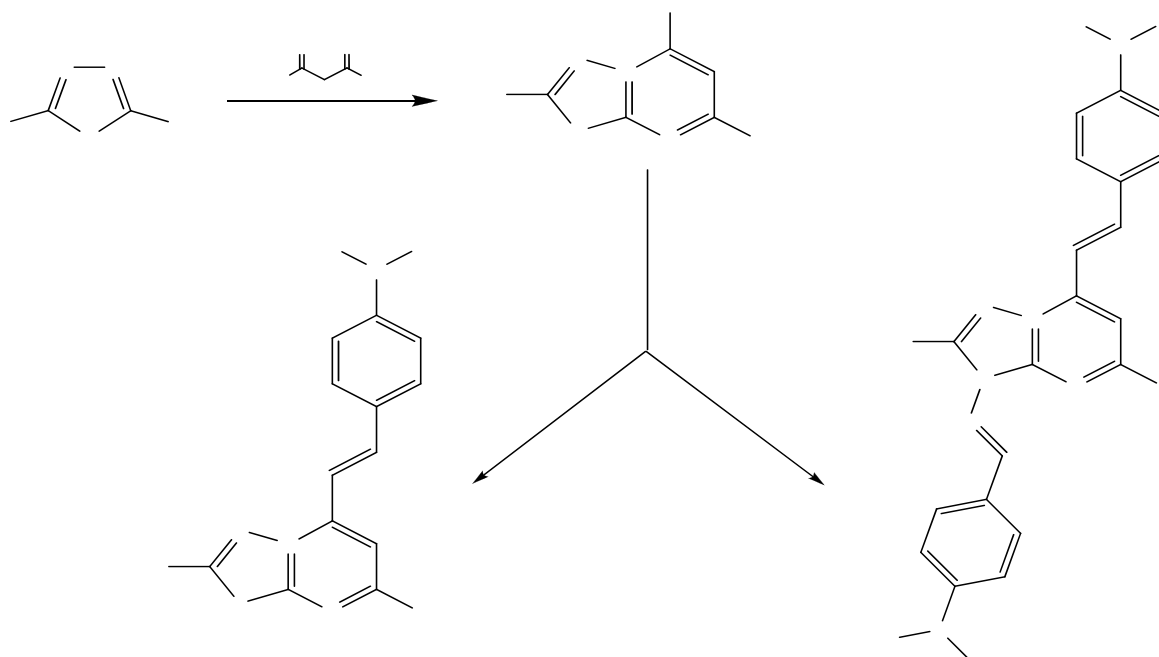


Рис. 1. Синтез целевых красителей Эрлиха

Производные данного ряда проявляют интересные спектральные свойства. Положение полос поглощения и флуоресценции основной формы достаточно мало зависит от полярности окружения. Гипсохромные сдвиги полос поглощения и флуоресценции, а также тушение флуоресценции при протонировании и ее возгорание в области высоких рН, позволяют предлагать использование данного вещества в роли нового ратиометрического зонда.

Для ряда данных соединений были определены константы протолитических равновесий. Показаны зависимости значений констант от структуры соединений.

СИНТЕЗ α -((2-МЕТИЛХІНОЛІН-4-ІЛ)ТІО)БУРШТИНОВИХ КИСЛОТ ТА ЇХ СОЛЕЙ ЯК ПОТЕНЦІЙНИХ БІОЛОГІЧНО АКТИВНИХ РЕЧОВИН

Добродуб І.В., Бражко О.А., Завгородній М.П., Корнет М.М., Довженко Д.В.
 Запорізький національний університет
Dobrodubinga@rambler.ru

Гетероциклічна система хіноліну є основою багатьох синтетичних і природних лікарських засобів [2]. Аналіз результатів комп'ютерного прогнозу α -((2-метилхінолін-4-іл)тіо)бурштинових кислот та їх солей за допомогою on-line програми PASS (Prediction of Activity Spectra for Substances) показав перспективність отримання сполук в якості потенційних антиоксидантів, нейро-, радіо- та кардіопротекторів, анальгетиків, речовин, що регулюють метаболізм ліпідів, препаратів для лікування атеросклерозу, аутоімунних захворювань, алергії та психосексуальної дисфункції.

Метою даної роботи є синтез (рисунок 1) та дослідження біологічної активності (гостра токсичність та цитотоксичність) α -((2-метилхінолін-4-іл)тіо)бурштинових кислот та їх солей.

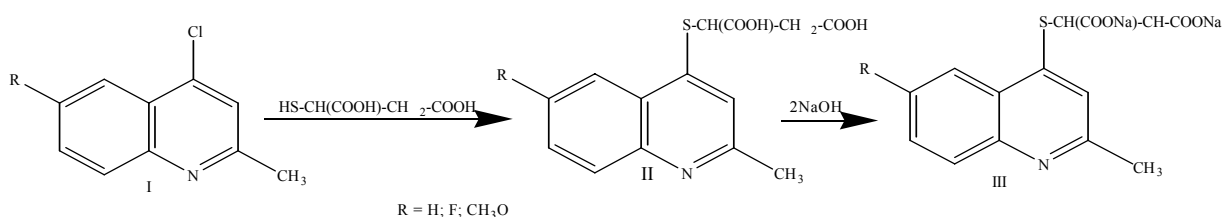


Рис. 1. Схема синтезу досліджуваних речовин

Структури синтезованих сполук підтверджено даними ПМР-, хромато- та масспектрами, чистота – тонкошаровою хроматографією.

Вивчення гострої токсичності проводили на інтактних дорослих двостатевих мишах. Середні летальні дози ЛД₅₀ визначали за методом Прозоровського. Цитотоксичність вивчали в кореновому тесті на паростках р. *Cuscutis* sp [1].

Визначення гострої токсичності показало, що сполуки є малотоксичними або нетоксичними (ЛД₅₀ => 700 мг/кг).

Дослідження впливу на ріст та розвиток рослинних клітин (цитотоксичність) показало, що сполуки при різних концентраціях не проявляють цитотоксичного ефекту. Високі концентрації (100, 500 мг/л) навпаки стимулювали ріст рослин в порівнянні з контролем середніх показників.

Вище зазначене свідчить про перспективність подальшого вивчення прогнозованих видів біологічної активності.

[1] Корнет М.М., Бражко О.А., Завгородній М.П., Омелянич Л.О. Біологічна активність деяких S-(хінолін-4-іл)заміщених цистеїну. // Медична хімія.-2007.- Т.9, №2.-С.28-32.

ВЗАЄМОДІЯ 2-ДИМЕТИЛАМІНОМЕТИЛЕН-1,3-БІС(ДИМЕТИЛІМОНІО)ПРОПАН ДИПЕРХЛОРАТУ ЯК АНАЛОГУ ТРИФОРМІЛМЕТАНУ З 1,3-БІНУКЛЕОФІЛАМИ

Колодич С.Є., Митюк А.П.

Київський національний університет імені Тараса Шевченка

kolodych@gmail.com

Раніше, нами був розроблений зручний метод синтезу нікотинових кислот анельованих з різноманітними гетероциклами [1]. У зв'язку з неможливістю отримання деяких анельованих нікотинових кислот таким методом, а також зважаючи на те, що для отримання деяких похідних зручніше використовувати відповідні альдегіди, ми поставили за мету розробку ефективного методу синтезу анельованих нікотинових альдегідів.

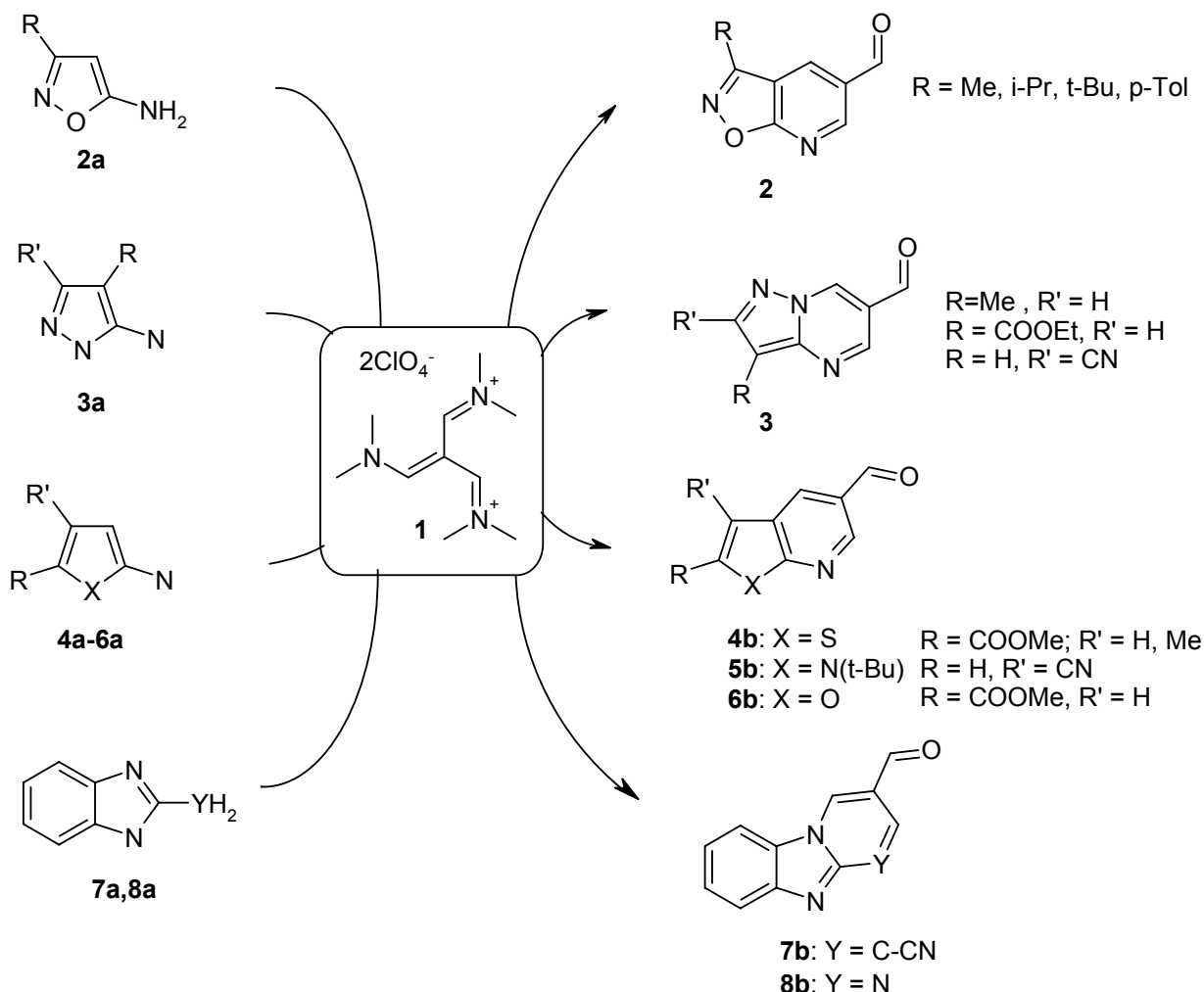


Рис. 1. Схема синтезу анельованих гетероциклічних альдегідів.

Для цього ми дослідили взаємодію 2-диметиламінометилен-1,3-біс(диметилімоніо)пропан диперхлорату, як аналогу триформілметану з 1,3-бінуклеофілами (Рис. 1). В результаті було отримано ряд гетероциклічних альдегідів, та зручна загальна методика їх синтезу.

Крім того, на прикладі N-метил-бензімідазоліацеторітрилу, було показано можливість проведення реакції з утворенням позитивно зарядженого гетероциклічного альдегиду (Рис. 2).

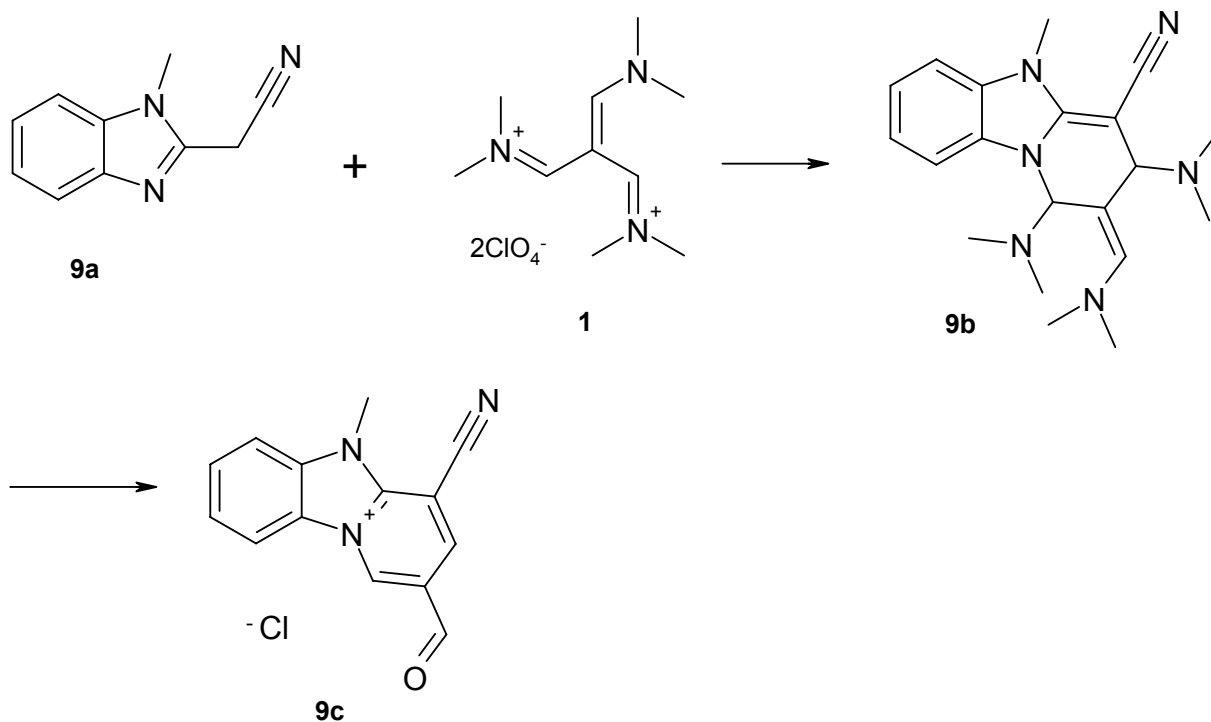


Рис. 2. Схема синтезу зарядженого гетероциклічного альдегиду.

Структура всіх продуктів була доведена на основі ¹H-NMR-, ¹³C-NMR-спектроскопії та мас-спектрометрії.

[1] VIII Всеукраїнська конференція студентів та аспірантів "Сучасні проблеми хімії", збірка тез доповідей, 2007, с. 65

СИНТЕЗ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ ВЛАСТИВОСТЕЙ АМІНОКИСЛОТ, ЩО МАЮТЬ СТРУКТУРНУ ЖОРСТКІСТЬ, НА ПРИКЛАДІ 6-АЗАСПІРО[2.5]ОКТАН-1-КАРБОНОВОЇ КИСЛОТИ ТА ЇЇ ПОХІДНИХ

Конєв О.¹, Даценко О.²

¹ Київський національний Університет ім. Т.Г.Шевченка

² Enamine Ltd., м. Київ.

konev@univ.kiev.ua

Розробка нових методів синтезу та дослідження властивостей амінокислот та їх похідних є одними з найважливіших завдань сучасної органічної хімії. Особливо цікавими є сполуки, що мають структурну жорсткість, яка може підвищувати метаболічну стійкість, афінність до рецепторів або призводити до появи цікавих фармакологічних властивостей. Основною причиною недостатньо швидкого розвитку цього напрямку досліджень дуже часто є важкість синтезу. Об'єктами наших досліджень стали 6-азаспіро[2.5]октан-1-карбонова кислота та її похідні. Ми запропонували і використали просту схему синтезу цієї амінокислоти (рис. 1), але такий підхід може бути використаний і у випадку інших субстратів.

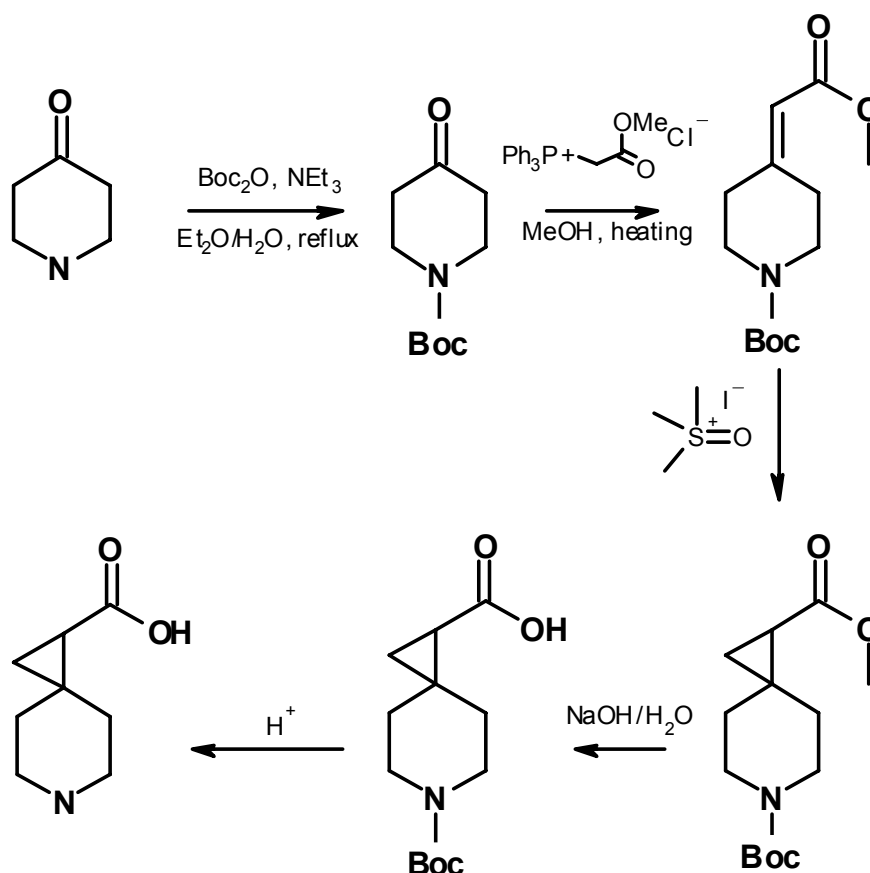


Рис. 1. Схема синтезу 6-азаспіро[2.5]октан-1-карбонової кислоти

Структуру продуктів було доведено за допомогою ¹H ЯМР-, ¹³C ЯМР-спектроскопії та LCMS (рідинної хроматомас-спектрометрії).

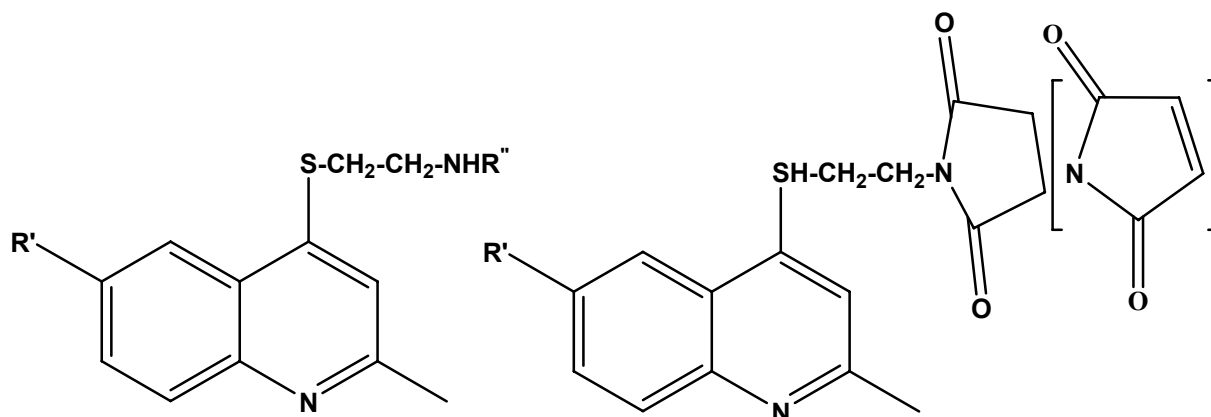
ПОШУК БІОЛОГІЧНО АКТИВНИХ РЕЧОВИН В РЯДУ ПОХІДНИХ S-(2-МЕТИЛХІНОЛІН-4-ІЛ)ЦИСТЕАМІДІВ(ІМІДІВ) ДИКАРБОНОВИХ КИСЛОТ

Корнет М.М., Бражко О.А., Завгородній М.П., Богуславська О.В.

Запорізький національний університет

Kornetmarina@rambler.ru

Похідні азотовмісного гетероциклу хіноліну є аналогами багатьох природних біологічно активних сполук, завдяки чому знайшли широке застосування у синтезі різноманітних біологічно активних субстанцій, зокрема лікарських засобів, регуляторів росту рослин, протимікробних засобів тощо. Одними з перспективних речовин цієї групи є похідні S-(2-метилхінолін-4-іл)цистеамідів(імідів) дикарбонових кислот (рис.1). Структура цих похідних відповідає п'яти правилам Липинського, що оптимізують пошук перспективних лікарсько подібних сполук (drug-likeness).



$R' = \text{H, OCH}_3, \text{F, Cl, Br, I};$

$R'' = -\text{C}(\text{O})-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH};$

$-\text{C}(\text{O})-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH};$

Рис. 1. Похідні S-(2-метилхінолін-4-іл)цистеамідів(імідів) дикарбонових кислот

Аналіз проведеного комп'ютерний прогнозу з використанням комп'ютерної програми PASS (Prediction Activity Spectra for Substances) показав, що сполуки даного ряду з високою вірогідністю можуть проявляти ефекти антиоксидантів, імуностимуляторів, гепатопротекторів, нейропротекторів, радіопротекторів, кардіопротекторів та протекторів слизової оболонки, можуть проявляти антигіпоксичний ефект та виступати в якості протимікробних, протисеборейних, протиалкогольних, ліпотропних засобів.

На сьогоднішній час ведеться синтез та дослідження біологічної активності похідних S-(2-метилхінолін-4-іл)цистеамідів(імідів) дикарбонових кислот.

4-АЛКИЛ-3,4-ДИГИДРОПИРИМИДИН-2(1H)-ОНЫ(ТИОНЫ): СИНТЕЗ И СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА

Кулык О.Г., Колосов М.А., Орлов В.Д.

Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина
olesia.kulyk@yahoo.com

Реакция Биджинелли является одним из удобных методов синтеза 4-арил-3,4-дигидропиримидин-2(1H)-онов(тионов). Ее классический вариант заключается в трехкомпонентной конденсации мочевины, ароматических альдегидов и ацетоуксусного эфира в присутствии кислоты. Продукты реакции – производные 3,4-дигидропиримидин-2(1H)-она – обладают весьма широким спектром фармакологических свойств.

Цель исследования заключается в получении ряда производных 4-алкилзамещенных 3,4-дигидропиримидин-2(1H)-онов(тионов) и изучении их спектральных свойств. Привлекательность этих соединений – в наличии 4-алкильного заместителя, что значительно снижает молекулярную массу и повышает их растворимость. Причем, несмотря на огромное количество работ по реакции Биджинелли, систематического исследования указанных 4-алкилпроизводных не проводилось.

В настоящей работе мы получали целевые соединения путем конденсации мочевины 1 с рядом алифатических альдегидов 2 и различными дикарбонильными соединениями 3 в среде ДМФА. Реакция проходит в большинстве случаев однозначно и без образования побочных продуктов, а оптимизация условий позволила повысить выходы отдельных целевых соединений 4 вплоть до 88%.

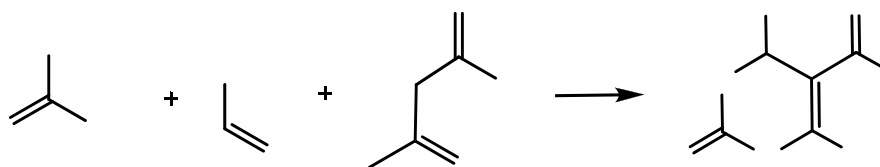


Рис.1. Схема синтеза соединений

Прогноз биологической активности полученных соединений проведен с помощью on-line программы PASS C&T. Для производных 4-алкил-3,4-дигидропиримидин-2(1H)-онов(тионов) 4 предсказано 33 вида потенциальной активности с вероятностью проявления активности P_a 0,50-0,84, причем максимальная вероятность отсутствия активности P_i составляет около 0,2.

Строение полученных соединений подтверждено данными ПМР-спектроскопии, а также масс-спектрометрии.

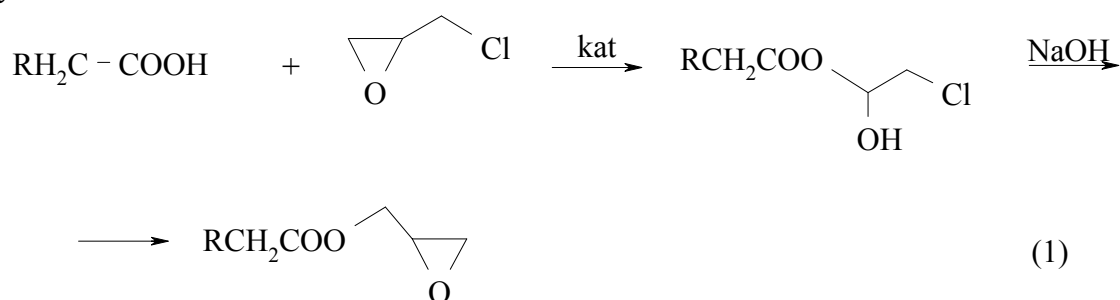
ВПЛИВ СТРУКТУРИ ПОХІДНИХ ОЦТОВОЇ КИСЛОТИ НА РЕАКЦІЮ АЦИДОЛІЗУ ЕПІХЛОРИДРИНУ В ПРИСУТНОСТІ ТРИЕТИЛАМІНУ

Саркісян С.Ю., Беспалько Ю.М., Швед О.М.

Донецький національний університет

organica@dongu.donetsk.ua

Епоксидні сполуки широко використовуються для синтезу біологічно активних систем та цінних полімерів, які є основою для виробництва клеїв, стабілізаторів та модифікаторів полімерних покриттів. Одним з шляхів отримання мономерів епоксиполімерів є взаємодія оцтових кислоти з епіхлоргідрином (ЕХГ) з подальшим дегідрохлоруванням хлоргідринового ефіру:



Незважаючи на значну кількість робіт, залишається дискусійним питання щодо механізму каталізу третинними амінами реакції α -оксидів з кислотами. Тому метою даної роботи є дослідження кінетики реакції (1) в присутності триетиламіну та вивчення впливу структури нуклеофільного агента – оцтової, масляної, ізомаляної та гексанової кислот на реакцію ацидолізу ЕХГ.

Дослідження кінетики реакції ацидолізу проводились у надлишку епіхлоргідрину при температурі 80 °С. Контроль за ходом досліджуваної реакції здійснювали по зміні оцтової кислоти методом потенціометричного кислотно – основного титрування.

На основі кінетичних досліджень реакції каталітичного ацидолізу ЕХГ оцтовими кислотами встановлено нульовий порядок реакції за кислотою та перший за каталізатором, що дозволяє визначити кінетичне рівняння швидкості даної реакції. Проаналізовано вплив структури гідроксилвмісного реагенту на швидкість каталітичного ацидолізу ЕХГ.

На основі отриманих експериментальних даних та співставлення їх з аналогічними даними при каталізі третинними амінами зроблено висновок щодо механізму каталітичного ацидолізу ЕХГ.

СИНТЕЗ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ ТЕРМІЧНОЇ СТІЙКОСТІ ПОЛІФУНКЦІОНАЛЬНИХ КОПОЛІМЕРІВ

Сердюк В.А., Шевчук О.М., Токарев В.С.
Національний університет "Львівська політехніка"
serdjuklvov@gmail.com

Для успішного використання полімерів у процесах мікрокапсулювання вони повинні володіти певними фізико-механічними властивостями, розчинністю, температурою розм'якшення, а також термічною стабільністю, що є основними як для процесів формування мікрокапсул, так і для використання капсулюючих продуктів.

Ефективним способом отримання полімерів з бажаними властивостями є радикальна кополімеризація. Правильний підбір природи і співвідношення вихідних комономерів дозволяє синтезувати полімерний матеріал з необхідними експлуатаційними характеристиками.

Метою даної роботи було вивчення впливу співвідношення мономерів на термічну стійкість продуктів кополімеризації.

Синтез кополімерів проводили радикальною кополімеризацією суміші наступних мономерів: акрилонітрилу (АН), бутилметакрилату (БМА), стиrolу (СТ) і малеїнового ангідриду (МА), при різних початкових співвідношеннях. Полімеризацію проводили в розчині етилацетату (ЕА), з використанням α, α' -азоїзобутиронітрилу (АІБН) в якості ініціатора, при температурі 60°C. Загальну конверсію визначали гравіметричним методом. Отримані кополімери аналізували на вміст азоту, вуглецю, водню. Якісний аналіз наявності функціональних груп відповідних мономерів проводили за допомогою ІЧ-спектроскопії. Для кополімерів визначали характеристичну в'язкість в ацетоні, температуру розм'якшення, а також середньо-масову (M_w) і середньо-чисельну (M_n) молекулярні маси за допомогою гель-проникаючої хроматографії (табл.1).

Табл. 1. Результати аналізів

Кополімер	$T_{\text{розм.}}$ °C	M_n	M_w	Коеф. полідисперс.
АН-БМА-СТ-МА (50:30:10:30) мол.%	82,8	12936	27643	2,14
АН-БМА-СТ-МА (50:10:30:10) мол.%	102,2	4984	12135	2,43

Термічну стійкість кополімерів вивчали шляхом проведення комплексного термогравіметричного і диференційно-термічного аналізу проб на дериватографі Q-1500 системи "Паулік-Паулік Ердей" в динамічному режимі. На основі отриманих даних термічного аналізу можна зробити наступні висновки: деструкція кополімерів з різноманітними співвідношеннями мономерних ланцюгів відбувається за ідентичним механізмом, але більш високою термостійкістю володіє кополімер, що містить більшу кількість

стиролу і відповідно, меншу кількість бутилметакрилату у вихідній мономерній суміші. Відповідно до термогравіметричного аналізу термоокиснювальна деструкція зразків відбувається у дві стадії: I^{ша} в інтервалі $270\pm 10 - 420\pm 5$ °С, II^{га} відповідно $420\pm 5 - 665\pm 15$ °С, – і обидві супроводжуються екзотермічними ефектами. Температурний інтервал втрати основної маси проби більш термостабільного кополімеру зміщений в область більш високих температур. Цікаво відмітити, кополімер що має вищу термостабільність відрізняється і більш високою температурою розм'якшення, як показують результати їх термомеханічного аналізу.

Таким чином, змінюючи початкове співвідношення мономерів в реакційній суміші можна цілеспрямовано синтезувати кополімери з заданою термостійкістю і термостабільністю. Що в свою чергу полегшує задачу наступного підбору умов для використання кополімерів в процесі формування мікрокапсул.

СИНТЕЗ НОВИХ ПОХІДНИХ ТІАЗОЛУ ГЕТЕРОЦИКЛІЗАЦІЄЮ 2-ТІОЦІАНАТО-3-АРИЛПРОПІОНАМІДІВ

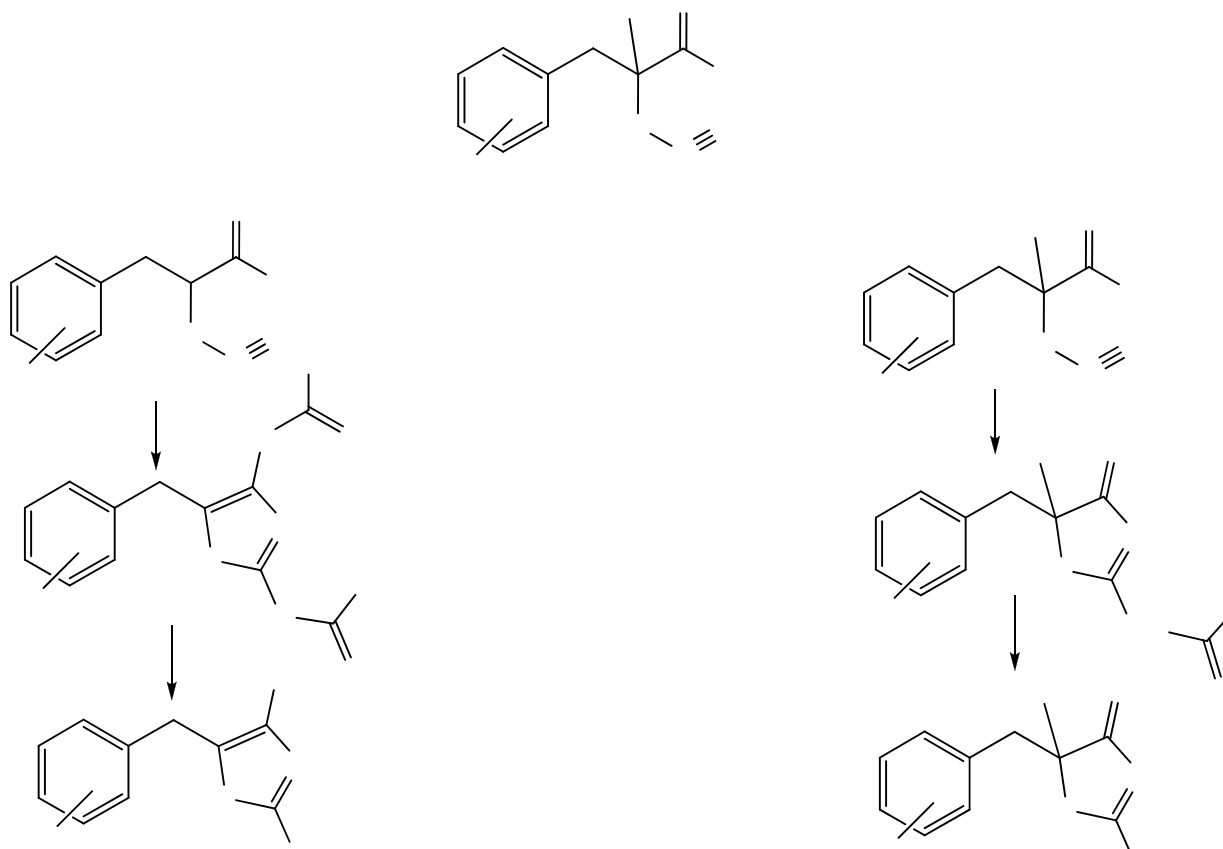
Симчак Р.В., Петрушка Б.М., Бурбан М.В., Горда А.І., Барановський В.С.

Тернопільський національний педагогічний університет

імені Володимира Гнатюка

symchak@mail.ru

Продукти тіоціанатоарилування амідів акрилової та метакрилової кислот (1) є перспективними субстратами для одержання важкодоступних 5-арилзаміщених похідних тіазолу [1, 2]. Встановлено, що при нагрівання 2-тіоціанато-(2-метил)-3-арилпропіонамідів (1) у оцтовому ангідриді приводить до їх гетероциклізації з утворенням 2-ацетамідо-5-бензилтіазол-4-іл ацетатів (2) і N-(5-бензил-5-метил-4-оксо-4,5-дигідротіазол-2-іл)ацетамідів (3), які в результаті деацилування перетворюються в 2-аміно-5-бензилтіазол-4-оли (4) і 2-аміно-5-бензил-5-метилтіазол-4-они (5) відповідно.



R = H, 2-Me, 3-Me, 4-Me, 2-MeO, 4-MeO, 4-Br, 2,5-Cl₂; R' = H, Me.

Циклізація 2-тіоціанато-3-арилпропіонамідів відбувається з одночасним ацилуванням гідроксо- та аміногрупи, що підтверджують дані спектрів гетероядерної кореляції НМВС и НМҚС (рис. 1).

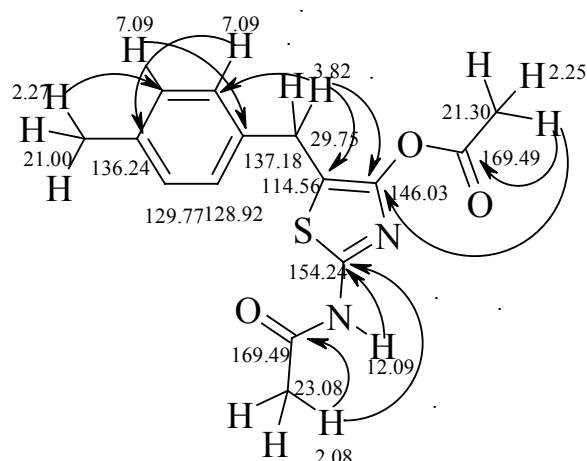


Рис. 1. Дані кореляційного аналізу спектрів ЯМР ^1H і ^{13}C
2-ацетамідо-5-(4-метилбензил)тіазол-4-іл ацетату

Виходи ацетамідів (2, 3) складають 65-85%, а їх перетворення в амінопохідні (4, 5) відбувається кількісно.

Попередніми дослідженнями встановлено, що ряд синтезованих речовин є перспективними для подальшого вивчення їх біологічної активності.

[1] Грищук Б.Д., Горбовой П.М., Ганущак Н.И., Кудрик Е.Я. Взаимодействие тетрафтороборатов арилдиазония с акриламидом в присутствии тиоцианатов, бромидов, хлоридов щелочных металлов и аммония // Журн. общ. химии. - 1993. - Т. 63. - Вып.10. - С. 2335-2341.

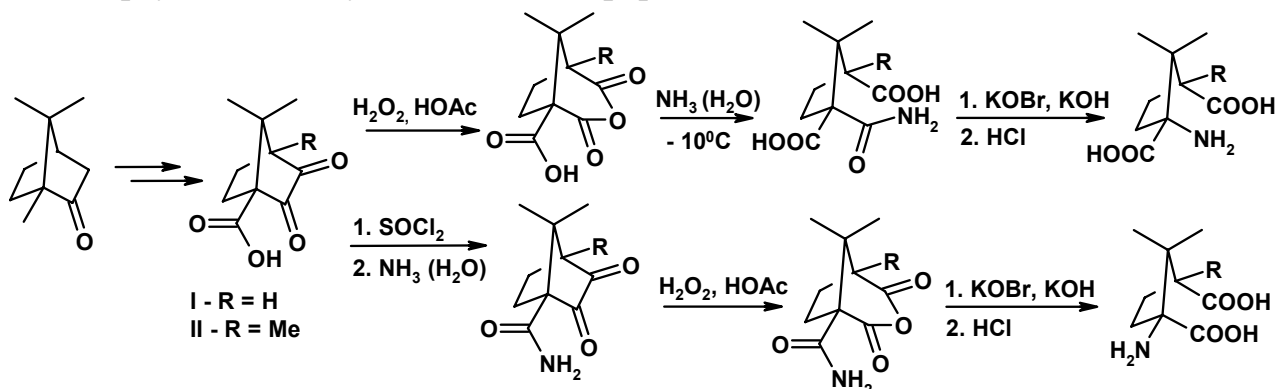
[2] Грищук Б.Д., Симчак Р.В., Барановський В.С. Тіоціанато- та О-етилдитіокарбонатоарилування метакриламідів // Наукові записки Тернопільського національного педагогічного університету. Серія: Хім. - 2007. - Вип. 11. - С. 3-6.

СИНТЕЗ КОНФОРМАЦІЙНО ОБМЕЖЕНИХ АНАЛОГІВ ГЛУТАМІНОВОЇ КИСЛОТИ НА ОСНОВІ КАМФОРИ

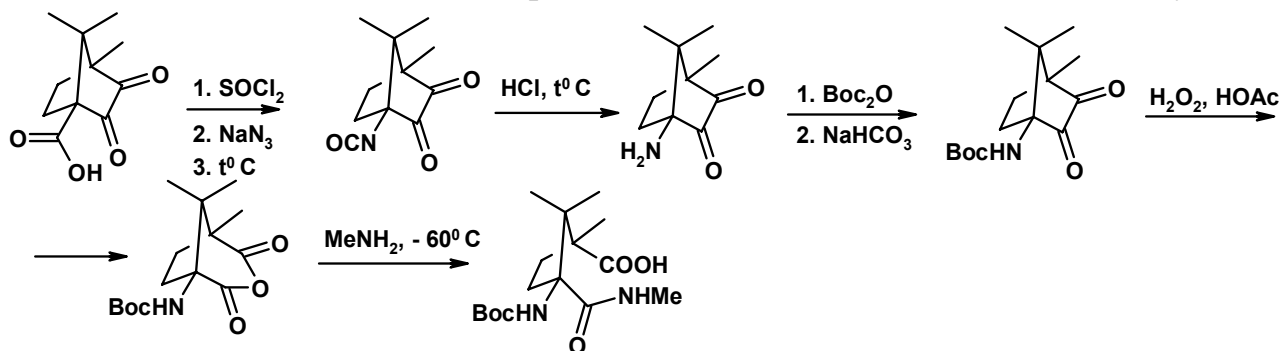
Федін І.О., Горічко М.В.

Київський національний університет імені Тараса Шевченка
igoryan.fedin@gmail.com

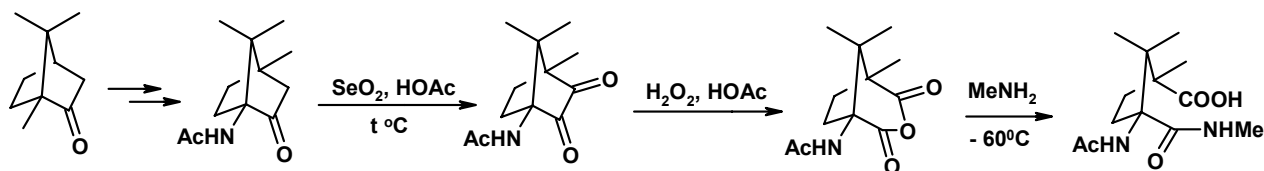
Обмеження рухливості бічних амінокислотних ланцюгів у аналогів природних пептидів помітно змінює їх біохімічний профіль, що, в свою чергу, може знайти застосування у фармакології. Нами запропоновано метод синтезу аналогів глютамінової кислоти із камфорхінонкарбонових кислот I та II, які, в свою чергу, легко добуваються із камфори.



Для вивчення впливу обмеженої рухливості на конформацію ланцюга необхідні найпростіші моделі пептидів. Відповідно, був синтезований Вос-заміщений N-метиламід без використання амінокислоти як вихідної сполуки.



Також був синтезований ацил-заміщений N-метиламід за дещо іншою схемою.

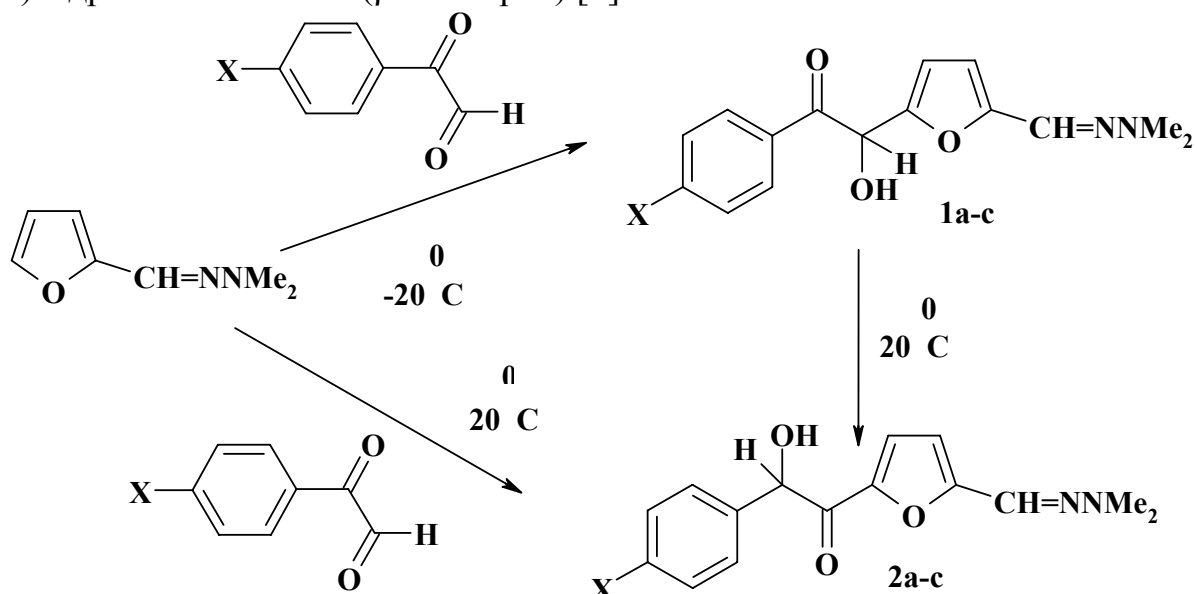


Для підтвердження будови сполук застосовувалися методи спектроскопії ЯМР та рентгеноструктурний аналіз.

СПОНТАННАЯ $\alpha \rightarrow \beta$ ИЗОМЕРИЗАЦИЯ 2-ФУРИЛ-1-(АРИЛ)ГИДРОКСИЭТАНОНОВ

Анищенко А.А., Штамбург В.В., Плетенец А.В.
Днепропетровский национальный университет
polytechnik@gmail.com

Взаимодействие 4-галюидфенилглиокселей с N,N-диметилгидразоном фурфурола, в зависимости от температурного режима реакции и природы галоида, является путем получения как лабильных 2-фурил-1-(арил)гидроксиэтанонів 1 (α -изомеров), так и более стабильных 1-фурил-2-(арил)гидроксиэтанонів 2 (β -изомеров) [1].



Найдено, что при X = Cl, Br при $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ в данной реакции образуются α -гетарилбензоины 1a,b, при комнатной температуре - исключительно β -гетарилбензоины 2a,b. 2-Фурил-1-(арил)гидроксиэтаноны 1a,b самопроизвольно изомеризуются в 1-фурил-2-(арил)гидроксиэтаноны 2a,b при комнатной температуре. При X = F α -гетарилбензоин 1c образуется при $20 - 40\text{ }^{\circ}\text{C}$, но за несколько месяцев он также спонтанно превращается в β -изомер 2c.

Обсуждается возможный механизм и причины наблюдаемой изомеризации.

[1] Спонтанная $\alpha \rightarrow \beta$ ацилоиновая изомеризация при комнатной температуре. Конденсация 4-хлорфенилглиоксаля с N,N-диметилгидразоном фурфурола. / А.А. Анищенко, В.В. Штамбург, В.Б. Дистанов, А.В. Мазепа // Вісн. Дніпропетр. ун-ту. Хімія. – 2006. – Вип. 9, № 8. – С. 63 - 68.

ФІЗИЧНА ХІМІЯ

КИНЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ БРОМФЕНОЛОВОГО СИНЕГО С ГИДРОКСИД ИОНОМ В МИЦЕЛЛЯРНЫХ РАСТВОРАХ ПАВ

Альами Д.А., Ельцов С.В.

Харьковский национальный университет имени В.Н.Каразина,

david-alami@mail.ru

Скорость реакции взаимодействия красителя бромфенолового синего (БФС) с гидроксид ионом существенно зависит от свойств среды – наблюдается зависимость скорости от состава растворителя, содержания электролитов в растворе, а также наличия мицелл поверхностно-активных веществ (ПАВ). В ходе этой реакции происходит переход красителя из синей формы в бесцветную (рис. 1), что позволяет использовать фотометрический метод для кинетических исследований.

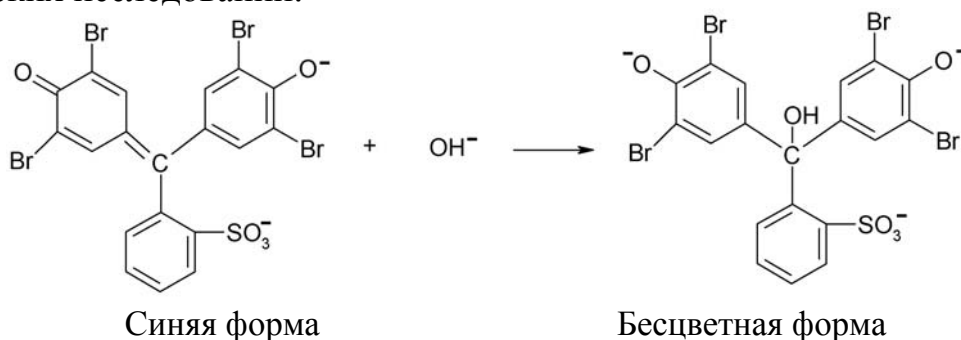


Рис. 1. Схема реакции взаимодействия БФС с ионом OH^- .

В работе проведено определение констант скорости реакции БФС с гидроксид ионом в водных растворах, содержащих мицеллы цетилтриметил-аммоний бромида (ЦТАБ, катионное ПАВ), Бридж-35 и Тритон X-100 (неиногенные ПАВ), а также смешанные мицеллы этих НПАВ с ЦТАБ при температуре 35 ± 0.1 °C.

Для расчета констант скорости использовались зависимости светопоглощения растворов во времени. Все измерения проводились на фотоэлектроколориметре КФК-2МП с термостатируемой кюветой. Рабочие растворы содержали: БФС ($c = 1 \cdot 10^{-5}$ моль/л), NaOH ($c = 0.0458$ моль/л) и ПАВ (переменная концентрация от 0.001 до 0.007 моль/л). При выбранном соотношении концентраций реагирующих ионов реакция обесцвечивания БФС протекает по псевдомономолекулярному механизму, что подтверждается линейным видом зависимости логарифма светопоглощения от времени (коэффициент корреляции близок к единице). Установлено, что при постепенном увеличении концентрации НПАВ в системе скорость реакции вначале резко снижается, а затем – практически не изменяется. Добавление ЦТАБ к растворам, содержащим Бридж-35 или Тритон X-100 приводит к существенному снижению скорости, причем это наблюдается даже при концентрациях ЦТАБ, близких к концентрации БФС.

Объяснение полученных зависимостей скорости реакции от содержания ПАВ в системе может быть дано на основании рассмотрения взаимодействия ионов красителя с мицеллами и мономерами ПАВ.

ПРОТОЛИТИЧЕСКИЕ РАВНОВЕСИЯ РОДАМИНЛАКТАМОВ В МИЦЕЛЛЯРНОМ РАСТВОРЕ НЕИОННОГО ПАВ И В СМЕСИ ВОДА-ЭТАНОЛ С МАССОВОЙ ДОЛЕЙ СПИРТА 50%

Арутюнян Л.А., Завада О.А., Водолазкая Н.А.

Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина

Liana.nov@mail.ru

К настоящему времени опубликован ряд работ, посвященных изучению протолитических равновесий родаминов ($HR^+ \rightleftharpoons H^+ + R^\pm$) в мицеллярных растворах различного вида ПАВ. Информация же о кислотно-основных и спектральных свойствах более сложных реагентов аминоксантенового ряда, а именно, родаминлактамов, в различных средах в литературе практически отсутствует. Ранее мы исследовали влияние анионного ПАВ – додецилсульфата натрия в водных растворах на протолитические свойства ряда родаминлактамов.

В данной работе изучены протолитические равновесия родаминлактамов в мицеллярных растворах неионного ПАВ – Тритона X-100 (ТХ-100) и в водно-органической смеси – вода-этанол с массовой долей спирта 50 (индикаторы предоставлены нам В.И. Алексеевой, НИОПиК, г. Москва).

Протонирование формы R° приводит к образованию окрашенного карбокатиона (HR^+).

Основной характеристикой индикатора в растворах является значение константы кислотно-основной ионизации, K_a , которое определяется из спектров поглощения с одновременным контролем рН водной фазы при помощи стеклянного электрода. Значения рН, стандартизованные с использованием представления о гипотетическом растворе в данном растворителе с активностью иона лиония, равной единице, и со свойствами бесконечно разбавленного раствора ($ra_{H^+}^*$), оценивали, внося поправку в инструментальное значение ($pH_{инстр}$): $ra_{H^+}^* = pH_{инстр} - 0.2$. Для мицеллярных растворов ПАВ используют "кажущуюся" константу кислотно-основной ионизации, K_a^a .

Было обнаружено, что для всех изученных индикаторов характерно наличие еще одного равновесия в кислой области с образованием бесцветного дикатиона (H_2R^{2+}). Таким образом, ионизацию родаминлактамов можно описать следующим образом: $H_2R^{2+} \rightleftharpoons H^+ + HR^+$, K_{a1} (1); $HR^+ \rightleftharpoons H^+ + R^\circ$, K_{a2} (2). При этом единственной окрашенной формой является форма HR^+ . На рис. 1 приведены типичные спектры поглощения красителя при варьировании $ra_{H^+}^*$. В табл. 1 даны значения показателей констант ионизации индикаторов в различных средах. Величины констант были рассчитаны с использованием программы CLINP [<http://www.bestnet.kharkov.ua/kholin/clinp.html>] из полученных зависимостей оптической плотности от рН.

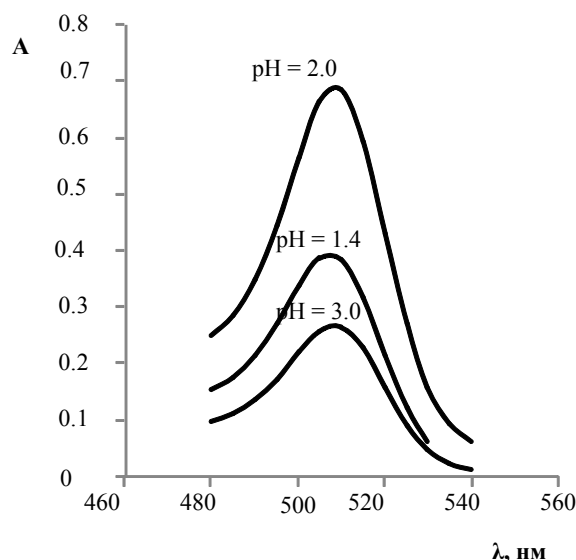


Рис. 1. Спектры поглощения родаминлактама 2 в смеси вода-этанол с массовой долей спирта 50%, 25°C

Мы предполагаем, что протонирование группы NX1X2 ведет к увеличению эффективного положительного заряда на узловом атоме углерода. В результате в кислой области вновь становится термодинамически выгодным замыкание лактамного цикла, что ведет к обесцвечиванию дикатиона вследствие sp^3 -гибридизации центрального атома углерода. При этом возможно образование как оксикарбониевого иона, так и аммониевого иона. В дальнейшем требуются дополнительные методы исследования для установления строения дикатиона в растворах.

Табл. 1. Кислотно-основные характеристики родаминлактамов в смеси вода-этанол с массовой долей спирта 50% и в мицеллярном растворе неионного ПАВ, ионная сила 0.05 моль/л (NaCl + компоненты буферного раствора), 25°C

краситель	Вода-этанол, w (C_2H_5OH) = 50%		C (ТХ-100) = 0.01 моль/л	
	pK_{a1}	pK_{a2}	pK_{a1}^a	pK_{a2}^a
1 *	1.93 ± 0.07	3.61 ± 0.05	2.34 ± 0.04	2.53 ± 0.03
2 *	1.42 ± 0.06	2.39 ± 0.03	2.09 ± 0.03	2.15 ± 0.02
3	1.65 ± 0.09	2.04 ± 0.07	1.4 ± 0.4	2.2 ± 0.4
4	0.6 ± 0.2	2.3 ± 0.3	1.7 ± 0.3	2.1 ± 0.4
5	1.2 ± 0.3	2.1 ± 0.3	0.6 ± 0.1	2.2 ± 0.1

* C (ТХ-100) = 0.05 моль/л

На основании полученных данных был выполнен анализ протолитических и спектральных характеристик родаминлактамов в различных средах.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ НЕЙРОННЫХ СЕТЕЙ В ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ РАСЧЕТАХ

Бабкина А.Е., Ефимов П.В.

Харьковский национальный университет имени В.Н.Каразина
pavel.v.efimov@univer.kharkov.ua

Большую роль в химических и технологических процессах играют неводные и смешанные растворы, что требует глубоких физико-химических исследований в широком интервале параметров состояния. В литературе накоплено большое число данных, но, очевидно, они не могут вместить всей необходимой информации, поскольку интересующих свойств неводных и, особенно, смешанных растворов несоизмеримо больше.

Возникает необходимость теоретического описания, но современное состояние развития теории растворов не позволяет полностью удовлетворить все необходимые запросы. Поэтому актуальным становится поиск эмпирических закономерностей физико-химических свойств растворов.

С развитием компьютерной техники стало возможно более полно использовать различные хемометрические методы для прогноза физико-химических свойств. Одним из наиболее перспективных является метод нейронных сетей. Суть метода сводится к обучению искусственной сети нейронов на примерах и последующему использованию этих "знаний" для предсказания интересующих величин.

В данной работе исследованы возможности нейронных сетей типа многослойный персептрон в применении их к физико-химическим свойствам растворителей и растворов. В качестве обучаемой выборки использовались внешние параметры и физико-химические свойства:

а) растворителей, б) растворенных веществ, в) растворов.

Следует отметить, что нейронные сети могут оперировать как количественными данными, так и качественными признаками. Это позволяет учитывать не только макроскопические свойства, но и молекулярную структуру растворителей. Структуру растворителя можно описывать с помощью различных топологических индексов, однако для нейронных сетей более перспективным является, видимо, применение специальных языков представляющих молекулярный граф последовательностью символов. Один из таких языков предложен в данной работе.

Помимо прогностических свойств нейронные сети полезны для анализа влияния тех или иных факторов на исследуемые свойства, что может способствовать более глубокому пониманию физикохимии процессов в растворах, и быть первым этапом построения адекватных модельных представлений.

Полученные результаты не являются окончательными, и могут совершенствоваться, по мере расширения обучающей выборки, основанной на экспериментальных данных.

АССОЦИАТООБРАЗОВАНИЕ С УЧАСТИЕМ КОНГО КРАСНОГО

Бедрицкая О.С.¹, Черная Т.А.²

¹ Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина

² Харьковский торгово-экономический институт КНТЭУ

Tanya409@mail.ru

Одним из важнейших и широко применяемых классов соединений со сложным молекулярным строением являются органические красители. Благодаря их фотофизическим свойствам – способности поглощать свет и преобразовывать его в излучение другой частоты, красители находят широкое применение. Эти свойства зависят от многих факторов, в том числе и от природы межмолекулярного взаимодействия. Ассоциация молекул красителей существенным образом влияет на спектральные свойства, приводя либо к потере ими люминесцентной способности, либо к значительному перераспределению излучаемой энергии.

Физико-химическое изучение процессов ассоциации направлено на получение данных относительно протолитических форм, состава ионно-ассоциированных комплексов, их прочности, новых закономерностей ассоциатообразования. Для установления равновесных моделей образования ионных ассоциатов красителей представляется важным изучить поведение их в зависимости от кислотности среды и в присутствии ионогенных ПАВ.

В лаборатории межмолекулярных взаимодействий НИИ Химии Харьковского национального университета имени В.Н. Каразина была изучена способность однозарядных катионов красителей различной химической природы вступать во взаимодействие с крупными органическими противоионами. Недавние исследования установили также возможность ассоциации основного красителя Конго Красного (КК) с тетрафенилборатионом (ТБФ).

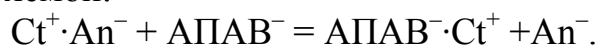
Спектрофотометрическим методом нами изучено поведение водных растворов КК на широком интервале рН с использованием стандартных буферных растворов. В ходе исследований получены спектральные характеристики различных протолитических форм КК. Также проведена линеаризация полученных данных для определения выполнения закона Бугера-Ламберта-Бера. При этом основной закон светопоглощения для различных протолитических форм КК соблюдается в широком интервале концентраций.

Спектральные данные, полученные в присутствии стандартного буферного раствора - рН=3,56 свидетельствуют о том, что спектральные полосы деформируются батохромно по отношению к безбуферной системе на 75 нм. Значительное смещение максимума поглощения в длинноволновую область в кислой среде может свидетельствовать о перераспределении электронной плотности π -электронной системы концевых фрагментов молекулы и появлении протонированной формы молекулы красителя. Добавление противоиона тетрафенилбората и увеличение его концентрации приводит к гипохромному изменению интенсивности спектральных полос

поглощения системы "КК-ТФБ". Система "КК – ТФБ – H₂O" при рН=3,56 характеризуется размытыми полосами, изменением интенсивности максимума поглощения с увеличением концентрации ТФБ. Эти факторы могут свидетельствовать об образовании в системе ионно-ассоциированного комплекса за счет неспецифических ван-дер-ваальсовых взаимодействий. Усилению ассоциации частиц в водном растворе могут способствовать также гидрофобные взаимодействия. Подобные, но менее отчетливые закономерности получены и для других значений кислотности среды системы.

Отдельная серия спектрофотометрических исследований была посвящена изучению влияния ионогенных ПАВ на ионно-ассоциированную систему "КК-ТФБ- H₂O". Изучение действия ионогенных ПАВ в домицеллярной области концентраций может оказаться информативным в отношении установления прочностных свойств разнородных ассоциатов, их стехиометрического состава и вероятного механизма ассоциатообразования. Подчеркнём, что исследование разнородной ассоциации в присутствии ИПАВ в водном растворе актуально как в плане выявления закономерностей, учитывающих специфические взаимодействия объёмных красителей, так и в связи с перспективностью практического использования свойств ионных ассоциатов.

Для этой серии измерений нами была выбрана область значений рН, где деформация спектральных полос была наибольшей (в присутствии стандартного буферного раствора рН=3,56). В качестве ИПАВ мы использовали анионный додецилсульфат натрия (ДДСН). Содержание компонентов ионного ассоциата оставалось постоянным, при этом концентрация ДДСН была величиной переменной. На данном этапе исследований измерения проводились в домицеллярной области концентраций. Введение в систему анионного ПАВ приводит к повышению интенсивности полосы поглощения почти на 50% с ростом концентрации ДДСН. Ионогенное ПАВ оказывает конкурирующее влияние на ионы, входящие в состав ассоциата. Влияние ПАВ возможно описать следующей схемой:



При переменном содержания ДДСН мы наблюдаем восстановление спектральной полосы данной протолитической формы красителя. В домицеллярной области концентраций ПАВ выступает в качестве конкурирующего противоиона вследствие способности компонентов ассоциата образовывать комплексные соединения с ионами ПАВ при концентрациях гораздо меньше ККМ. Подобные взаимодействия происходят по типу реакций замещения.

Итоги работы: спектрофотометрическим методом изучено поведение Конго Красного в широком диапазоне рН. Получены спектральные характеристики КК при различных рН. Подтверждена возможность образования ионных ассоциатов с участием красителя Конго Красного на примере системы "КК-ТФБ-H₂O". Введение в систему "КК-ТФБ-H₂O" анионного ПАВ приводит к изменению спектральных характеристик полосы поглощения красителя, что свидетельствует о конкурирующем влиянии АПАВ на компоненты ассоциата.

ВОДНО-ЭТИЛЕНГЛИКОЛЕВЫЕ РАСТВОРИТЕЛИ КАК МОДЕЛИ СТАНДАРТНОГО СОСТОЯНИЯ ИОНОВ И МОЛЕКУЛ В МИЦЕЛЛЯРНЫХ РАСТВОРАХ ИОНОГЕННЫХ ПАВ

Белевцова Т.В., Бондарев Н.В.

Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина

bondarev_n@rambler.ru

Рассмотрены электростатический и электрохимический подходы к количественной интерпретации кислотно-основных равновесий в микрогетерогенных растворах ионогенных поверхностно-активных веществ (ПАВ).

Электростатическая модель основана на учете электростатического потенциала поверхности (ψ) и больцмановского распределения ионов в электрическом поле заряженной мицеллы. В очень разбавленных растворах диссоциация слабого электролита НА подавляется в мицеллах анионных ПАВ и возрастает в мицеллах катионных ПАВ под действием электростатического эффекта $\Delta G(\psi)$:

$$\Delta_{\text{д}} G^m(\text{НА}) - \Delta_{\text{д}} G^w(\text{НА}) = \Delta G(\psi). \quad (1)$$

Электростатический подход позволяет оценить электростатический потенциал заряженной мицеллы, образованной ионогенными ПАВ, например, при исследовании оптических свойств микрогетерогенных растворов красителей [1]

$$\psi = \frac{2.303RT}{zF} (\text{p}K^m - \text{p}K^w). \quad (2)$$

Основу электрохимического подхода [2] составляют адсорбционно-нейтрализационный механизм образования двойного электрического слоя на границе псевдофаза / раствор, допущение об идентичности стандартного состояния для реагентов равновесия диссоциации слабого электролита в мицеллярной фазе и неводных (водно-органических) растворителях, термодинамический критерий самопроизвольного возникновения двойного электрического слоя на границе раздела фаз $\Delta G_{\text{эл},i} = -zF \Delta_{\text{w}}^m \varphi < 0$.

Если слабый электролит (КА) распределяется между водным раствором и мицеллами, образованными длинноцепочечными катионами, то ионы слабого электролита формируют двойной электрический слой (ДЭС) на границе раздела фаз по адсорбционно-нейтрализационному механизму. При этом анионы слабого электролита связываются мицеллярной фазой и нейтрализуют положительный заряд поверхности мицелл катионного ПАВ, а катионы (K^+) становятся потенциалопределяющими. Уравнение, характеризующее влияние первичных эффектов среды $\lg \gamma_{\text{o},\text{K}^+}$, равновесных концентраций частиц ($[\text{КА}]$, $[\text{A}^-]$) и ионной силы раствора (первичного солевого эффекта – $\gamma_{\text{A}^-}^*, \gamma_{\text{КА}}^*$) на

гальвани-потенциал $\Delta_{\text{w}}^{\text{m}}\varphi$ границы водный раствор / мицеллярная фаза, имеет вид

$$-\Delta_{\text{w}}^{\text{m}}\varphi = \frac{2.303RT}{zF} \left(\lg \gamma_{\text{o},\text{K}^+} + \lg \frac{[\text{KA}]^{\text{m}} \gamma_{\text{KA}}^{*,\text{m}}}{[\text{KA}]^{\text{w}} \gamma_{\text{KA}}^{*,\text{w}}} - \lg \frac{[\text{A}^-]^{\text{m}} \gamma_{\text{A}^-}^{*,\text{m}}}{[\text{A}^-]^{\text{w}} \gamma_{\text{A}^-}^{*,\text{w}}} \right). \quad (3)$$

При распределении слабого электролита КА между водным раствором и мицеллами, образованными длинноцепочечными анионами, адсорбционно-нейтрализационный механизм образования ДЭС проявляется в нейтрализации отрицательного заряда мицеллярной фазы катионами; тогда потенциалопределяющими ионами становятся анионы слабого электролита:

$$\Delta_{\text{w}}^{\text{m}}\varphi = \frac{2.303RT}{F} \left(\lg \gamma_{\text{o},\text{A}^-} + \lg \frac{[\text{KA}]^{\text{m}} \gamma_{\text{KA}}^{*,\text{m}}}{[\text{KA}]^{\text{w}} \gamma_{\text{KA}}^{*,\text{w}}} - \lg \frac{[\text{K}^+]^{\text{m}} \gamma_{\text{K}^+}^{*,\text{m}}}{[\text{K}^+]^{\text{w}} \gamma_{\text{K}^+}^{*,\text{w}}} \right) \quad (4)$$

Дана термодинамическая интерпретации "кажущейся" константы диссоциации слабого электролита [1] в мицеллярной фазе на основе первичных эффектов среды.

Проведена оценка межфазного скачка потенциала на границе между мицеллами ионогенного (катионного или анионного) ПАВ и водным раствором карбоновой (муравьиной, уксусной, бензойной) кислоты при выборе водно-этиленгликолевых растворителей в качестве моделей стандартного состояния ионов и молекул кислот в мицеллярной фазе. Термодинамические константы диссоциации карбоновых кислот в водно-этиленгликолевых растворителях определены буферным методом с использованием гальванических цепей без переноса [3]. Данные о первичных эффектах $\lg \gamma_{\text{o},\text{H}^+}$ водно-этиленгликолевых растворителей, как моделей стандартного состояния протона в псевдофазе, взяты из литературы [4]. Коэффициент распределения карбоновой кислоты между водным раствором и псевдофазой варьировали от 0.001 до 10. Концентрационные коэффициенты активности анионов уксусной кислоты в сопряженных фазах оценивали по приближению Девиса, отношение коэффициентов активности молекул кислоты принимали равным единице.

Показано влияние эффектов среды, первичных солевых эффектов и изменения равновесной концентрации карбоновых кислот на гальвани-потенциал границы водный раствор / мицеллярная фаза ионогенных ПАВ.

[1] Мчедлов-Петросян Н.О. Дифференцирование силы органических кислот в истинных и организованных растворах. Х.: ХНУ. 2004, 326 с.

[2] Bondarev N.V. Thermodynamic aspects of dye acid-base equilibria in pseudo-phases // Abstracts X International conference on the problems of solvation and complex formation in solutions. Suzdal, Russia. 2007, 1, 68–69

[3] Лебедь В.И., Бондарев Н.В., Мамина Е.А. ЖФХ. 1986, 60, № 9, 2167–2170

[4] Kalidas S., Hefter G., Marcus Y. Chem. Rev. 2000, 100, № 3, 819–852

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ТАУТОМЕРНЫХ РАВНОВЕСИЙ ДИАНИОНОВ ФЛУОРЕСЦЕИНА И ПРОИЗВОДНЫХ

Бирюков А.В., Лебедь А.В.

Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина
avb2@lenta.ru

Флуоресцеиновые красители находят широкое применение в аналитической химии, биохимии, медицине и других областях [1]. Несмотря на огромное число работ, посвященных изучению свойств этих соединений в растворах, внимание исследователей к данному вопросу не ослабевает. В данной работе рассматриваются дианионы флуоресцеина и его производных, представляющие наибольший интерес в связи с их интенсивной флуоресценцией [1].

До недавнего времени считалось, что флуоресцеин и эозин дианионы в водных и диметилсульфоксидных растворах существуют только в виде глубоко окрашенных и флуоресцирующих хиноидных таутомеров [1], условно представленных на рис. 1 в виде различных граничных структур. Но недавно появилась работа [2], в которой гипотетически рассматривается возможность существования дианиона-лактона флуоресцеина.

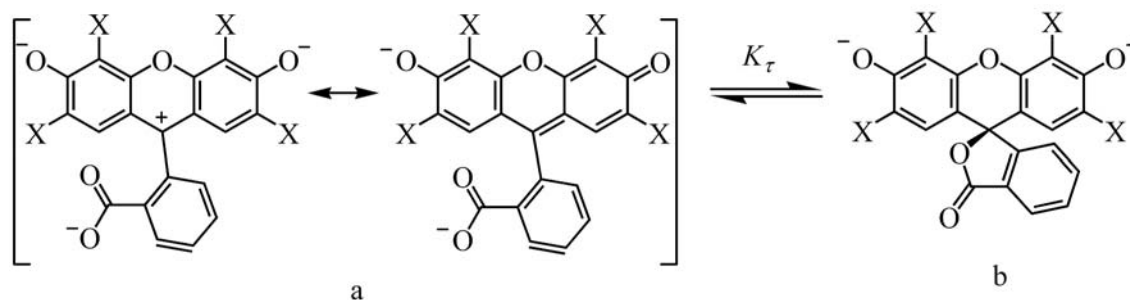


Рис. 1. Флуоресцеин (I) X = H; Эозин (II) X = Br; 2,4,5,7-тетранитрофлуоресцеин (III) X = NO₂; a – хиноидная структура; b – лактонная структура.

В то же время, как в последнее время стало известно, в случае 2,4,5,7-тетранитрофлуоресцеина дианион-лактон не только существует, но и является преобладающей структурой в растворах этого соединения [3]. Это подтверждается также и появлением интенсивной полосы поглощения $\nu(\text{C}=\text{O}) = 1765 \text{ см}^{-1}$ в ИК спектре диметилсульфоксидного раствора [3].

Цель работы – выяснение возможности существования дианиона-лактона в ряду производных флуоресцеина в воде и диметилсульфоксиде (ДМСО) с использованием современных квантово-химических подходов и сопоставление результатов расчетов с известными экспериментальными фактами.

Нами проведены *ab initio* квантово-механические расчеты указанных структур. Геометрию дианионов красителей оптимизировали в рамках метода DFT B3LYP с базисным набором 6-31++G(d,p). Расчеты выполнены как в вакууме, так и с учетом растворителя согласно модели поляризованного континуума (PCM). Использован программный пакет Gaussian 03.

Стандартная свободная энергия каждой структуры в растворе вычислялась в соответствии с методикой изложенной в работе [2].

Константа таутомеризации $K_\tau = [b]/[a]$ вычислялась как

$$\ln K_\tau = -\frac{\Delta G_{b \rightarrow a}^0}{RT}$$

Результаты расчетов представлены в табл. 1:

Табл. 1. Результаты расчетов свободной энергии и констант таутомеризации.

Струк.	Значение энергии по отношению к структуре вакууме, кДж/моль			$\Delta G_{I \rightarrow II}$, кДж/моль		K_τ	
	вакуум	ДМСО	Вода	ДМСО	Вода	ДМСО	Вода
I a	0	-638,94	-647,67	—	—	—	—
I b	не существ.	не существ.	не существ.	—	—	—	—
II a	0	-588,35	-602,32	—	—	—	—
II b	не существ.	-551,69	-559,40	36,66	42,92	$3,7 \cdot 10^{-7}$	$3,0 \cdot 10^{-8}$
III a	не существ.	-569,44	-579,52	—	—	—	—
III b	0	-588,28	-592,76	-18,84	-13,24	$2,1 \cdot 10^2$	$2,0 \cdot 10^3$

Многочисленные экспериментальные работы не фиксируют присутствия структуры II в растворах дианиона флуоресцеина и эозина. Теоретическая работа [2] также говорит о невозможности существования дианиона-лактона в случае флуоресцеина, а эозин в ней не рассматривался. Напротив, в случае 2,4,5,7-тетранитрофлуоресцеина экспериментом не фиксируется присутствие хиноидной формы (II) [3].

Наш результат также показывает невозможность существования дианиона-лактона в случае незамещенного флуоресцеина. Однако в случае эозина может существовать стабильная структура дианиона-лактона, но она энергетически невыгодна настолько, что доля молекул, существующих в растворе в такой форме, экспериментально необнаружима. Вероятно, некоторое оттягивание электронной плотности с центрального атома в сторону заместителя брома несколько стабилизирует структуру дианиона-лактона, позволяя ей быть относительно стабильной, в сравнении со случаем незамещенного флуоресцеина. В полную силу этот эффект проявляется в случае 2,4,5,7-тетранитрофлуоресцеина дианиона-лактона, который, согласно нашим расчетам, является не только стабильной, но и преобладающей структурой в воде и ДМСО, что и подтверждается экспериментальными исследованиями электронных спектров поглощения, и ИК спектров [3] 2,4,5,7-тетранитрофлуоресцеина.

[1] Haugland RP. Handbook of Fluorescent Probes and Research Products. Ninth Edition. Molecular Probes, Inc.: Eugene, 2002.

[2] Jang Y.H., Hwang S., Chung D. S. Chemistry Letters 2001, pp. 1316-1317

[3] Mchedlov-Petrosyan N.O., Vodolazkaya N.A., Surov Yu.N., Samoylov D.V. Spectrochim. Acta. Part A. Mol. Biomol. Spectrosc. 2005, 61, 2747-2760.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КВАЗИОДНОМЕРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Боджре А.Н., Черановский В.О.

Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина

Bodjre_ad@yahoo.fr

Ряд соединений переходных металлов, наряду с обычной трехмерной кристаллической структурой имеет одномерную или двумерную магнитную подрешетку, образованную ионами металла с ненулевым магнитным моментом. Такие соединения, благодаря сильным корреляционным эффектам, проявляют целый ряд необычных свойств, не свойственных обычным магнетикам. Например, неорганические соединения SrCu_2O_3 и $\text{Sr}_2\text{Cu}_3\text{O}_5$ имеют похожую квазиодномерную структуру магнитных подрешеток. Это лестницы, образованные двумя и тремя спиновыми цепочками соответственно. Однако первое соединение имеет щель в спектре возбуждений, а второе нет. Вследствие этого их низкотемпературные термодинамические свойства, такие как магнитный вклад в теплоемкость, магнитная восприимчивость и др. довольно сильно различаются. Ряд подобных соединений, например, анион-дефицитные перовскиты, являются высокотемпературными сверхпроводниками и поэтому представляют значительный интерес для современных технологий.

Значительный интерес представляют также одномерные системы типа диагональных спиновых лестниц. Такие лестницы с нечетным числом спинов в элементарной ячейке имеют макроскопический спин в основном состоянии. Характеристики таких наномангнетиков можно менять в широких пределах, варьируя химическое окружение магнитных ионов, что представляет непосредственный интерес для создания электронных устройств нано диапазона.

Теоретическое моделирование низкотемпературной термодинамики одномерных магнетиков требует тщательного учета корреляционных эффектов. Поэтому в настоящее время оно проводится с помощью максимально более простых решеточных гамильтонианов, адекватно учитывающих электронную корреляцию. Одним из наиболее популярных подходов в этой области является метод гейзенберговских спиновых гамильтонианов. Построение точной статистической суммы соответствующих одномерных спиновых систем требует знания полного спектра решеточного гамильтониана. Такая задача может быть решена только численно для малых решеточных кластеров или в некоторых относительно простых случаях с помощью квантового метода трансформации матрицы в формализме численной группы перенормировки Вайта. Альтернативным способом изучения термодинамики модели может служить также использование модели Изинга и обычного метода трансформации матрицы. Сопоставление результатов моделирования в рамках модели Изинга и модели Гейзенберга может служить хорошим тестом на выявление роли квантовых флуктуаций в формировании низкотемпературных характеристик квазиодномерных соединений переходных металлов.

НЕКОТОРЫЕ ВОПРОСЫ ПРОВЕДЕНИЯ КОНДУКТОМЕТРИЧЕСКОГО ЭКСПЕРИМЕНТА

Большаков Д.Н., Рубцов В.И.

Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина
bolshakov@univer.kharkov.ua

При прецизионном проведении эксперимента по изучению электропроводности растворов возникают две основные проблемы: учёт собственной проводимости растворителя и калибровка ячейки по стандартным растворам при различных температурах.

Исследован характер влияния погрешностей, вызванных качеством учета проводимости растворителя при низких концентрациях электролита и рассмотрены проблемы калибровки ячеек при различных температурах.

Как известно, постоянную ячейки определяют с использованием стандартных растворов KCl, удельная электропроводность которых известна с большой точностью [1]. Однако, приготовление эталонных растворов с точной концентрацией затруднительно. В [2,3] было предложено несколько эмпирических уравнений для описания концентрационной зависимости электропроводности растворов KCl в широком интервале концентраций. В более поздней работе [3] получены прецизионные данные электропроводности стандартных растворов в диапазоне концентраций от $5 \cdot 10^{-4}$ до $5 \cdot 10^{-2}$ с использованием моляльной шкалы при температурах 0, 10, 18 и 25 °C и предложены зависимости вида уравнения Фуосса-Онзагера.

В данной работе предложено использовать нелинейное трёхпараметрическое уравнение для описания концентрационной зависимости электропроводности растворов хлорида калия при различных температурах вида уравнения Петтибриджа-Таба [4]:

$$\Lambda = \Lambda_0 \left[1 + C_1(\beta\kappa) + C_2(\beta\kappa)^2 + C_3(\beta\kappa)^3 \right] - \frac{(\rho\kappa)}{1 + \kappa R} \left[1 + C_4(b\kappa) + C_5(b\kappa)^2 + \frac{\kappa R}{12} \right],$$

представленного функцией моляльной концентрации раствора до 0.1 моль/кг. Параметры уравнения получены по МНК по данным работы [5]. Применимость уравнения подтверждена на данных [1] при указанных в работе [3] температурах. Проведено обсуждение температурной зависимости параметров данного уравнения с целью получения аналогичных уравнений в более широком интервале температур. По предложенной в работе методике проанализированы данные авторов [6] электропроводности растворов KCl в интервале концентраций от $5 \cdot 10^{-4}$ до 0.1 моль/л и температур от 15 до 40 °C.

- [1] Shreiner R. H., Pratt K. W. NIST Special Publication 260-142, 2004. - 31 p.
- [2] Janz G. J., Tomkins R.P.T. –J. Electrochem. Soc., 1977, V.124, 55C-59C.
- [3] Barthel J., Feuerlein F., Neueder R. et al. –J. Solut. Chem., 1980, V.9, 209-219.
- [4] Pethybridge A. D., Taba S. S. –J.Chem.Soc. Faraday I, 1980, V.76, 368-376.
- [5] Chiu Ying-Cheh, Fuoss R. M. –J. Phys. Chem., 1968, V.72, 4123-4129.
- [6] Norman C.C.L., Fang H. –J.Amer.Chem.Soc., 1942, V.64, 1544-1547.

МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СМЕСЕЙ АЗОТА И КИСЛОРОДА ВНУТРИ УГЛЕРОДНОЙ НАНОТРУБКИ

Чабан В.В., Вовчинский И.С., Калугин О.Н.

Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина
chaban@univer.kharkov.ua

Одной из новейших и в то же время уже активно дискутируемой [1-4] областью нанотехнологии является использование одностенных углеродных нанотрубок (SWCNT) в качестве мембраны для разделения смесей (molecular sieving). Степень эффективности конкретного процесса молекулярного разделения всегда определяется как результат компромисса между селективностью и скоростью процесса. Использование SWCNT в качестве разделительной мембраны позволяет увеличить селективность и одновременно обеспечить быстрое течение разделяемых веществ. Как показано в работах [1-2], величина молекулярной диффузии внутри SWCNT, как правило, на несколько порядков больше, чем в мембранах на основе широко ныне используемых цеолитов и поликарбонатов. Так же установлено [3], что поток жидкости сквозь мембрану, содержащую SWCNT, на 4-5 порядков быстрее, чем предсказывает классическая гидродинамика, что связано со спецификой взаимодействия между углеродной стенкой нанотрубки и молекулой жидкости при движении последней в аксиальном направлении.

Резкое увеличение энергии адсорбции молекулярного азота при приближении внутреннего диаметра SWCNT к его размерам [5] может стать основой для эффективного разделения азота и кислорода, имеющих в воздухе [4, 6]. Возможной проблемой при практическом использовании, впрочем, может оказаться дискретно изменяющийся диаметр углеродной нанотрубки с учетом того, что молекулярные диаметры кислорода и азота довольно близки.

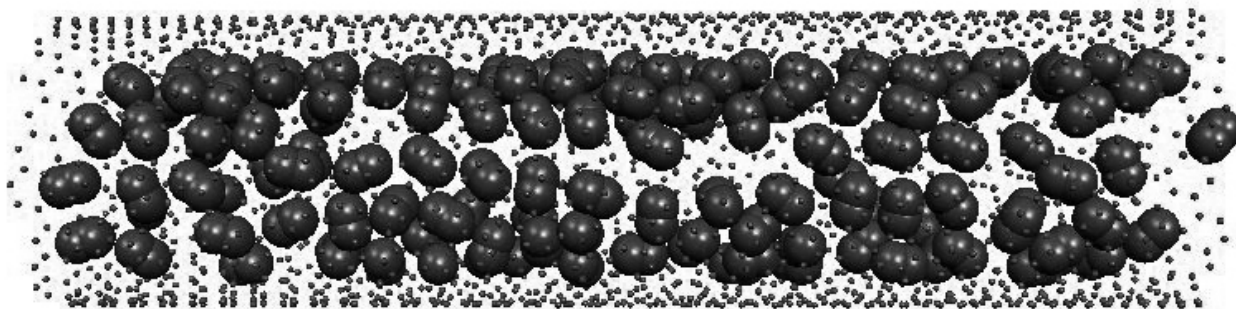


Рис. 1 Модельная система: молекулярный кислород внутри SWCNT (22,7) при 298К и 300 бар

В представляемой работе нами проведено молекулярно-динамическое (МД) моделирование азота, кислорода, их равномолярной смеси и смеси, максимально соответствующей воздуху, в объемной фазе и внутри одностенной

углеродной нанотрубки (22,7) (рис. 1). Взаимодействия адсорбат-адсорбент и абсорбат-адсорбат описаны потенциалом Леннарда-Джонса (12, 6). МД моделирование проведено при температуре 298 К и плотности газов, соответствующей давлению 300 бар. Во всех случаях уравнивание проводили на протяжении не менее 500 пс с шагом интегрирования уравнений движения 0.001 пс, после чего следовал процесс накопления статистических средних на протяжении 1 000 пс. Для моделирования был использован программный пакет GROMACS [7] в модификации В.В. Чабана для исследования углеродных нанотрубок.

Структурные и динамические свойства молекулярных азота, кислорода и их смесей проанализированы в терминах функций радиального распределения, текущих координационных чисел, автокорреляционных функций линейной скорости, среднеквадратичных смещений центра масс молекул и коэффициентов самодиффузии. В состоянии равновесия молекулы газа сосредоточены возле внутренних стенок нанотрубки. Внутри SWCNT установлено увеличение степени упорядоченности микроструктуры газов и их смесей по сравнению с объемной фазой. Несмотря на значительное упорядочивающее воздействие SWCNT, коэффициенты самодиффузии газов внутри SWCNT лишь вдвое меньше, чем в объеме (29.6 и 29.9 ($\cdot 10^{-5}$ см²/с) против 67.9 и 60.0 ($\cdot 10^{-5}$ см²/с) для азота и кислорода соответственно), что при прочих равных условиях однозначно свидетельствует в пользу применения нанотрубки как разделителя, обеспечивающего достаточно быстрый транспорт молекул газа по своей полости.

На основании МД расчетов установлен оптимальный размер углеродной нанотрубки для разделения смеси азота и кислорода и проведен модельный эксперимент по разделению смеси, по результатам которого рассчитаны значения скорости и селективности процесса при заданных параметрах углеродной нанопоры.

- [1] Skoulidas A.I., Ackerman D.M., Johnson J.K., Sholl D.S. // Phys. Rev. Lett. 89. 2002. 185901.
- [2] Holt J.K., Park H.G., Wang Y., Stadermann M., Artukhin A.B // Science. 312. 2006. 1034.
- [3] Majumder M., Chopra N., Andrews R., Hinds B.J. // Nature (London). 438. 2005. 44.
- [4] Zhang Z., Zhang H., Zheng Y., Wang L. // Phys. Rev. B. 78. 2008. 035439.
- [5] Arora G., Wagner N.J., Sandler S.I. // Langmuir. 20. 2004. 6268.
- [6] Arora G., Sandler S.I. // J. Chem. Phys. 123. 2005. 044705.
- [7] Hess B., Kutzner C., van der Spoel D., Lindahl E. // J. Chem. Theory Comput. 4 (3). 2008. 435-447.

АДСОРБЦИЯ И МИЦЕЛЛООБРАЗОВАНИЕ В РАСТВОРАХ СМЕСЕЙ ИОНОГЕННОЕ ПАВ – ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТ

Герасимчук Е.В., Пузырева И.В.

Одесский национальный университет им. И.И. Мечникова
steeven@te.net.ua

Изучение адсорбции и мицеллообразования поверхностно-активных веществ (ПАВ) различной природы в присутствии полиэлектролитов (ПЭ) представляет научный интерес с точки зрения установления механизма процесса и подбора уравнений, наиболее полно описывающих изотермы адсорбции. Практический интерес обусловлен возможностью их извлечения из разбавленных водных растворов и сточных вод промышленных предприятий методами адсорбции, микрофлотации.

Данная работа посвящена изучению процессов адсорбции и мицеллообразования катионного (хлорид додециламмония – ХДДА) и анионного (додецилсульфат натрия – ДДСН) ПАВ на границе раздела фаз раствор – воздух в присутствии ПЭ при $T\ 293 \pm 1\ K$. В качестве полиэлектролита использовали анионный полиакриламид (ПАА) с молекулярной массой $4,6 \cdot 10^6$ г/моль и неионогенный полиэтиленгликоль (ПЭГ) с низкой молекулярной массой $1,5 \cdot 10^3$ г/моль. Поверхностное натяжение водных растворов индивидуальных ПАВ, а также растворов, содержащих ПЭ, измеряли методом Вильгельми. Состав растворов ПАВ – ПЭ характеризовали отношением количества моль ПАВ к осново-моль ПЭ $n = [ПАВ] : [ПЭ]$ (моль : осново-моль). Концентрацию ПЭ (осново-моль/л) рассчитывали с учетом молекулярной массы его мономерного звена.

Процесс адсорбции индивидуальных ПАВ и растворов ПАВ в присутствии ПЭ на границе раздела фаз раствор ПАВ – воздух оценивали по величине стандартной свободной энергии Гиббса адсорбции ($\Delta G_{\text{адс}}^0$). Значения $\Delta G_{\text{адс}}^0$ рассчитывали по формулам:

$$\Delta G_{\text{адс}} = -RT \ln \frac{\Gamma}{\delta \cdot c}, \quad (1)$$

$$\Delta G_{\text{адс}}^0 = -RT \ln g, \quad (2)$$

$$\Delta G_{\text{адс}}^0 = RT \ln \left(\frac{c}{\pi} \right)_{20}. \quad (3)$$

Анализ рассчитанных значений показал, что расхождение величин $\Delta G_{\text{адс}}^0$, рассчитанных по уравнениям (1), (2) и (3) варьирует от 0 до 8,5%.

Проведенный термодинамический анализ показал, что процесс адсорбции всех исследуемых водных растворов ПАВ-ПЭ вне зависимости от природы взаимодействующих компонентов и их мольного соотношения в растворе является термодинамически более выгодным по сравнению с процессом адсорбции индивидуальных ПАВ и ПЭ. С увеличением мольной доли ПЭ (n) в растворе ПАВ-ПЭ значения $\Delta G_{\text{адс}}^0$ возрастают (по абсолютной величине),

достигая максимума для катионного ПАВ и неионогенного ПЭ (значения $\Delta G_{\text{адс}}^0$ лежат в пределах от $-34,0$ до $-35,9$ кДж/моль) при n (ПАВ) : n (ПЭГ) = $1,0 : 0,5$, а для анионного ПАВ и неионогенного ПЭ значения (значения $\Delta G_{\text{адс}}^0$ лежат в пределах от $-30,5$ до $-32,3$ кДж/моль) при n (ПАВ): n (ПЭГ) = $1,0 : 2,0$.

В области очень разбавленных растворов смеси ДДСН с ПЭГ наблюдается антагонистический эффект поверхностного натяжения. Синергизм поверхностного натяжения при образовании смешанных адсорбционных слоев на границе раздела фаз раствор ПАВ – воздух более ярко выражен у катионного ПАВ и неионогенного ПЭ.

Значения ККМ индивидуальных ПАВ в их водных растворах составляют для ХДДА и ДДСН $1,2 \cdot 10^{-2}$ моль/л и $8,3 \cdot 10^{-3}$ моль/л соответственно, что значительно (на один-два порядка) превышает ККМ исследуемых ПАВ в водных растворах в присутствии ПЭ. Рассчитанные по уравнению $\Delta G_{\text{миц}}^0 = RT \ln KKM$ величины стандартной свободной энергии Гиббса мицеллообразования ($\Delta G_{\text{миц}}^0$) практически не зависят от мольного соотношения компонентов в системе ПАВ – ПЭ и лежат в пределах от $-21,4$ кДж/моль до $-23,4$ кДж/моль.

Сравнение величин стандартной свободной энергии Гиббса адсорбции на границе раздела фаз раствор ПАВ – воздух ($\Delta G_{\text{адс}}^0$) и мицеллообразования ($\Delta G_{\text{миц}}^0$) в системах ПАВ – ПЭ показало, что адсорбция является более термодинамически выгодным процессом в исследуемых системах.

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ГОМОЛИЗА АРАЛКИЛЬНЫХ ГИДРОПЕРОКСИДОВ

Гергелижшю О.В., Ракша Е.В., Туровский Н.А.

Донецкий национальный университет

turov@dongu.donetsk.ua

Целью данной работы стало изучение гомолитического распада аралкильных гидропероксидов в рамках полуэмпирического метода AM1. Необходимые квантовохимические расчеты выполнены в приближении неограниченного метода Хартри-Фока, реализованного в пакете MORAC2007. Оптимизация структурных элементов проведена процедурой Eigenvector Following, параметры молекулярной геометрии рассчитаны с граничной нормой градиента 0.01. Исследование пути реакции гомолитического разрыва O-O связи проводили в режиме координаты реакции в приближении метода конфигурационных взаимодействий. В качестве координаты реакции использовали длину пероксидной связи и величину торсионного угла COOH, содержащего реакционный центр системы. Для ряда гидропероксидов получены поверхности потенциальной энергии реакции гомолитического разрыва -O-O- связи (рис. 1).

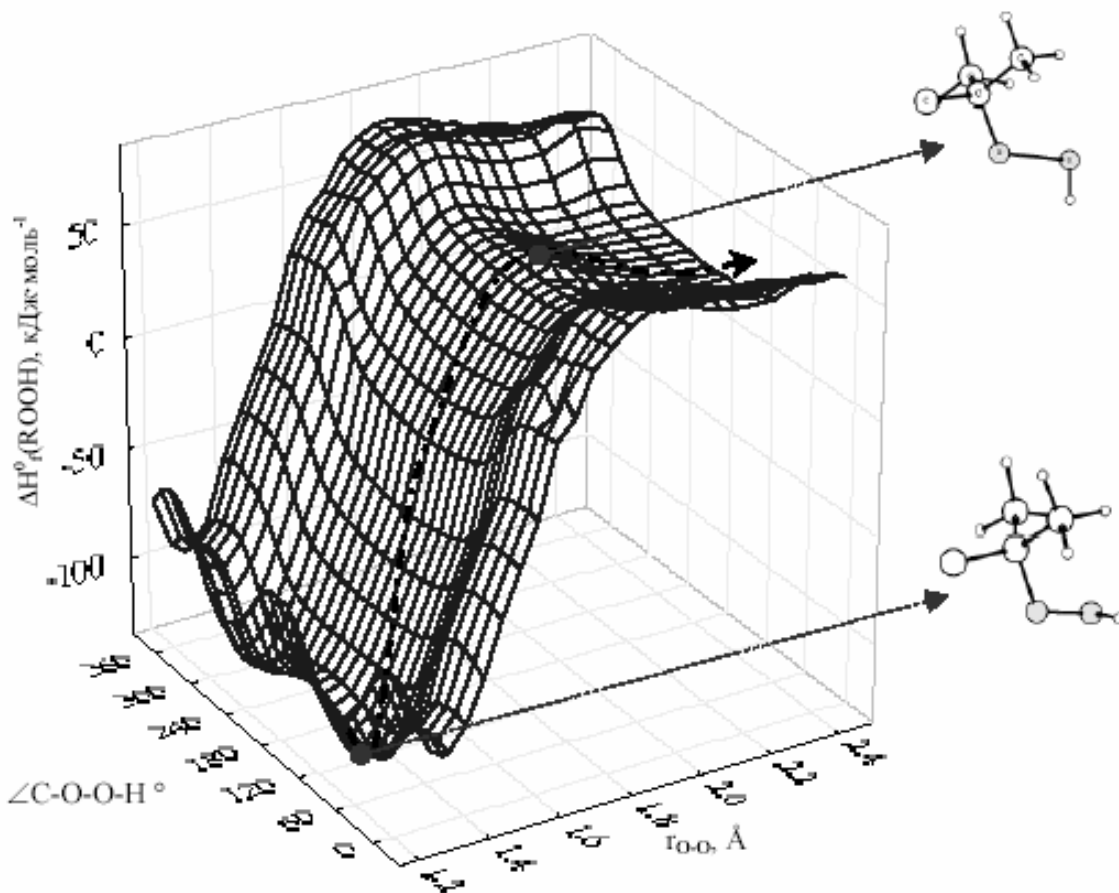


Рис. 1. Поверхность потенциальной энергии гомолитического разрыва -O-O- связи гидропероксида 1,1-диметил-3-фенилбутила

Путь минимальной энергии реакции представляет собой плавную кривую, которая проходит через максимум и выходит на стационарное значение, соответствующее сумме энтальпий образования радикальных продуктов распада гидропероксида. Локализованный максимум на кривой минимальной энергии пути реакции соответствует удлинению O-O связи в 1,5 раза. Предполагаем, что критическая конфигурация ROOH в точке максимума соответствует переходному состоянию реакции. Наблюдается изменение величины торсионного фрагмента COOH от 90° для гидропероксида в основном состоянии до 180° для структуры переходного состояния. Наблюдается линейная зависимость между определенными рассчитанными энергиями активации реакции и экспериментальными активационными параметрами термолита гидропероксидов.

ИССЛЕДОВАНИЕ ИОННОЙ АССОЦИИИ И ЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОВОДИМОСТИ РАСТВОРОВ ТЕТРААЛКИЛАММОНИЙ ГАЛОГЕНИДОВ В СМЕСЯХ НА ОСНОВЕ НИТРОМЕТАНА

Долгарева А.П., Панченко В.Г., Калугин О.Н., Вьюнник И.Н., Николайчук А.Г.

Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина

Ernesto-che@narod.ru

С использованием предложенного ранее метода обработки кондуктометрических данных в средах с низкой диэлектрической проницаемостью [1], на основе литературных данных [2] по электрической проводимости галогенидов бутиламмония и этиламмония в смесях: нитрометан – диоксан, нитрометан – этилацетат, нитрометан – хлороформ, с мольной долей нитрометана 0,14 – 0,41 были рассчитаны предельные молярные электрические проводимости данных солей и их константы ассоциации:

в ионные пары

$$[K^+]_s + [A^-]_s = [K^+A^-]_s, K_A, \quad (1)$$

и ионные тройники

$$[K^+A^-]_s + [K^+]_s = [K^+A^-K^+]_s, K_T^+, \quad (2)$$

$$[A^-]_s + [K^+A^-]_s = [A^-K^+A^-]_s, K_T^-. \quad (3)$$

В ходе расчета для исследования концентрационной зависимости предельной молярной электропроводности использовали уравнение Ли-Уитона [3]. Как вспомогательный параметр использовали условные числа переноса положительно заряженных ионов и положительно заряженных ионных тройников [1]. Расчетные данные приведены в таблице 1.

Табл. 1. Электропроводность и ассоциация растворов тетрабутиламмоний иодида при температуре 298 К ($t^+=0,39$, $t_T^+=0,31$)

Смесь	ϵ	$\Lambda^{\circ} \cdot 10^4$, См·см ² /моль	$\Lambda_T^{\circ} \cdot 10^4$, См·см ² /моль	$\lg K_A$, дм ³ /моль	$\lg K_T$, дм ³ /моль	$d_{+}/k_B T$	δ
1	7	123.02±0.32	94.93±0.33	5.49±0.03	2.44±0.03	-2.541	0.048
2	8.2	66.04±1.45	46.18±1.02	3.94±0.09	0.37±1.57	-1.272	0.373
3	7.7	170.16±5.65	51.53±1.13	6.01±0.03	3.48±0.09	-4.609	0.011
4	9	152.84±1.63	94.23±0.25	5.15±0.01	2.72±0.09	-3.867	0.188
5	8.3	76.27±3.44	52.30±1.39	2.88±0.95	2.88±3.60	--	1.21
6	11.5	109.70±1.84	75.49±4.15	2.19±0.65	2.61±1.26	--	1.88

Кроме зависимости от состава смеси, было проведено также исследование одной и той же системы в зависимости от температурного фактора. Данные по обработке кондуктометрических данных по хлориду тетраэтиламмония приведены в табл. 2.

Табл. 2. Электропроводность и ассоциация хлорида тетраэтиламмония в смеси нитрометан-диоксан в интервале температур 298,15 – 338,15 К ($t^+=0,39$, $t^+_T=0,31$)

N (диоксана) = 0,65							
T, К	ϵ	$\Lambda^{\circ} \cdot 10^4$, См·см ² /моль	$\Lambda^{\circ}_T \cdot 10^4$, См·см ² /моль	lgKa, дм ³ /моль	lgK _T , дм ³ /моль	d ₊ /k _B T	δ
298	7	70.36±5.45	45.23±4.87	5.57±0.07	1.96±0.80	4.388	0.181
308	6.8	85.39±0.74	57.30±0.42	5.80±0.01	2.65±0.04	3.772	0.061
318	6.4	96.98±0.34	63.22±0.34	5.85±0.04	2.59±0.02	4.226	0.053
328	6.3	108.34±0.17	70.73±0.21	5.84±0.02	2.30±0.03	3.945	0.003
338	6.2	116.97±0.92	77.51±1.09	5.89±0.02	2.48±0.17	3.553	0.268
N (диоксана) = 0,72							
308	6.1	80.71±3.74	54.43±0.96	7.59±0.21	2.23±0.18	1.187	0.006
318	5.9	92.82±0.67	62.65±0.59	7.23±0.03	2.11±0.23	1.747	0.001
328	5.8	105.15±0.45	70.27±0.56	7.08±0.05	2.10±0.02	1.539	0.003
338	5.7	116.97±0.92	77.65±0.35	7.10±0.04	2.12±0.02	1.497	0.005

[1] Калугин О.Н., Панченко В.Г., Вьюнник И.Н. Кондуктометрическое исследование ионной ассоциации и межчастичных взаимодействий в растворах 1-1 электролитов в этилацетате при 5-45 °С // Журн. физ. химии. 2005. Т.79. № 4. С.734–739.

[2] Грицан Л. Д. Исследования растворов солей лития и натрия в бинарных смесях тетрагидрофурана с водой и этиленгликолем. Дис. ... кандидата хим. наук: 02.00.04; Диссертация кандидата химических наук. - Харьков, - 1974. 135 с.: ил.

[3] Lee W.H., Wheaton R.J. // Lee W.H., Wheaton R.J. Conductance of Symmetrical, Unsymmetrical and Mixed Electrolytes. 2. Hydrodynamic Terms and Complete Conductance Equation // J. Chem. Soc. Faraday Trans. II. - 1978. - V. 74, №8. - P. 1456-1482.

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА ВОДНО-АЦЕТОНИТРИЛЬНОГО РАСТВОРИТЕЛЯ НА РАВНОВЕСНЫЙ ВЫХОД КОРОНАТОВ МАГНИЯ (18-КРАУН-6)MgCl₂

Донец С.С., Бондарев Н.В.

Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина

donets1988@rambler.ru

Целью данной работы является моделирование равновесного выхода короната магния (18-краун-6)MgCl₂ в водно-ацетонитрильных (АН) растворителях с содержанием ацетонитрила до $X_{AN} = 0.35$.

Термодинамическая константа равновесия (MgCl₂ + L \rightleftharpoons LMgCl₂) комплексообразования хлорида магния с краун-эфиром (L \equiv 18C6) в растворах равна

$$K_{LMgCl_2} = \frac{a_{LMgCl_2}}{a_{MgCl_2} a_L} = \frac{[LMgCl_2]}{[MgCl_2][L]} \frac{\gamma_{LMgCl_2}}{\gamma_{MgCl_2} \gamma_L} = \frac{(m_{\pm} \gamma_{\pm})^3 LMgCl_2}{(m_{\pm} \gamma_{\pm})^3 MgCl_2 [L] \gamma_L}, \quad (1)$$

где $\gamma_{LMgCl_2} = 4[LMgCl_2]^2 \gamma_{\pm LMgCl_2}^3$ и $\gamma_{MgCl_2} = 4[MgCl_2]^2 \gamma_{\pm MgCl_2}^3$ – концентрационные коэффициенты активности электролита как растворенного вещества; γ_L – концентрационный коэффициент активности краун-эфира.

Моляльные средние ионные коэффициенты активности электролитов и их комплексов с краун-эфиром оценивали по уравнению Робинсона-Стокса [1]

$$\lg \gamma_{\pm}^{(m)} = -\frac{|z_+ z_-| A \sqrt{I}}{1 + a B \sqrt{I}} - \frac{h}{\nu} \lg a_w - \lg \left[(1 + M_0 10^{-3} (\nu - h) m) \right], \quad (2)$$

где h – число гидратации электролита, число молей воды, связанных в гидратных оболочках ионов одним молем электролита; ν – число ионов, образующихся при диссоциации одного моля электролита на катионы и анионы; a_w – активность растворителя в растворе; z_+ , z_- – заряд катиона и аниона; I – ионная сила раствора в моляльной шкале концентраций; m – моляльность раствора электролита; a – параметр наибольшего сближения ионов; M_0 – молярная масса растворителя; A , B – параметры Дебая-Хюккеля.

Концентрационная константа комплексообразования K'_{LMgCl_2} связана с термодинамической константой устойчивости комплекса K_{LMgCl_2} степенью комплексообразования α и начальными концентрациями реагентов (m_L^0 , $m_{MgCl_2}^0$) соотношением [2,3]

$$K'_{LMgCl_2} = K_{LMgCl_2} \frac{\gamma_{MgCl_2} \gamma_L}{\gamma_{LMgCl_2}} = \frac{\alpha}{(1 - \alpha)(m_L^0 - \alpha m_{MgCl_2}^0)}. \quad (3)$$

Ожидаемый равновесный выход короната LMgCl_2 определяется молярной долей этого вещества в равновесном состоянии системы

$$X_{\text{MLA}} = \frac{[\text{LMgCl}_2]}{[\text{MgCl}_2] + [\text{L}] + [\text{LMgCl}_2]} = \frac{1}{\frac{1}{\alpha_{\text{MgCl}_2}} + \frac{1}{\alpha_{\text{L}}} - 1}, \quad (4)$$

где $\alpha_{\text{L}} = [\text{LMgCl}_2]/m_{\text{L}}^0$, $\alpha_{\text{MgCl}_2} = [\text{LMgCl}_2]/m_{\text{MgCl}_2}^0$ – доли исходных реагентов (MgCl_2 и L), претерпевших превращение (степень превращения).

Влияние первичных эффектов водно-ацетонитрильных растворителей, первичных солевых эффектов и изменения концентрации реагентов на концентрационные константы комплексообразования между хлоридом магния и 18-краун-6 эфиром описывается уравнением

$$RT \ln \frac{K_{\text{LMgCl}_2}^{\text{w}}}{K_{\text{LMgCl}_2}^{\text{sw}}} = \left(\Delta_{\text{tr}} G_{\text{LMgCl}_2}^0 - \Delta_{\text{tr}} G_{\text{L}}^0 - \Delta_{\text{tr}} G_{\text{MgCl}_2}^0 \right) + \\ + 2RT \left(\ln \frac{[\text{LMgCl}_2]^{\text{sw}}}{[\text{LMgCl}_2]^{\text{w}}} - \ln \frac{[\text{MgCl}_2]^{\text{sw}}}{[\text{MgCl}_2]^{\text{w}}} \right) + 3RT \left(\ln \frac{\gamma_{\pm \text{LMgCl}_2}^{\text{sw}}}{\gamma_{\pm \text{LMgCl}_2}^{\text{w}}} - \ln \frac{\gamma_{\pm \text{MgCl}_2}^{\text{sw}}}{\gamma_{\pm \text{MgCl}_2}^{\text{w}}} - \frac{1}{3} \ln \frac{\gamma_{\text{L}}^{\text{sw}}}{\gamma_{\text{L}}^{\text{w}}} \right) \quad (5)$$

Расчеты равновесного выхода коронатов магния в водно-ацетонитрильных (0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.35 мол. доли ацетонитрила) растворителях проведены методом итераций для интервалов концентрации солей от 0.1 до 2.1 моль/(кг растворителя) и краун-эфира – от 0.1 до 0.7 моль/(кг растворителя).

Модель дает сходимые результаты для отношений концентраций реагентов краун-эфир : соль = 0.5 (0.2:0.4; 0.3:0.6; 0.4:0.8; 0.5:1.0; 0.6:1.2; 0.7:1.4). Возрастание начальной концентрации реагентов в водно-ацетонитрильных растворах ведет к росту равновесного выхода короната магния, а начиная с концентраций $m_{\text{MCl}}^0 = 1.2$ и $m_{\text{L}}^0 = 0.6$ выход продукта остается практически постоянным в смесях с содержанием ацетонитрила 0.3 и 0.35 мол. доли.

Показано влияние первичных эффектов смешанных растворителей вода-ацетонитрил, первичных солевых эффектов и равновесных концентраций реагентов на изменение концентрационной константы устойчивости коронатов магния (равновесный выход продукта реакции).

[1] Smirnova E.V., Pershin A.S., Bondarev N.V. Abstracts X Inter. conference on the problems of solvation and complex formation in solutions. Suzdal, Russia. 2007. 2, 632-633

[2] Першин А.С., Донец С.С., Бондарев Н.В. Тез. допов. I Міжнар. (III Все-укр) конференція студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології. К.: НТУ України (КПІ), Київ, 23-25 квітня 2008 р.

[3] Ларина О.В., Бондарев Н.В., Керн А.П. Вестник Харьк. нац. ун-та. 2008. № 820. Химия. Вып. 16(39), 282–291

ЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПРОВОДИМОСТЬ ТЕТРАФЕНИЛБОРАТА ТЕТРАБУТИЛАММОНИЯ В СМЕСЯХ ПРОПИЛЕНКАРБОНАТА И 1,2-ДИМЕТОКСИЭТАНА

Дубовицкая В.Ю., Черножук Т.В., Калугин О.Н.

Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина

Tanja.V.Chernozhuk@univer.kharkov.ua

В последнее время повысился интерес к изучению 1-1 электролитов в смесях пропиленкарбоната (ПК) с 1,2-диметоксиэтаном (1,2-ДМЭ), что обусловлено их практическим применением для химических источников тока (ХИТ), в частности для литий-ионных аккумуляторов [1]. Тетрафенилборат тетрабутиламмония ($\text{Bu}_4\text{NBPPh}_4$) используется как модельный электролит для изучения электрохимических свойств растворов 1-1 электролитов в данной смеси. Преимущества этой соли заключаются в том, что радиусы катиона (0.494 Å) и аниона (0.48 Å) приблизительно равны [2], что позволяет определять значения предельных молярных электрических проводимостей отдельных ионов без дополнительного эксперимента.

Исходя из физико-химических свойств, пропиленкарбонат относится к дипольным апротонным растворителям. Он имеет широкий интервал жидкого состояния (от -48.8 до 242°C), достаточно большое значение диэлектрической проницаемости (64.92) и дипольного момента (4.81 Д), однако является сильно вязкой жидкостью (2.5120 мПа·с). Оптимальной для использования в химических источниках тока является смесь пропиленкарбоната с 1,2-диметоксиэтаном, благодаря низкой вязкости (0.4089 мПа·с) последнего.

Для применения данных растворов в ХИТ необходимо знать зависимость электрической проводимости (ЭП) от температуры и концентрации. Современное состояние теории электролитных растворов не позволяет предсказать подобного рода зависимости, поэтому актуальным является экспериментальное изучение ЭП растворов в смесях ПК–1,2-ДМЭ.

В работе измерены электрические проводимости растворов тетрафенилбората тетрабутиламмония в смесях пропиленкарбоната с 1,2-диметоксиэтаном в диапазоне концентраций от $2 \cdot 10^{-4}$ до $5.5 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³ и температур от 5 до 75°C.

Исследования и последующая обработка данных по концентрационной зависимости ЭП электролитных растворов дают уникальную информацию о динамике и энергетике межчастичных взаимодействий в таких системах. В качестве количественных характеристик выше указанных свойств были рассчитаны предельные молярные электрические проводимости (Λ_0) и константы ассоциации (K_A).

Значения предельных молярных электрических проводимостей и логарифмов констант ассоциации исследуемых растворов при разных температурах представлены в таблице 1.

Табл. 1. Результаты определения предельных молярных ЭП (Λ_0) и констант ассоциации (K_A) Bu_4NBPh_4 в смеси ПК–1,2-ДМЭ

Мольная доля ПК, %	t, °C	Λ_0 , $\text{См}\cdot\text{см}^2/\text{моль}$	$\lg K_A$	σ_Λ , $\text{См}\cdot\text{см}^2/\text{моль}$
25.35	5	46.5±0.1	1.68±0.01	0.1
	25	61.6±0.1	1.75±0.01	0.1
	45	78.3±0.2	1.80±0.02	0.3
	65	96.6±0.2	1.83±0.02	0.3
50.02	5	30.4±0.1	0.97±0.02	0.04
	25	42.3±0.1	1.10±0.04	0.06
	45	55.9±0.1	1.10±0.03	0.06
	65	70.0±0.1	1.23±0.02	0.07

Как видно из таблицы 1, значения предельных молярных ЭП и логарифмов констант ассоциации при повышении температур возрастают. При увеличении мольной доли ПК понижается предельная молярная электрическая проводимость и значения констант ассоциации для соответствующих температур, что подтверждает уже известный факт о том, что ассоциация и проводимость в чистом ПК значительно меньше, чем в чистом ДМЭ.

[1] Xu K. Chem.Rev., 2004, 104, 4303-4417.

[2] Barthel J. Phys. and Inorg. Chem., 1983, 111, 33-144.

РОЗЧИННІСТЬ ТА ТЕРМОДИНАМІЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ СОЛЬВАТАЦІЇ РОЗЧИНІВ КАЛІЙ ХЛОРИДУ В ДИМЕТИЛФОРМАМІДІ

Ключник Є.І., Панченко В.Г., Калугін О.М.

Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна,

liza_key@mail.ru

У роботі визначено розчинність калій хлориду в диметилформаміді (ДМФА) при 308.15 К, 318.15 К, 328.15 К, 338.15 К; розраховано термодинамічні характеристики сольватації.

Розчинність КСІ в ДМФА визначено вимірюванням опору насиченого розчину, що знаходився у рівновазі з твердою фазою. Вимірювання проведено у спеціально сконструйованій кондуктометричній комірці. Досягнення фазової рівноваги в комірці контролювали за зміною опору розчину, який залишався сталим з часом (в межах похибки роботи моста змінного струму Р 5083). Значення розчинності визначено на основі раніше одержаних значень питомої електричної провідності насиченого розчину КСІ в ДМФА. Одержані таким чином значення розчинності узгоджуються з літературними значеннями розчинності калій хлориду в диметилформаміді.

Розчинність електролітів, яка визначається методом кондуктометрії ($c^{нас}$) є сумою концентрацій насиченого розчину іонної ($c_{\pm}^{нас}$) та недисоційованої ($c_0^{нас}$) форм електроліту

$$c^{нас} = c_{\pm}^{нас} + c_0^{нас} . \quad (1)$$

Це є наслідком встановлення у розчині наступної хімічної рівноваги:



$c_{\pm}^{нас}$ та $c_0^{нас}$ розраховували за допомогою комп'ютерної програми ЛОРТ (автори Калугін О. М., Платухін В. Ф.). Середні іонні коефіцієнти активності визначали за другим наближенням Дебая-Хюккеля:

$$\ln y_{\mp} = -A\sqrt{c_{\pm}} / (1 + BR\sqrt{c_{\pm}}) . \quad (3)$$

Розрахунки показують, що зміна стандартних енергій Гібса сольватації як стехіометричної суміші іонів, так і недисоційованих частинок КСІ в ДМФА, збільшується зі збільшенням температури, це може бути пов'язано з тим, що процес сольватації утруднюється з ростом температури.

РАСТВОРИМОСТЬ ФТОРИДА НАТРИЯ В ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

Короткая Е.А., Дермелева С.И., Глазкова Е.Н., Красноперова А.П.
Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина
Dermeljeva@univer.kharkov.ua

Одной из фундаментальных характеристик вещества является его растворимость. Несмотря на обширный экспериментальный материал по растворимости солей в неводных растворителях, общей теории, количественно описывающей влияние природы растворителя на растворимость веществ, не существует.

При обсуждении вопроса о растворимости ионных кристаллов внимание исследователей уделяется термодинамическим характеристикам этого процесса, среди которых наиболее важным является произведение растворимости, изменение энергии Гиббса растворения, ее энтальпийная и энтропийная составляющие, а также характеристике влияния среды на растворимость ионных кристаллов.

Очевидна актуальность исследований, направленных как на получение экспериментальных данных, так и на их анализ и выявление общих и специфических закономерностей. Поэтому данная работа посвящена исследованию именно этих вопросов, что является актуальным как для общей теории растворов, так и в решении практических задач.

В работе определена растворимость фторида натрия в метаноле, этаноле, пропан-2-оле, диметилсульфоксиде, диметилформамиде, ацетонитриле, ацетоне, этиленгликоле, 1,2-пропандиоле, диэтиленгликоле, триэтиленгликоле, и полиэтиленгликолях с молекулярными массами 400 и 600 в интервале температур 293,15–318,15 К.

Растворимость NaF в соответствующих растворителях определяли методом изотермического насыщения. Для оценки концентрации насыщенного раствора применяли метод радиоактивных индикаторов и потенциометрию. В качестве радиоактивной метки использовали изотоп ^{22}Na . Полученные данные о растворимости при 298,15 К хорошо согласуются со значениями растворимости, определенными потенциометрическим методом.

На основании экспериментальных данных были рассчитаны величины произведения растворимости K_{sp} :

$$K_{sp} = (s\gamma_{\pm}^s)^2, \quad (1)$$

где s – концентрация насыщенного раствора (или растворимость, моль/кг), γ_{\pm}^s – среднеионный концентрационный коэффициент активности при ионной силе насыщенного раствора.

Величины γ_{\pm}^s фторида натрия в насыщенных растворах рассчитывали по уравнению Дебая-Хюккеля: $\lg \gamma_{\pm} = -\frac{A\sqrt{I}}{1 + Ba\sqrt{I}}$. Параметр наибольшего

сближения ионов "а" в уравнении Дебая-Хюккеля принимали равным 3,5 Å. Термодинамические характеристики растворения: изменения энергии Гиббса (ΔG_s^0), энтропии (ΔS_s^0) и энтальпии (ΔH_s^0) рассчитывали по соотношениям:

$$\Delta G_s^0 = -RT \ln K_{sp}, \quad (2)$$

$$\Delta S_s^0 = -\left(\frac{\partial \Delta G_s^0}{\partial T}\right)_p, \quad (3)$$

$$\Delta H_s^0 = \Delta G_s^0 + T\Delta S_s^0. \quad (4)$$

Анализ полученных в работе данных о термодинамических характеристиках растворения (K_{sp} или $\Delta G_s^0 = -RT \ln K_{sp}$) фторида натрия в различных по своей природе растворителях не дает ответа на вопрос, что определяет величину растворимости и направленность процесса при изменении природы растворителя.

При выявлении закономерностей влияния растворителя наиболее общим является подход, связанный с расчетом термодинамических характеристик сольватации веществ по данным об их молекулярных параметрах и о свойствах растворителя, таких как акцепторные числа Димрота-Райхарда E_T^N , донорные числа по Гутману DN , характеристика основности Камлета-Тафта β_{KT} , плотность энергии когезии δ , диэлектрическая проницаемость ε .

Нами были проанализированы различные сочетания параметров растворителей, влияющих на их сольватирующую способность, а, следовательно, и на растворимость солей, для описания зависимости K_{sp} фторида натрия в изученных растворителях. Следует отметить, что в ряду растворителей одной природы, например спиртах, определяющими растворимость являются диэлектрические свойства растворителей. Однако, в метаноле, диметилформамиде и ацетонитриле, которые являются практически изоэлектрическими растворителями, растворимость NaF существенно отличается в ряду метанол > диметилформамид > ацетонитрил.

Более полный учет параметров, характеризующих сольватирующую способность растворителей, позволил получить ряд корреляционных уравнений, среди которых наибольшего внимания заслуживает следующее:

$$\lg K_{sp} = (10,49 \pm 0,09) + (0,0065 \pm 2,7 \cdot 10^{-4})\delta^2 - (8,5 \pm 0,6)\beta_{KT} - (12,4 \pm 0,2)E_T^N - (0,049 \pm 0,002)\varepsilon; \dots r = 0,99989. \quad (5)$$

ВЛИЯНИЕ АНТИОКСИДАНТОВ НА ОКИСЛЕНИЕ ЭТИЛБЕНЗОЛА В ОБРАТНОЙ ЭМУЛЬСИИ

Коротюк Л.В., Ивлева Т.Н., Хижан Е.И., Николаевский А.Н.

Донецкий национальный университет

a_khyzhan@telenet.dn.ua

Многие материалы на органической основе являются гетерофазными системами, в частности, эмульсиями. В условиях хранения и переработки их эксплуатационные свойства постепенно ухудшаются в результате окислительного старения под действием ряда факторов – кислорода воздуха, температуры, света и т.п. Торможение нежелательных превращений в гетерофазных водно - органических системах является очень сложной проблемой. Литературные данные освещают, в основном, окисление органических веществ и влияние антиоксидантов на процесс окисления в прямых эмульсиях типа м/в. Но многие продукты питания, например, маргарин, косметические препараты, а также нефть относятся именно к обратным эмульсиям.

Цель данной работы – получение модельной гетерофазной системы вода - этилбензол (эмульсии обратного типа в/м) и изучение закономерностей ее ингибированного окисления. Эта модельная система получена при помощи эмульгатора прямых эмульсий – анионного поверхностно - активного вещества (ПАВ) лаурата натрия. При соотношении компонентов вода:этилбензол = 1:4 и длительном встряхивании происходит обращение фаз и образование стабильной обратной эмульсии. Отработана также методика получения эмульсии вода - этилбензол с помощью ультразвука. С использованием оптической микроскопии исследована дисперсность полученной системы, определены размеры капель воды в углеводородной среде $(0,8 - 2,0) \cdot 10^{-3}$ см. При обоих способах приготовления эмульсии размеры капель дисперсной фазы, а также скорость накопления пероксидных соединений при окислении одинаковы.

Сравнение скоростей накопления пероксидных соединений при инициированном азодиизобутиронитрилом окислении этилбензола в эмульсии и в гомогенном растворе хлорбензола (343К) показало, что присутствие в системе воды приводит к снижению скорости процесса.

Изучено влияние концентрации ПАВ и температуры на скорость окисления этилбензола в эмульсии. Установлена оптимальная концентрация эмульгатора, при которой скорость окисления этилбензола максимальна. Из температурной зависимости с использованием аррениусовских координат рассчитана энергия активации процесса $E_a = 67.2$ кДж/моль (333 ÷ 353К). Эта величина несколько выше полученной в аналогичных условиях при окислении этилбензола в прямой эмульсии м/в, но ниже, чем при гомогенном окислении.

Исследовано антиоксидантное действие жирорастворимого (ионол) и водорастворимых (галловой кислоты и ее этилового эфира) ингибиторов на кинетику накопления пероксидов. При окислении этилбензола в обратной

эмульсии эффективным является ионол. В его присутствии наблюдаются явно выраженные периоды индукции, линейно возрастающие с увеличением концентрации ингибитора, что объясняется обрывом цепей окисления на молекуле антиоксиданта. Установлено, что галловая кислота не ингибирует инициированное окисление этилбензола в обратной эмульсии. В отличие от нее этиловый эфир галловой кислоты уменьшает скорость накопления пероксидных соединений, т.е. в данной эмульсии ведет себя как слабый ингибитор по сравнению с гомогенным окислением. Такое поведение ингибиторов может быть связано с их коллоидной локализацией в гетерогенной системе, влиянием воды на активность радикалов и непроизводительным расходом антиоксидантов.

ТЕРМОДИНАМИКА КВАЗИОДНОМЕРНЫХ ФЕРРИМАГНЕТИКОВ С МАГНИТНОЙ ПОДРЕШЕТКОЙ ТИПА ЛЕСТНИЦА-"ОЖЕРЕЛЬЕ"

Кравченко А.А.

Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина
aleksey.a.kravchenko@univer.kharkov.ua

На протяжении последних десятилетий низкоразмерные магнитные системы постоянно привлекают внимание физиков и химиков рядом необычных физических свойств. Интересным примером таких систем является простейший представитель диагональных лестниц-спиновая лестница "ожерелье" (necklace ladder, NL) с антиферромагнитным обменным взаимодействием соседних спинов. Эта система адекватно описывает свойства органических солей d -металлов ($(IPA)_2CuCl_4$, IPA-изопропиламмоний), перовскитов ($Sr_{2nl-2}Cu_{2nl}O_{4nl-2}$, где nl -число перекладин) и других материалов представляющих интерес для электроники нанодиапазона.

Изучение термодинамических характеристик NL, например, температурной зависимости магнитной восприимчивости в общем случае может быть проведено только численно. Тем не менее, представляет интерес сначала получить аналитическое описание термодинамики NL в пределе сильной спиновой анизотропии, когда в спиновом гамильтониане учитываются только изинговские члены (1).

$$\mathbf{H} = J_0 \sum_{\alpha=1}^2 \sum_{n=1}^L \mathbf{S}_{\alpha,n}^z \mathbf{S}_{\alpha+1,n}^z + J_1 \sum_{n=1}^L (\mathbf{S}_{2,n}^z \mathbf{S}_{1,n+1}^z + \mathbf{S}_{3,n}^z \mathbf{S}_{2,n+1}^z) - hS^z \quad (1)$$

Статистическая сумма модели найдена в аналитическом виде в рамках метода трансфер-матрицы. Затем по известным формулам были получены температурная и полевая зависимости удельной магнитной восприимчивости и теплоемкости изинговского аналога бесконечной NL. Показано, что температурная зависимость $\chi \times T$ имеет широкий минимум, положение которого для изотропного случая $J_1 = J_0$ отвечает температуре $T = 0.67J_0/k$. Для изотропной модели Гейзенберга численные расчеты этой зависимости на основе точного спектра конечных решеточных кластеров, содержащих до 15 спинов, дают $T_{\min} = 0.59J_0/k$, что довольно близко к оценке в рамках модели Изинга.

Таким образом, для NL учёт квантовых флуктуаций сдвигает положение минимума $\chi \times T$ в сторону более низких температур.

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ИОННЫХ ПАР $R_4N^+X^-$ В КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ РАСТВОРАХ В АЦЕТОНИТРИЛЕ

Мареха Б.А., Калугин О.Н.

Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина

Bogdan.A.Marekha@univer.kharkov.ua

Концентрированные растворы солей тетраалкиламмония (ТАА) в неводных растворителях активно используются в качестве электролитических систем в электрохимических конденсаторах с двойным электрическим слоем. Важнейшим аспектом в изучении данных систем является развитие представлений об ионной ассоциации, поскольку её характер определяет возможность практического применения и многие эксплуатационные характеристики данных устройств. Растворы солей ТАА в ацетонитриле можно рассматривать как модельные для изучения процессов ионной ассоциации и природы соответствующих ассоциатов в подобных системах.

Ранее [1] по результатам измерения электропроводности разбавленных растворов R_4NX ($R=\{Et, n-Bu\}$, $X^-=\{Br^-, BF_4^-\}$) в ацетонитриле были определены константы ионной ассоциации. Для установления типа ионных пар, присутствующих в концентрированных растворах, был проведен 1H -ЯМР-спектроскопический эксперимент (внутренний стандарт – ТМС), в результате которого была обнаружена концентрационная зависимость химических сдвигов сигналов протонов алкильных радикалов ТАА катионов. В случае α -метиленовых протонов данная зависимость была особенно выраженной: с увеличением концентрации соли сигнал смещался в область "слабых" полей. Для объяснения этого факта была выдвинута гипотеза о формировании контактных ионных пар, однако, их строение и природа наблюдаемых эффектов подробно не рассматривались.

В данной работе представлены результаты *ab initio* исследования природы контактных ионных пар $R_4N^+X^-$ на уровне теории B3LYP/6-31+G(d) в вакууме и в ацетонитриле (среда учитывалась по методу реакционного поля Онзагера). Результаты оптимизации пространственной структуры ионных пар (рис. 1.) показывают, что анион проникает в рыхлую структуру n -алкильных радикалов катиона и непосредственно воздействует на α -метиленовые атомы водорода трёх n -алкильных групп. На основании этого можно отнести данные ионные пары к проникающим.

Для трактовки результатов ЯМР-эксперимента были рассчитаны значения химических сдвигов сигналов протонов методом GIAO относительно ТМС, рассчитанного в тех же условиях; и удельные заряды на атомах по методу Бренемана ChelpG. Расчёт параметров ЯМР проводился на уровне теории, в рамках которого была проведена оптимизация геометрии соответствующего объекта.

Анализ рассчитанных значений химических сдвигов и распределения электронной плотности свидетельствует о том, что анион, располагаясь в рыхлой структуре катиона, вызывает перераспределение электронной

плотности от α -метиленовых атомов водорода на периферию алкильных радикалов катиона. Степень проявления подобного влияния убывает с ростом делокализации заряда в анионе и с ростом лабильности и делокализации заряда в катионе в порядке Et_4NBr , Et_4NBF_4 , Bu_4NBr , Bu_4NBF_4 .

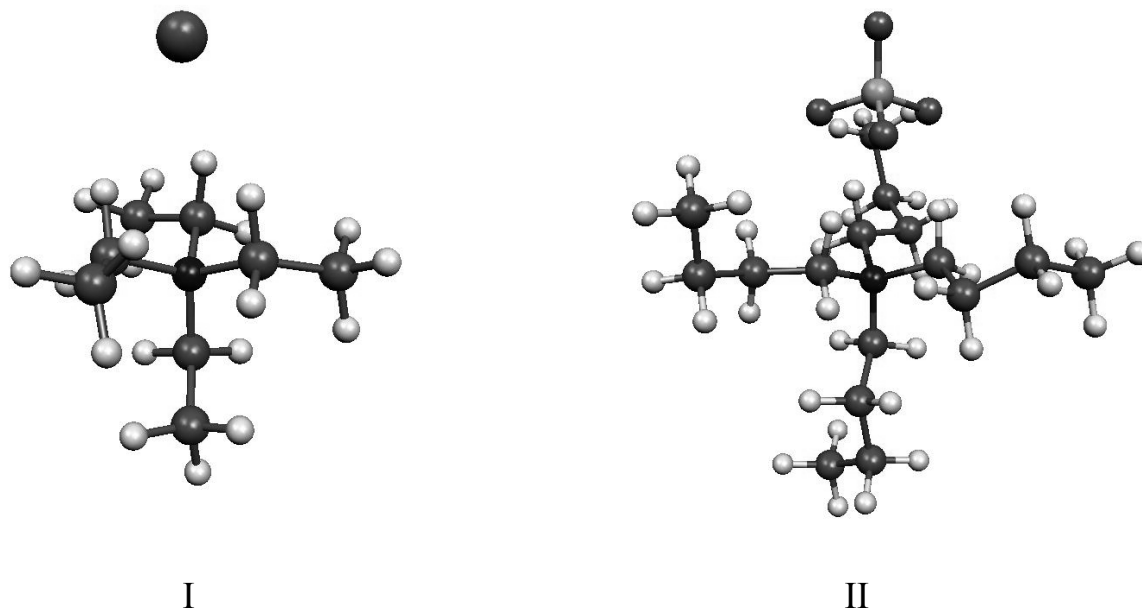


Рис. 1. Структуры проникающих ионных пар $\text{Et}_4\text{N}^+\text{Br}^-$ (I) и $n\text{-Bu}_4\text{N}^+\text{BF}_4^-$ (II) квантовохимически оптимизированные в среде ацетонитрила

Увеличение электронной плотности на периферии алкильных радикалов незначительно. Данный результат согласуется с экспериментальными данными по уменьшению химического сдвига сигналов метильных протонов с ростом концентрации соли.

[1] Лукинова Е.В., Мареха Б.А., Калугин О.Н. Теоретическое и экспериментальное исследование ионной ассоциации в концентрированных растворах R_4NX в ацетонитриле // XVII Українська конференція за неорганічної хімії. Тези доповідей. – Львів. – 2008. – С.262.

ЭФФЕКТЫ СРЕДЫ И ВЫХОД КОРОНАТА КАЛИЯ (18-КРАУН-6)КСІ В ВОДНО-АЦЕТОНИТРИЛЬНЫХ И ВОДНО-МЕТАНОЛЬНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

Моисеев А.А., Донец С.С., Бондарев Н.В.

Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина

donets1988@rambler.ru

Выявление закономерностей влияния эффектов среды (концентрационных, солевых и первичных эффектов растворителя) на концентрационную константу равновесия комплексообразования и выход продукта реакции является актуальной задачей теории химических равновесий.

Цель сообщения – развитие экспериментально-теоретического подхода к оценке равновесного выхода коронатов калия (18С6КСі) в водно-ацетонитрильных растворах.

В основу подхода положены:

– теоретические положения: закон действующих масс для равновесий комплексообразования, выраженный через средние ионные активности электролитов

$$K_{\text{LMCl}} = \frac{a_{\text{LMCl}}}{a_{\text{MCl}}a_{\text{L}}} = \frac{[\text{LMCl}]}{[\text{MCl}][\text{L}]} \frac{\gamma_{\text{LMCl}}}{\gamma_{\text{MCl}}\gamma_{\text{L}}} = \frac{a_{\pm, \text{LMCl}}^2}{a_{\pm, \text{MCl}}^2 a_{\text{L}}} = K'_{\text{LMCl}} \frac{[\text{LMCl}]\gamma_{\pm, \text{LMCl}}^2}{[\text{MCl}]^2 \gamma_{\pm, \text{MCl}} \gamma_{\text{L}}}; \quad (1)$$

уравнение Робинсона и Стокса для оценки средних ионных коэффициентов активности электролитов

$$\lg \gamma_{\pm}^{(m)} = -\frac{|z_+ z_-| A \sqrt{I}}{1 + aB \sqrt{I}} - \frac{h}{\nu} \lg a_w - \lg \left[(1 + M_0 10^{-3} (\nu - h) m) \right]; \quad (2)$$

уравнение связи между изменением нормального химического средства $\Delta \Delta_r G_{\text{LM}}^{\text{o}}$ и первичными эффектами водно-органических растворителей $\ln \gamma_{\text{o}}$

$$\begin{aligned} \Delta \Delta_r G_{\text{LM}}^{\text{o}} &= \Delta_r G_{\text{LM}}^{\text{o}, SW} - \Delta_r G_{\text{LM}}^{\text{o}, W} = \Delta_{\text{tr}} G_{\text{ML}}^{\text{o}} - (\Delta_{\text{tr}} G_{\text{M}}^{\text{o}} + \Delta_{\text{tr}} G_{\text{L}}^{\text{o}}) = \\ &= RT (\ln \gamma_{\text{o}, \text{LM}} - \ln \gamma_{\text{o}, \text{M}} - \ln \gamma_{\text{o}, \text{L}}); \end{aligned} \quad (3)$$

– экспериментальные данные по константам устойчивости краун-эфирных комплексов калия в водно-органических растворителях.

Расчеты равновесного выхода коронатов калия в смешанных водно-органических растворителях (0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8 масс. доли ацетонитрила) проведены методом итераций для интервалов концентрации солей от 0.1 до 2.1 моль/(кг растворителя) и краун-эфира – от 0.1 до 0.7 моль/(кг растворителя).

Выявлены закономерности влияния первичных эффектов среды, солевых эффектов и равновесных концентраций реагентов на выход продукта реакции. Показано (рис. 1), что ожидаемое увеличение выхода короната калия в водно-органических растворителях по сравнению с водой зависит от первичных эффектов среды – стандартной энергии Гиббса переноса исходных веществ и продуктов реакции из воды в смешанные растворители $\Sigma \Delta_{\text{tr}} G_{\text{io}} < 0$. Концентрационные $\Sigma \Delta G([\text{i}]) > 0$ и солевые энергетические эффекты $\Sigma \Delta G(\gamma) > 0$

уменьшают концентрационную константу, а следовательно, выход продукта реакции при замене воды водно-органическими растворителями.

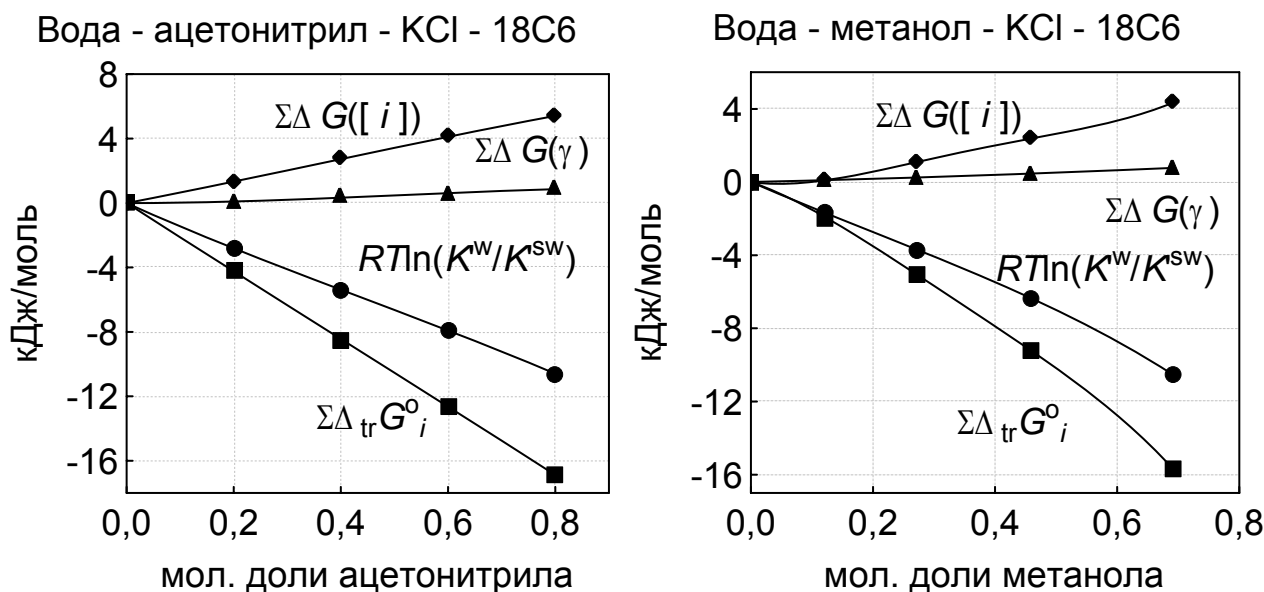


Рис. 1. Влияние первичных эффектов водно-органических растворителей $\Sigma \Delta_{tr} G^{\circ}_i$, равновесной концентрации реагентов $\Sigma \Delta G([\text{i}])$ и первичных солевых эффектов $\Sigma \Delta G(\gamma)$ на выход коронатов $RT \ln(K^w/K^{sw})$

Проанализированы особенности термодинамики комплексообразования и пересольватации реагентов в стандартном состоянии (рис. 2).

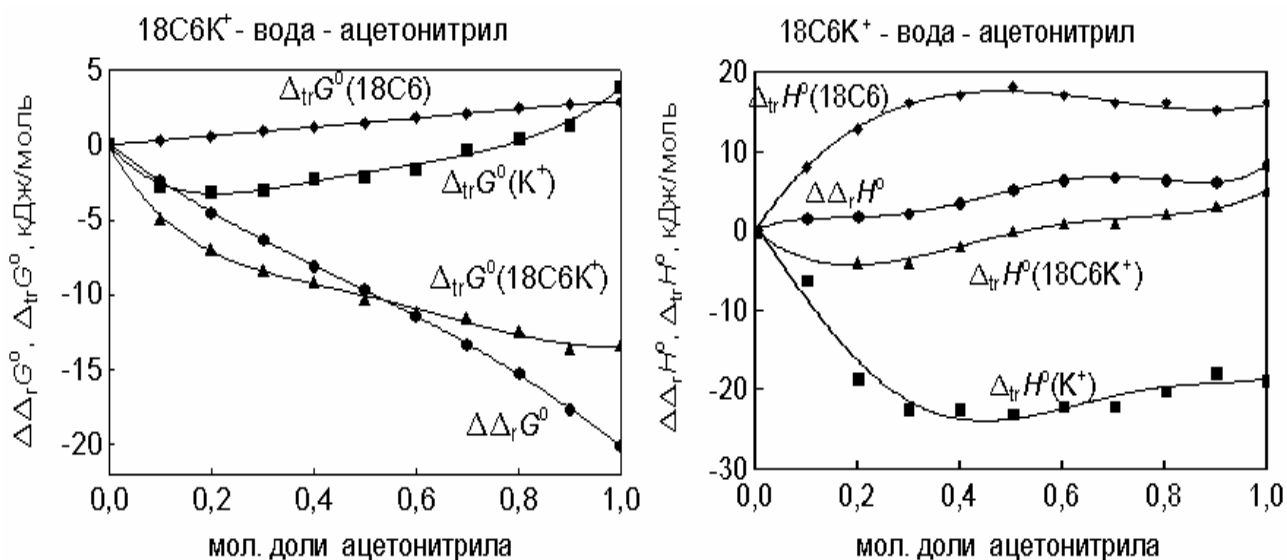


Рис. 2. Влияние термодинамических характеристик пересольватации реагентов ($\Delta_{tr} G^{\circ}_i$ и $\Delta_{tr} H^{\circ}_i$) на возрастание устойчивости коронатов калия $\Delta \Delta_r G^{\circ} < 0$

Показано (рис. 2), что возрастание устойчивости коронатов калия в водно-ацетонитрильных растворителях по сравнению с водой обусловлено энтропийными эффектами реакции комплексообразования ($\Delta \Delta_r H^{\circ} > 0$) и возрастанием энергии Гиббса переноса комплексных частиц $\Delta_{tr} G^{\circ}(18C6K^+) < 0$.

КВАНТОВО-ХІМІЧНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСУ УТВОРЕННЯ БІАДЕРНИХ СТРУКТУР В СИСТЕМІ $\text{Cu-H}_2\text{O-L}$

Орленко О.С., Алдошин А.М.

Дніпропетровський національний університет ім. Олеся Гончара
orlenko_olia@mail.ru

Встановлено [1], що акрилова кислота та її похідні – акриламід та акрилонітрил сприяють утворенню мілкокристалічних осадів міді при її електровідновленні з сульфатнокислих розчинів. Механізм дії цих добавок до кінця не вивчений через значну нестабільність проміжних часток та неможливість їх виділення та вивчення наявними експериментальними методами. Певного прогресу в цій сфері можна досягти, використовуючи сучасні методи квантово-хімічного моделювання. За допомогою квантово-хімічних методів було досліджено вплив такого типу лігандів на процес електровідновлення іонів Cu^{2+} [2]. Було виявлено, що вони утворюють стійкі комплексні сполуки з іонами Cu^+ та кінцевими продуктами електровідновлення – атомами Купруму. Тобто добавка найбільш суттєво впливає не на електрохімічні стадії переносу заряду, а на стадію формування нової фази.

Для виявлення впливу акрилової кислоти та її похідних на початковій стадії електрокристалізації міді було проведено квантово-хімічне моделювання димеризації кінцевих продуктів електровідновлення індивідуальних аквакомплексів та полілігандних комплексів купруму(II). Моделювання проводилось з використанням методики, яка описана в роботі [2].

Проаналізовано лігандний склад біадерних комплексних структур, які можуть утворюватися в водних розчинах, що містять молекули органічних лігандів, а також енергетика реакцій їх утворення.

Проведено кореляцію розрахункових даних з експериментально отриманими параметрами електрокристалізації міді на поверхні іншого матеріалу.

[1] Варгалюк В.Ф. Кинетика и механизм электровосстановления ионов меди(II) в присутствии некоторых ненасыщенных органических соединений. Акриловая кислота / В.Ф. Варгалюк, Ю.М. Лошкарев, В.А. Полонский // Электрохимия. – 1985. – Т. 21, № 5. – С. 603-608.

[2] Варгалюк В.Ф. Квантово-хімічне дослідження впливу олефінових сполук на процес електровідновлення йонів Купруму / В.Ф. Варгалюк, В.А. Полонський, О.С. Орленко // Науковий вісник Чернівецького університету. – Чернівці: Рута – 2008, вип. 399-400. – С. 183-185.

ИЗУЧЕНИЕ ХИМИЗМА ОСАЖДЕНИЯ СУЛЬФИДА КАДМИЯ ПО ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМ ПОКАЗАТЕЛЯМ РАСТВОРОВ

Панчева А.М., Козуб П.А., Гринь Г.И.
Национальный технический университет
"Харьковский политехнический институт"
panchevaana@mail.ru

Изучение кинетики и механизма окислительно-восстановительных процессов является одной из сложнейших задач при разработке новых технологий неорганического синтеза. Сложность анализа ионного состава растворов и относительно высокие скорости его изменения, делают практически невозможным использование традиционных химических методов анализа. Эта проблема особенно ярко проявляется при изучении процесса химического осаждения сульфида кадмия, который протекает при малых концентрациях основного реагента, характеризуется наличием индукционного периода и относительно небольшим периодом основной реакции.

Одним из перспективных выходов из данной ситуации является изучение механизма процесса по данным замеров электрохимических показателей – окислительно-восстановительному потенциалу (ОВП), и водородному показателю среды (рН). Оба показателя имеют глубокую и теоретически обоснованную взаимосвязь с процессами, протекающими в растворах и четкую и отработанную методику замера, что позволяет их использование для изучения практически любых водных растворов.

Так, замеры ОВП и рН растворов осаждения CdS показали наличие трех резко выраженных зон протекания реакции. В первой зоне происходит резко-выраженное увеличение ОВП при практически постоянном по скорости изменении рН среды, что указывает на взаимодействие щелочи с тиомочевинной, определяющей восстановительные свойства раствора. После достижения определенного уровня рН, начинается процесс образования CdS, с практически неизменным рН и небольшим уменьшении ОВП, что указывает на протекание реакции без участия гидроксид-ионов. Наконец, на третьем этапе рН среды падает при неизменном ОВП, что свидетельствует об образовании сульфида кадмия уже по другому механизму – с участием гидроксид-ионов. В этот момент вместо образования гладкой пленки на поверхности образца происходит образование мелкодисперсного осадка.

Таким образом, использование электрохимических показателей для изучения окислительно-восстановительных реакций позволяет не только получать новые данные относительно их механизма, но и может быть рекомендовано для контроля показателей таких процессов в производственных условиях как надежный и информативный метод контроля.

РАВНОВЕСИЕ ЖИДКОСТЬ-ЖИДКОСТЬ В ВОДНЫХ ДВУХФАЗНЫХ СИСТЕМАХ ПЭГ- ТАРТРАТ НАТРИЯ-ВОДА

Першин А.С., Красноперова А.П., Глазкова Е.Н.

Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина

anton_pershin@mail.ru

Возможность использования водных двухфазных систем, содержащих два водорастворимых полимера или полимер и неорганическую соль, для разделения и извлечения металлов, бала показана около 20 лет назад. Такие системы и в настоящее время с успехом применяются для разделения актинидов, выделения радионуклидов из радиоактивных отходов [1]. Однако физико-химические особенности подобных систем изучены недостаточно.

В работе представлены результаты изучения водной двухфазной системы ПЭГ - тартрат натрия – вода при температурах 298 К, 308 К, 318 К. На основании экспериментальных данных были построены фазовые диаграммы, отражающие влияние молекулярной массы полимера (рис. 1), температуры (рис.2) и рН среды на положение бинодальных кривых в изученных системах.

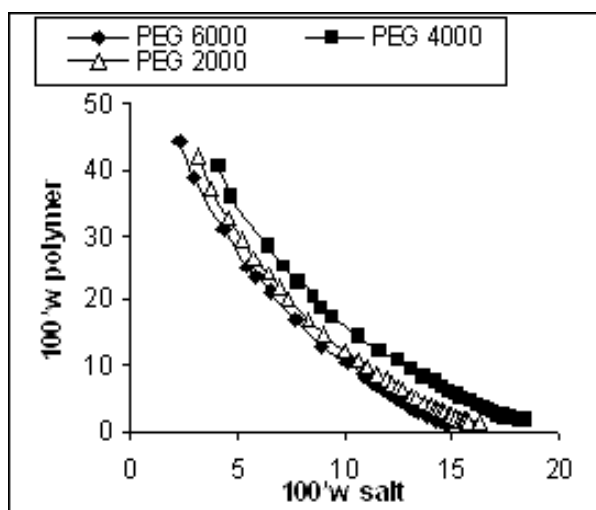


Рис. 1. Влияние молекулярной массы полимера на область гетерогенности в системе ПЭГ- $\text{Na}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6\text{-H}_2\text{O}$

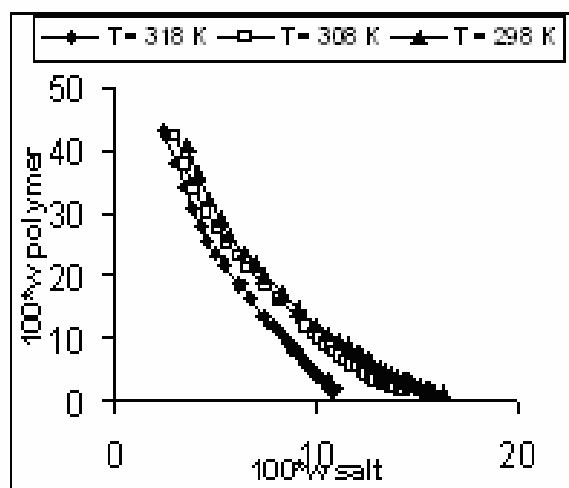


Рис. 2. Влияние температуры на область гетерогенности в системе ПЭГ- $\text{Na}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6\text{-H}_2\text{O}$

Установлено, что увеличение температуры и молекулярной массы полимера ведут к увеличению области гетерогенности.

Показано, что экспериментальные кривые совпадают с теоретически рассчитанными по уравнениям Сеченова (формула (1)) и Банрофта (формула (2)) с высокой степенью точности.

$$\ln\left(\frac{c_p^{top}}{c_p^{bot}}\right) = k_p (c_p^{bot} - c_p^{top}) + k_s (c_s^{bot} - c_s^{top}) \quad (1)$$

$$\left(\frac{w_3^{bot}}{w_2^{bot}}\right) = k_2 \left(\frac{w_3^{top}}{w_1^{top}}\right)^r \quad (2)$$

Для изученных систем в рамках модели Флори-Хаггинса рассчитаны термодинамические характеристики смешения компонентов [3], а также оценены параметры взаимодействия полимер – растворитель в соответствующих фазах (формула (3)).

$$\frac{\chi_{12}}{V_1} = \frac{\ln(\varphi_1^1 / \varphi_1^2) + \ln(\varphi_2^1 / \varphi_2^2) + (V_2 / V_1 - 1)(\varphi_1^2 - \varphi_1^1) + (V_1 / V_2 - 1)(\varphi_2^2 - \varphi_2^1)}{V_2[(\varphi_1^2)^2 - (\varphi_1^1)^2] + V_1[(\varphi_2^2)^2 - (\varphi_2^1)^2]}. \quad (3)$$

[1] Розен А.М., Сафиулина А.М. Вопросы фазообразования при экстракции металлов в системах полиэтиленгликоль – неорганическая соль – вода. 2. Бинарная система ПЭГ – вода. //Радиохимия. –2002, –Т.44, –№3, –С.266 – 269.

[2] M.T. Zafarani – Moattar, Liquid – liquid equilibria of aqueous two-phase systems containing polyethylene glycol 4000 and di-potassium tartrate, potassium sodium tartrate, or di-potassium oxalate: Experiment and correlation. //Comp. Coup. Ph. Diag.Term.. – 2008 –Т.32. – С. 655-660

[3] Нестеров А.Е., Липатов Ю.С. Термодинамика растворов и смесей полимеров. – Киев: Наук.думка, 1984. – 300 с.

ВЛИЯНИЕ РАСТВОРИТЕЛЕЙ ВОДА-ДИОКСАН, ВОДА-АЦЕТОН И КОНЦЕНТРАЦИИ РЕАГЕНТОВ НА ВЫХОД КОМПЛЕКСОВ (18-КРАУН-6)NaCl И (18-КРАУН-6)KCl

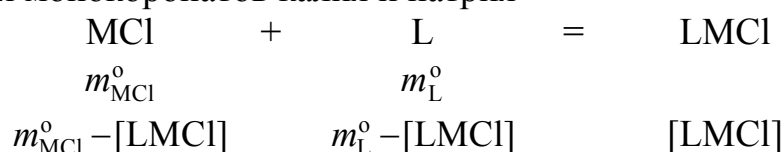
Пономарёв А.И., Косьянов Д.Ю., Бондарев Н.В.

Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина

Entey5@yandex.ru

Цель сообщения – оценка равновесного выхода коронатов натрия (18C6NaCl) и калия (18C6KCl) в водно-апротонных (вода-диоксан, вода-ацетон) растворителях.

Термодинамическая K_{LMCl} и концентрационная K'_{LMCl} константы образования монокоронатов калия и натрия



связаны соотношением [1]

$$K'_{LMCl} = K_{LMCl} \frac{\gamma_{MCl} \gamma_L}{\gamma_{LMCl}} = \frac{\alpha_{MCl}}{(1 - \alpha_{MCl})(m_L^{\circ} - \alpha_{MCl} m_{MCl}^{\circ})},$$

где $\gamma_{MCl} = [MCl] \times \gamma_{\pm MCl}^2$, $\gamma_{LMCl} = [LMCl] \times \gamma_{\pm LMCl}^2$ – концентрационные коэффициенты активности электролита как растворенного вещества (без учета диссоциации); γ_{\pm} – средний ионный коэффициент активности электролита; γ_L – концентрационный коэффициент активности краун-эффира; α_{MCl} – степень комплексообразования (степень связывания соли).

Концентрационную константу образования комплексов K'_{LMCl} можно выразить через степень превращения

$$K'_{LMCl} = \frac{\alpha_L \alpha_{MCl}}{(1 - \alpha_{MCl})(1 - \alpha_L)[LMCl]} = \frac{\alpha_{MCl}}{(1 - \alpha_{MCl})(1 - \alpha_L)m_L^{\circ}} = \frac{\alpha_L}{(1 - \alpha_{MCl})(1 - \alpha_L)m_{MCl}^{\circ}}$$

где m° – начальная моляльная концентрация реагента, моль/(кг растворителя); $[LMCl]$, $[MCl]$, $[L]$ – равновесные концентрации продукта комплексообразования и исходных веществ (реагентов); $\alpha_L = [LMCl]/m_L^{\circ}$, $\alpha_{MCl} = [LMCl]/m_{MCl}^{\circ}$ – доли исходных реагентов (MCl или L), претерпевших превращение, или степень превращения.

Равновесный выход короната (LMCl) определяется молярной долей комплекса в равновесном растворе [2]

$$X_{LMCl} = \frac{[LMCl]}{[MCl] + [L] + [LMCl]} = \frac{1}{\frac{1}{\alpha_{MCl}} + \frac{1}{\alpha_L} - 1}.$$

Расчеты степени комплексообразования реагентов проведены методом итераций для интервалов концентрации солей от 0.1 до 2.1 моль/(кг растворителя) и краун-эффира – от 0.1 до 0.7 моль/(кг растворителя)

$$\alpha_{\text{MCl}} = \frac{p \pm \sqrt{p^2 - q}}{2}, \quad \text{где } p = \left[1 + \frac{1}{m_{\text{MCl}}^{\circ}} \left(m_{\text{L}}^{\circ} + \frac{1}{K'_{\text{LMCl}}} \right) \right]; \quad q = \frac{m_{\text{L}}^{\circ}}{m_{\text{MCl}}^{\circ}}.$$

В качестве начального приближения K'_{LMCl} использованы литературные данные по термодинамическим константам устойчивости коронатов натрия и калия в водно-диоксановых и водно-ацетоновых растворителях.

Описание концентрационной зависимости коэффициентов активности γ_{\pm} электролитов проведено по уравнению Стокса и Робинсона [3]

$$\lg \gamma_{\pm}^{(m)} = -\frac{|z_+ z_-| A \sqrt{I}}{1 + aB \sqrt{I}} - \frac{h}{v} \lg a_s - \lg \left[(1 + M_0 10^{-3} (v - h) m) \right],$$

где h – число гидратации; a – параметр наибольшего сближения ионов электролитов. Активность растворителя a_s в растворах электролитов принималась равной активности воды.

Концентрационные коэффициенты активности 18-краун-6 эфира в водно-органических растворах оценены по уравнениям $\lg \gamma_{\text{L}} = 0.195m_{\text{NaCl}}$ и $\lg \gamma_{\text{L}} = 0.166m_{\text{KCl}}$.

Для сред с низкими диэлектрическими проницаемостями проведен учет влияния ассоциации ионов $\text{M}^+ + \text{Cl}^- = \text{M}^+\text{Cl}^-$ на равновесный выход коронатов. Константы ассоциации для контактных ионных пар M^+Cl^- в водно-органических растворителях оценены по модели Айгена-Денисона-Рамзи-Фуосса (АДРФ, сфера в непрерывном диэлектрике), согласно которой

$$pK_{\text{ass}} = 2.598 - 3 \lg a(\text{\AA}) - \frac{b}{2.303},$$

где $a(\text{\AA})$ – расстояние между центрами ионов при их непосредственном контакте; $b = 560.43 |z_+ z_-| / a(\text{\AA}) \cdot \epsilon$ при 298.15 К; ϵ – диэлектрическая проницаемость водно-органических растворителей.

С учетом равновесия ассоциации выход коронатов определяется мольной долей

$$X_{\text{LMCl}} = \frac{[\text{LMCl}]}{[\text{LMCl}] + [\text{MCl}] + [\text{M}^+\text{Cl}^-] + [\text{L}]} = \frac{[\text{LMCl}]}{m_{\text{MCl}}^{\circ} + m_{\text{L}}^{\circ} + [\text{LMCl}]},$$

где $[\text{LMCl}] = \frac{1}{2} xy - \left(\frac{1}{4} x^2 y^2 - x m_{\text{MCl}}^{\circ} m_{\text{L}}^{\circ} \right)$; $x = K_{\text{LMCl}} / (K_{\text{LMCl}} - K_{\text{ass}})$; $y = m_{\text{MCl}}^{\circ} + m_{\text{L}}^{\circ}$.

Показано влияние солевых, концентрационных, первичных эффектов водно-диоксановых и водно-ацетоновых растворителей и ионной ассоциации на равновесный выход коронатов натрия (18-краун-6)NaCl и калия (18-краун-6)KCl. Увеличение выхода коронатов в водно-органических растворителях определяется первичными эффектами среды.

[1] Ларіна О.В., Керн А.П., Бондарев М.В. Науковий вісник Чернівецького університету. 2008, Хімія, Чернівці "Рута", Вип. 401, 99–101

[2] Smirnova E.V., Pershin A.S., Bondarev N.V. Abstr. X Intern. conf. on the problems of complex formation in solutions. Suzdal, Russia, 2007, 2, 632–633

[3] Рабинович В.А. Термодинамическая активность ионов в растворах электролитов. Л.: Химия, 1985. 176 с.

МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ РАСТВОРОВ ЭТИЛЕНКАРБОНАТА, ДИМЕТИЛКАРБОНАТА И γ -БУТИРОЛАКТОНА

Поступная Е.А., Колесник Я.В., Калугин О.Н.

Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина

Olena.O.Postupna@univer.kharkov.ua

В настоящее время важнейшей задачей современной электрохимии является повышение эффективности химических источников тока, в том числе, литий-ионных батарей.

Наиболее перспективными в данной области являются растворы литиевых солей в смешанных растворителях. Компонентами таких растворителей выступают циклические эфиры (γ -бутиролактон (γ -БЛ), этиленкарбонат (ЭК)) и линейные эфиры (диметилкарбонат (ДМК)) [1], изображенные на рис. 1.

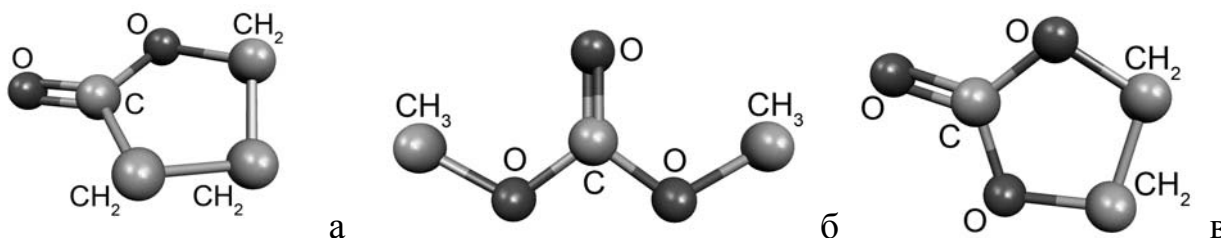


Рис. 1. Изображение молекул γ -БЛ (а), ДМК (б) и ЭК (в)

С теоретической точки зрения, особый интерес представляет понимание характера межчастичных взаимодействий и микроскопической динамики в данных растворах. Наиболее мощным методом решения поставленной задачи является молекулярно-динамическое моделирование (МДМ), поскольку позволяет получить максимальный объем информации об исследуемой системе. При этом, основной методической задачей МДМ является разработка моделей силовых полей молекул (то есть моделей внутри- и межчастичных взаимодействий), а также валидация полученных результатов.

В данной работе были разработаны модели силовых полей молекул ЭК, ДМК и γ -БЛ. Для МДМ использовался программный пакет MDNAES [2]. Для ЭК и γ -БЛ были разработаны жесткие неполяризуемые модели молекул, а для ДМК – нежесткая, в виду возможности изменения конформации молекулы. Группы CH_2 и CH_3 были представлены в виде объединенных атомов. Положение центров взаимодействия задавалось положением соответствующих тяжелых атомов.

Для выбора наиболее энергетически выгодной конформации молекулы ДМК, был проведен расчет поверхности потенциальной энергии молекулы как функции торсионных углов $\text{CH}_3\text{-O-C-O}$. Вычисления проводились в вакууме на уровне теории B3LYP/6-31G(d). В результате квантово-химических расчетов было установлено, что наиболее выгодной является конформация со значениями торсионных углов 0° и 0° . Энергия данной конформации ниже

энергии других заторможенных конформаций более чем на 12 кДж/моль. Таким образом, дальнейшие расчеты производились исключительно для данной конформации молекулы ДМК.

Оптимизация геометрии молекул ЭК, ДМК и γ -БЛ в среде осуществлялась на уровне теории B3LYP/cc-pVTZ. При вычислении электрических свойств влияние окружающей среды учитывалось с помощью метода Онзагера. Вычисление частичных атомных зарядов в среде проводились по методу Бренемана CHelpG на уровне теории B3LYP/aug-cc-pVTZ.

Параметры Леннард-Джонса для всех центров взаимодействия молекул были взяты из модели силового поля GROMACS G43a1, за исключением параметров для атомов углерода карбонильных групп молекул ЭК и γ -БЛ, для которых значения σ_{ii} и ε_{ii} были приняты равными 0.41 нм и 0.05 кДж/моль, соответственно.

Моделирование проводилось в NVT ансамбле при температуре 298.15 К (313.15 К для ЭК). Моделировались системы, состоящие из 216 молекул растворителя. Для контроля температуры использовался термостат Берендсена.

Было проведено МДМ чистых растворителей и их смесей. Результаты моделирования находятся в удовлетворительном согласии с экспериментальными данными. Следовательно, созданные модели адекватно воспроизводят исследуемые свойства и могут быть использованы для дальнейшего МДМ.

[1] Xu K. Nonaqueous Liquid Electrolytes for Lithium-Based Rechargeable Batteries // Chem. Rev. – 2004. – Vol. 104, No. 10. – P. 4303-4417

[2] Kalugin O.N, Volobuev M.N., Kolesnik Ya.V. Kharkov Univ. Bulletin, Chemical Series, 454, Issue 4(27), 58 (1999).

КІНЕТИКА РОЗПАДУ КУМІЛГІДРОПЕРОКСИДУ В ПРИСУТНОСТІ КОМПЛЕКСІВ CuX_2 З О-ФЕНАНТРОЛІНОМ

Ракша Г.В., Туровський М.А.

Донецький національний університет

turov@dongu.donetsk.ua

Органічні пероксиди знайшли широке використання у різноманітних галузях промисловості. Але головним чином вони є надійними джерелом вільних радикалів у промисловості і науковій практиці. Тому вивчення їх поведінки у присутності сполук різної природи є актуальним. Загальною закономірністю кінетики розпаду гідропероксиду, каталізованого солями металів змінної валентності є зупинка реакції при невеликій стадії перетворення гідропероксиду. Це обумовлено зміною електронного стану каталізатору, зменшенням його активності або навіть його дезактивацією. Регулювати реакційну здатність іону металу, а саме його властивості, можна шляхом зв'язування його з органічними лігандами.

Метою роботи було встановлення кінетичних закономірностей розпаду гідропероксиду ізопропілбензолу (ROOH) в присутності комплексів хлориду Cu(II) з *o*-фенантроліном (*o*-phen) у водно-етанольному розчині.

Вивчали реакцію розпаду ROOH в присутності каталітичної кількості водно-етанольних розчинів комплексів Cu(II) з *o*-phen, приготованих *in situ* та розчину окремо синтезованого комплексу $[\text{Cu}(o\text{-phen})_2]\text{Cl}_2$. Дані комплекси здатні прискорювати реакцію розпаду ROOH на декілька порядків у м'яких умовах (Рис. 1).

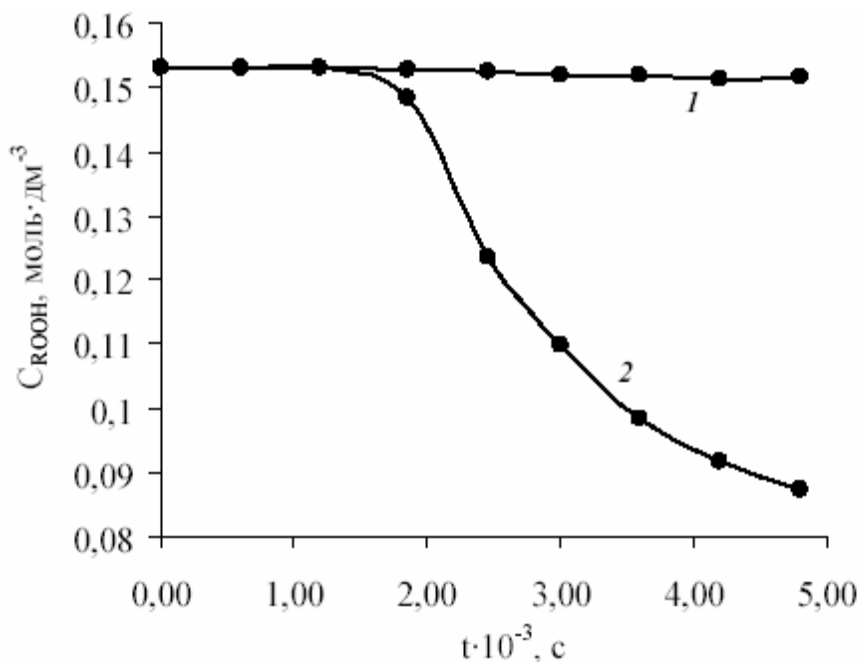


Рис. 1. Кінетичні криві розпаду гідропероксиду ізопропілбензолу в присутності *o*-фенантроліну (1) і суміші *o*-фенантролін – CuCl_2 (2).

$[\text{ROOH}]_0 = 1,53 \cdot 10^{-1} \text{ M}$, $[\text{CuCl}_2]_0 = 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, $[o\text{-phen}]_0 = 3 \cdot 10^{-3} \text{ M}$

Для випадку каталітичного розпаду ROOH в присутності комплексу, приготованого *in situ* спостерігається початковий період індукції (Рис. 1), обумовлений утворенням та накопиченням за час періоду індукції в реакційній суміші саме комплексу $[\text{Cu}(o\text{-phen})_2]\text{Cl}_2$, який виявляє каталітичні властивості і призводить до розпаду гідропероксиду. За даних умов дослідження CuCl_2 та *o-phen* окремо не здатні прискорювати розпад ROOH.

Було досліджено збереження ефективності каталітичної дії системи CuCl_2 - *o-phen*. Після повного розходження гідропероксиду в системі у реакційну суміш вводили нову порцію гідропероксиду. Каталізатор зберігає свої властивості, але на другому циклі ефективність його є меншою. Зменшення ефективності дії каталізатору, а разом із тим і швидкості реакції можна пояснити впливом продуктів розпаду гідропероксиду, які накопилися у системі в достатній кількості.

Було досліджено розпад гідропероксиду ізопропілбензолу в присутності *o*-фенантролінатів міді з хлорид-, сульфат- та ацетат-аніонами. Комплекси з різними протиіонами виявляють різну каталітичну активність. Ефективні константи швидкості зростають в ряді аніонів наступним чином: $\text{CH}_3\text{COO}^- < \text{Cl}^- < \text{SO}_4^{2-}$. Різна каталітична активність досліджених комплексів вказує на ключову роль аніону у реакції розпаду гідропероксиду.

КОМП'ЮТЕРНЕ МОДЕЛЮВАННЯ ОКИСНЮВАЛЬНИХ ПРОЦЕСІВ ЗА УЧАСТЮ АЛІФАТИЧНИХ ПЕРОКСИКИСЛОТ

Самсонова І.І., Мацюк Н.В., Ковальський Я.П., Дутка В.С.

Львівський національний університет імені Івана Франка

kitten_1986@list.ru

Окиснювальні реакції за участю пероксикислот (ПК) широко застосовуються на практиці. В багатьох випадках одержання епоксидів, N-оксидів, сульфоксидів, сульфонів за участю ПК проходить легко з високими виходами. Представляє великий інтерес теоретичний розгляд механізмів процесу окиснення різних субстратів ПК.

В даній роботі наведено квантово-хімічні розрахунки процесу окиснення піридину (ПН), диметилсульфоксиду (ДМСО) та ін. ПК. Для розрахунку був вибраний напівемпіричний метод AM1 з пакету програм WinMORAC. Цей метод за нашими даними найбільше підходить, оскільки розраховані величини близькі до величин, знайдених експериментально. Так, теплоти утворення (ΔH_f^0) аліфатичних ПК, знайдені термохімічно, добре співпадають з відповідними числовими величинами, розрахованими методом AM1. Як відомо, в інертних розчинниках ПК існують у вигляді п'ятичленної циклічної сполуки з внутрішньомолекулярним водневим зв'язком. Обертання групи –ОН молекули ПК відносно осі O-O зв'язку дало залежність потенціальної енергії молекули ПК від значення торсійного кута HOOC. Вказана залежність характеризується мінімумом енергії при кутах 60° і 300° ; максимальна енергія молекули спостерігається при максимальному віддаленні атома Гідрогену від атома карбонільного Оксисену (180°). Проаналізувавши вказану залежність, нами була розрахована енергія внутрішньомолекулярного водневого зв'язку, яка рівна 12,9 кДж/моль і близька до величини, розрахованої на основі термохімічних експериментів. Квантово-хімічний розрахунок ΔH_f^0 вихідних речовин і продуктів реакції окиснення добре корелює з величинами, знайденими термохімічними методами. На основі розрахунків були обчислені теплові ефекти (ΔH^0) реакцій окиснення піридину (ПН) пероксидекановою (ПДК), пероксибензойною (ПБК) та пероксиоцтовою (ПОК) кислотами. Як свідчать отримані дані, тепловий ефект реакції практично не залежить від довжини вуглеводневого радикалу молекули ПК. Розраховані теоретично величини задовільно співпадають з величинами ΔH^0 реакцій, знайдених термохімічно. Першою стадією реакцій окиснення за участю пероксикислот є утворення проміжного комплексу ПК-субстрат, який, розкладаючись, дає продукти. На основі реакції окиснення піридину ПОК розрахована оптимізована структура проміжного комплексу ПН-ПОК, яка характеризується високою впорядкованістю. Розрахунок зміни енергії системи від координати реакції дав змогу обчислити енергію активації досліджуваного процесу. Квантово-хімічно обчислені числові значення енергії активації дещо вищі, ніж знайдені експериментально. Розрахунок поверхонь потенціальної енергії процесів окиснення підтверджує одностадійний механізм реакції.

ИССЛЕДОВАНИЕ СПЕКТРАЛЬНЫХ СВОЙСТВ И КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ ИОНОХРОМОФОРОВ С ГИДРОКСИ КАРБОНИЛЬНЫМИ ГРУППАМИ

Сердюк И.Э., Чалый А.Г., Мороз В.В., Рошаль А.Д.
Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина
kaskadzzz@rambler.ru

Целью работы было сравнительное исследование спектрально-флуоресцентных характеристик и комплексообразования дихалкона (DC) и дифлавонола (DF), а также их метоксипроизводных (рис.1).

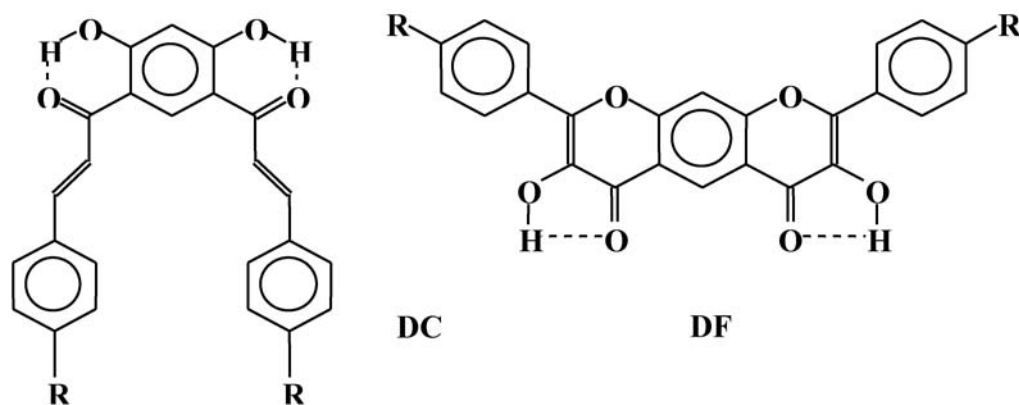


Рис.1. Структуры дихалкона (DC) и дифлавонола (DF), R = H, OCH₃.

Исследуемые соединения относятся к разным классам, более того, DC является предшественником в синтезе DF. Тем не менее, оба этих соединения имеют ряд сходных структурных черт. В частности, они имеют симметрию C_{2v}, что обуславливает некоторые особенности в протекании кислотно-основных процессов [1]. DC и DF имеют в своем составе два симметрично расположенных циннамоильных фрагмента, две гидроксикарбонильные функциональные группировки, обладающих способностью к образованию комплексов и к переносу протона в возбужденном состоянии.

В то же время DC и DF имеют различия в параметрах водородной связи между гидроксильным и карбонильным фрагментами, что может обеспечивать различные кислотно-основные свойства этих соединений и разный характер их взаимодействия с ионами металлов.

Появление ионов магния в растворах исследуемых соединений приводит к изменению их спектральных свойств (табл.1). Если образование комплексов типа MgL с DF приводит к батохромному, а последующее образование комплекса Mg₂L – к гипсохромному сдвигу длинноволновой полосы поглощения, то в случае DC на обеих стадиях комплексообразования наблюдается смещение полосы в красную область спектра. Образование комплексов ML приводит в случае DF к гашению флуоресценции, в то время как у не флуоресцирующего DC наблюдается ее возгорание. Комплексы Mg₂L во всех случаях имеют достаточно интенсивную флуоресценцию. Следует

отметить значительно более высокую чувствительность DC к присутствию иона магния в растворах. Как следует из табл. 2, константы комплексообразования DC на два порядка превышают таковые для DF.

Табл.1. Спектральные свойства соединений и комплексов

	R	L			MgL			Mg ₂ L		
		λ_{abs} , нм	λ_{fl} , нм	$\Delta\nu_{St}$, см ⁻¹	λ_{abs} , нм	λ_{fl} , нм	$\Delta\nu_{St}$, см ⁻¹	λ_{abs} , нм	λ_{fl} , нм	$\Delta\nu_{St}$, см ⁻¹
DC	H	320	-	-	390	453	3566	390	453	3566
	OCH ₃	350	-	-	415	-	-	415	-	-
DF	H	380	511	6780	458	-	-	442	516	3240
	OCH ₃	371	510	7180	472	-	-	435	508	3320

Табл.2. Значения рК устойчивости комплексов (в скобках приведено стандартное отклонение)

R	DC		DF	
	H	OCH ₃	H	OCH ₃
MgL	4,43 ±0,02	4,40 ±0,02	1,99 ±0,11	1,78 ±0,03
Mg ₂ L	1,66 ±0,03	1,50 ±0,10	-0,34 ±0,10	0,56 ±0,15

Введение электронодонорных метоксигрупп в пара-положения фенильного цикла приводит к повышению основности карбонильных групп DC и DF. Гидроксигруппы DC изолированы от электронного влияния заместителей, а в случае DF кислотность гидроксигрупп понижается.

Анализ устойчивости комплексов DC показывает, что введение метоксигрупп практически не влияет на величины констант по первой и второй ступени комплексообразования. В то же время, метоксипроизводные DF имеют меньшие величины рК₁, чем незамещенные соединения, что указывает на участие гидроксигруппы в процессе комплексообразования. Величина рК₂ у метокси-DF, напротив существенно выше, что может быть объяснено участием метоксифрагмента в делокализации положительного заряда второго катиона.

Полученные данные позволяют использовать DC и DF как ионофлуорофорные интенсометрические зонды – взаимодействие с ионами Mg²⁺ будет приводить соответственно к возгоранию и тушению флуоресценции.

[1] В. В. Мороз, А. Г. Чалый, А. Д. Рошаль, Л. М. Птягина, А. А. Вerezубова // Журн. орг. та фарм. хімії. – 2007 – Т. 5, № 4 (20) – С. 67-74.

СОРБЦИЯ РАДИОНУКЛИДОВ ^{90}Sr И ^{137}Cs ПРИРОДНЫМИ И СИНТЕТИЧЕСКИМИ ЦЕОЛИТАМИ

Трифонов В.Д., Красноперова А.П., Юхно Г.Д.

Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина
alla.p.krasnoporova@univer.kharkov.ua

Развитие ядерной энергетики выдвигает задачу защиты обслуживающего персонала от вредного влияния радионуклидов. Поэтому загрязненные радионуклидами поверхности и материалы требуют обязательной дезактивации. Один из наиболее целесообразных путей решения проблемы – это использование сорбентов.

Целью настоящей работы являлось сравнительное изучение сорбционно-селективных свойств природного цеолита клиноптилолита, синтетических цеолитов (эрионита, NaA, NaX, NaY) и композиций на их основе в отношении радионуклидов ^{90}Sr и ^{137}Cs .

Молекулярные сита (цеолиты) благодаря особенностям своей пористой структуры, химической природы, селективности в отношении сорбции ионов металлов являются очень перспективными сорбентами в ионообменной технологии и охране окружающей среды. В частности, представляется целесообразным применение их в процессах сорбционного извлечения и концентрирования радиоактивных нуклидов, как для дезактивации жидких радиоактивных отходов, так и для глубокой очистки питьевой воды.

Сорбционная способность цеолитов по отношению к радионуклидам ^{90}Sr и ^{137}Cs изучалась в статических условиях методом ограниченного объема в интервале значений pH от 2 до 8,5 при 298,15 К.

В экспериментах использовались растворы радионуклидов ^{90}Sr с удельной активностью $1,76 \cdot 10^6$ Бк/дм³ и ^{137}Cs с удельной активностью $3,18 \cdot 10^6$ Бк/дм³ без носителей.

Радиометрические измерения сухого остатка и равновесного раствора проводили на установке α – β –автомат NRR-610 "Tesla".

В качестве количественных характеристик взаимодействия сорбентов с радионуклидами использованы коэффициенты распределения радионуклидов (K_d , см³/г), и коэффициенты сорбции (K_s , %).

Как видно из таблицы 1 исследуемые цеолиты обладают достаточно высокой сорбционной способностью в отношении исследуемых радионуклидов.

Установлена высокая сорбционная способность в отношении ^{137}Cs высококремнеземных цеолитов: клиноптилолита, эрионита и цеолита NaY (97–99,7 % захвата при pH=7). Относительно ^{90}Sr лучшими сорбционными характеристиками обладает низкокремнеземный цеолит NaA (97 % при pH=7).

Табл. 1. Коэффициенты распределения (K_d) ^{90}Sr и ^{137}Cs на цеолитах
(соотношение фаз ж:т=1:200)

Цеолит	$K_d, \text{см}^3/\text{г}$							
	^{137}Cs				^{90}Sr			
	pH=2	pH=5	pH=7	pH=8.5	pH=2	pH=5	pH=7	pH=8.5
Клиноптилолит	1680	8590	12800	9080	11,2	144	340	850
NaA	760	800	860	1000	7	749	1220	470
Эрионит	3280	3530	4550	2230	18	301	580	280
NaY	1720	2720	3250	3190	5	623	1190	220
NaX	800	900	990	500	21	530	840	520

Существенное влияние на сорбцию радионуклидов цеолитами оказывает pH раствора. Такое влияние pH обусловлено тем, что эти сорбенты, как и другие алюмосиликаты, является полифункциональным слабокислотным ионитом.

На основе полученных данных о сорбционной способности цеолитов нами созданы композиции на их основе. Проведен сравнительных анализ сорбционных свойств изученных композиций с известными дезактивирующими составам (табл.2).

 Табл. 2. Коэффициенты распределения (K_d) и сорбции K_s ^{90}Sr и ^{137}Cs
различными сорбентами (соотношение фаз ж:т=1:100)

Цеолит	^{90}Sr		^{137}Cs	
	$K_s, \%$	$K_d, \text{см}^3/\text{г}$	$K_s, \%$	$K_d, \text{см}^3/\text{г}$
Клиноптилолит	78	345	62	209
Клиноптилолит + NaA	86	624	84	544
Щит Р	27	34	44	78
Щит КС	30	39	31	44
Защита	34	48	33	49
Композиция 1	53	113	38	62
Композиция 2	81	422	51	104

Установлено, что созданные композиции на основе изученных цеолитов обладают лучшими сорбционными (а, следовательно, дезактивирующими) свойствами по сравнению с выпускаемыми в Украине и России дезактивирующими средствами.

ПРЕДЕЛЬНАЯ МОЛЯРНАЯ ЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПРОВОДИМОСТЬ КОМПЛЕКСОВ МАКРОЛИГАНДОВ С КАТИОНАМИ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ В РАСТВОРАХ

Холодова В.Ю., Ефимов П.В.

Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина

pavel.v.efimov@univer.kharkov.ua

Макролиганды (краун-эфиры, криптанды) находят широкое применение в различных химических процессах. Одним из наиболее интересных свойств этих соединений является селективное комплексообразование с ионами щелочных металлов.

Для многих химических, биохимических, технологических процессов необходимо учитывать ионную подвижность комплексов макролигандов. Кроме того, для определения констант комплексообразования ион – макролиганд кондуктометрическим методом необходимо знать величину ионной электрической проводимости комплексного иона.

Несмотря на значительное количество данных по константам комплексообразования [1], данных по ионной подвижности комплексных ионов очень мало. В связи с этим возникает необходимость теоретического описания ионной подвижности комплексов.

Наиболее простой и широко используемой моделью предельной электрической ионной проводимости является модель Стокса, где ион характеризуется геометрическим параметром – радиусом. Данная модель оправдывает себя для достаточно крупных органических ионов. Поэтому следует ожидать, что и в случае с комплексными ионами модель может оказаться полезной. Однако коронаты имеют явно несферическую форму, поэтому радиус Стокса для них не имеет физического смысла. Другой предельный случай – модель плоского диска, где единственный параметр радиус диска R_d . Так, например, для комплексов с 18-краун-6 эффективный R_d составляет в среднем 6.2 Å. Более адекватным, на наш взгляд, является аппроксимация формы коронатов металлов трехосными эллипсоидами. В этом случае уравнение предельной молярной электрической проводимости для коронатов будет выглядеть как

$$\lambda_0 = \frac{zeF}{6\pi \cdot R_{ef} \cdot \eta} \cdot k(a:b:c),$$

где R_{ef} – радиус сферы эквивалентной по объему коронату, а $k(a:b:c)$ – поправочный коэффициент зависящий от соотношения осей эллипсоида.

Размеры осей эллипсоидов определяли из геометрических характеристик комплексов [2]. Используя обобщенные уравнения Стокса [3], были рассчитаны значения предельной молярной электрической проводимости комплексов. Расчет сопоставлен с экспериментальными данными [4].

Показано, что расчетные и экспериментальные данные хорошо коррелируют (рис.1). Однако, специфика координации краун-эффирами ионов

металлов такава, що не дозволяє повністю виключити взаємодіє іон – розчинитель. В зв'язі з цим необхідно робити поправку на вплив іонної сольватації.

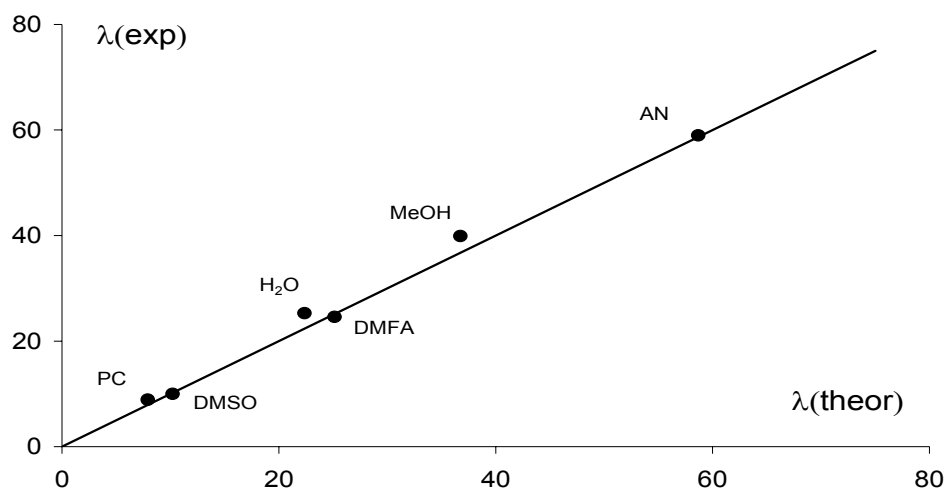


Рис. 1 Сравнение рассчитанных $\lambda(\text{theor})$ и экспериментальных $\lambda(\text{exp})$ предельных молярных электрических проводимостей K18C6^+ в различных растворителях при 25 °C. Линия соответствует $\lambda(\text{theor}) = \lambda(\text{exp})$.

Для комплексов в ряду ионов щелочных металлов подвижность закономерно падает. Однако, несоответствие полости краун-эфира и радиуса иона, например Cs15C5^+ или NaDB24C8^+ , ведет к изменению геометрии комплекса и, как следствие, к нарушению этой закономерности.

Данный подход предполагает постоянство произведения Писаржевского-Вальдена, что подтверждается температурной зависимостью ионной подвижности K18C6^+ в воде.

Для криптатов в метаноле ионная подвижность практически не зависит от выбора иона и близка к значениям подвижности ионов натрия, что может свидетельствовать о близости структур криптата и сольватированного иона (в гидродинамическом смысле).

Предложенный подход позволяет оценить трудноопределяемую характеристику комплексообразования – ионную подвижность комплекса и может быть развит и обобщен на более сложные комплексные структуры.

[1] Izatt R.M., Pawlak K., Bradshaw J.S., Bruening R.L. Thermodynamic and Kinetic Data for Macrocyclic Interaction with Cations and Anions // Chemical Reviews – 1991. – Vol. 91. - № 8. – P. 1721-2085.

[2] Цивадзе А.Ю., Варнек А.А., Хуторский В.Е. Координационные соединения металлов с краун-лигандами: Монография. – М.: Наука, 1991. – 397 с.

[3] Хаппель Дж., Бреннер Г. Гидродинамика при малых числах Рейнольдса. – М.: Мир, 1976. – 631 с.

[4] Yoshihisa Inoue, George W. Gokel. Cation binding by macrocycles: complexation of cationic species by crown ethers. - CRC Press, 1990. – 761 с.

АВТОРСЬКИЙ ПОКАЖЧИК

Агапій К.В.	98	Гергелижиу О.В.	136
Алдошин А.М.	154	Глазкова Е.Н.	145, 156
Альями Д.А.	120	Гонта Н.А.	68
Анголенко Л.А.	36	Горда А.І.	115
Анищенко А.А.	118	Горічко М.В.	117
Арасланова А.М.	60	Горобец Н.Ю.	104
Арутюнян Л.А.	121	Григорова А.В.	70
Бабкина А.Е.	123	Гринь Г.И.	155
Баніна М.В.	12	Гудима Н.В.	71
Барановський В.С.	115	Дайнеко К.Б.	18
Бедрицкая О.С.	124	Даценко О.	109
Белевцова Т.В.	126	Демидченко О.Н.	105
Беликов К.Н.	70	Дермелева С.И.	145
Белобородов Д.А.	100	Десенко С.М.	104
Берестнева Ю.В.	14	Дмитрук А.Ф.	45
Беспалько Ю.М.	98, 112	Добродуб І.В.	106
Бирюков А.В.	128	Добрянська О.П.	72
Богоявленська О.В.	12	Довженко Д.В.	106
Богуславська О.В.	110	Долгарева А.П.	138
Боджре А.Н.	130	Донец С.С.	140, 152
Бойченко А.П.	64, 79, 93	Дробот А.В.	79
Болдырева О.Ю.	35	Дрозд А.В.	80
Большаков Д.Н.	131	Дубовицкая В.Ю.	142
Бондарев Н.В.	126, 140, 152, 158	Дутка В.С.	41, 164
Бондаренко С.В.	61	Ельцов С.В.	120
Бондаренко Я.А.	63	Ермолаев С.А.	104
Бражко О.А.	106, 110	Ефимов П.В.	123, 169
Булгакова А.В.	64	Єлякіна В.О.	20
Бурбан М.В.	115	Завада О.А.	121
Варчак О.Г.	52	Завгородній М.П.	106, 110
Варченко В.В.	64	Загальская Е.Ю.	22
Василець Г.Ю.	42	Загорська В.В.	41
Ведь М.В.	12, 51	Замігайло Л.Л.	102
Вербицкая Ю.В.	65	Захаров А.Б.	24
Вирченко И.А.	16	Захарова Т.М.	26
Вишник А.Б.	85, 92	Зиолковский Д.В.	39, 56
Вінник А.О.	102	Змеева А.В.	74
Вовчинский И.С.	132	Ивкова Т.И.	65
Водолаженко М.А.	104	Ивлева Т.Н.	147
Водолазкая Н.А.	121	Іваненко О.П.	27
Войтенко Т.А.	38	Іщенко О.В.	26
Вьюнник И.Н.	138	Казанович В.В.	29
Гайдай С.В.	33	Каличак О.Я.	72
Галимбиевская Е.А.	67	Калугин О.Н.	132, 138, 142
Герасимчук Е.В.	134		150, 160

Калугін О.М.	144	Митюк А.П.	107
Каминская Л.В.	31	Михалина Г.М.	84
Камнева Н.Н.	64	Могиленко Л.В.	93
Карташова Т.В.	33	Моисеев А.А.	152
Кибкало Б.В.	105	Мороз В.В.	165
Киндер Т.Д.	35	Москаленко С.М.	105
Клодзинська О.В.	41	Неділько С.А.	38
Ключник Є.І.	144	Николаевский А.Н.	147
Ключник Л.О.	75	Николайчук А.Г.	138
Коваленко Д.С.	61	Огурцов А.Н.	82
Коваленко М.С.	60	Омельчук А.О.	27, 47, 54
Ковальський Я.П.	164	Орленко О.С.	154
Козуб П.А.	155	Орлов В.Д.	100, 111
Колесник Я.В.	160	Панталер Р.П.	63
Колодич С.Є.	107	Пантелеймонов А.В.	76
Колосов М.А.	100, 111	Панчева А.М.	155
Компаніченко Н.М.	27	Панченко В.Г.	138, 144
Конєв О.	109	Панчина В.Л.	43
Корнет М.М.	106, 110	Папонов Б.В.	105
Короткая Е.А.	145	Перлова Н.А.	43
Коротюк Л.В.	147	Першин А.С.	156
Косьянов Д.Ю.	158	Петрушина Г.О.	85
Кравченко А.А.	149	Петрушка Б.М.	115
Кравченко А.В.	29, 31, 42	Плетенец А.В.	118
Красноперова А.П.	16, 145	Плехова Е.Л.	45
	156, 167	Поврозин Е.А.	65
Краснянчин Я.Н.	76	Пономарєв А.И.	158
Кулык О.Г.	111	Поступная Е.А.	160
Кущенко М.А.	36	Пузырева И.В.	134
Лазарева Е.В.	77	Пшеничний Р.М.	47
Ле Конг Х.	79	Радио С.В.	22
Лебедь А.В.	128	Радіо С.В.	20
Левицька К.Є.	38	Ракша Г.В.	162
Леонова Н.А.	80	Ракша Е.В.	14, 136
Лесняк В.В.	35	Ридчук М.В.	86
Лісачук Г.В.	49	Рожанчук Т.С.	88
Логинова Л.П.	79	Розанцев Г.М.	20, 22
Лозовская Ю.А.	39	Рокун А.Н.	74, 77
Луганська О.В.	61	Романова О.О.	49
Мареха Б.А.	150	Рошаль А.Д.	165
Марков В.В.	79, 93	Рубцов В.И.	131
Масалитина Н.Ю.	82	Рудковська Л.М.	27
Маудза Л.М.	41	Руднев В.А.	90
Мацюк Н.В.	164	Рябовол Я.І.	102
Медведєв В.В.	42	Савченко В.О.	51

Савчук Р.М.	54	Щукіна Л.П.	49
Самсонова І.І.	164	Юрченко О.И.	65, 70
Саркісян С.Ю.	112	Юхно Г.Д.	167
Сахненко М.Д.	12	Ярошок Т.П.	12
Свинаренко Т.Е.	92	Яцимирский В.К.	35
Семченко Г.Д.	36	Яцимирський А.В.	26
Сердюк В.А.	113		
Сердюк И.Э.	165		
Сидоренко А.Ю.	93		
Силенко П.М.	26		
Симчак Р.В.	115		
Смирнова О.Ю.	52		
Старова В.С.	94, 96		
Стародуб В.А.	42, 60		
Сытник О.Ю.	16		
Тананайко О.Ю.	88		
Токарев В.С.	113		
Трифонов В.Д.	167		
Туровский Н.А.	14, 136		
Туровський М.А.	162		
Урись М.Б.	84		
Файдюк Н.В.	54		
Федін І.О.	117		
Федоренко О.Ю.	18		
Харенко О.П.	56		
Хижан Е.И	147		
Холодова В.Ю.	169		
Христич И.А	45		
Циганович О.А.	95		
Цовма В.В.	49		
Цыганок Л.П.	85		
Чабан В.В.	132		
Чалый А.Г.	165		
Черановский В.О.	130		
Черная Т.А.	124		
Черножук Т.В.	142		
Чиркіна М.А.	18		
Чмиленко Т.С.	67, 75		
Чмиленко Ф.О.	67, 75		
Швед О.М.	98, 112		
Шевчук О.М.	113		
Шкода І.М.	95		
Штамбург В.В.	118		
Штефан В.В.	52		
Щербина М.Г.	96		

ЗМІСТ

Програма конференції.....	3
Неорганічна хімія	11
Аналітична хімія.....	59
Органічна хімія.....	97
Фізична хімія	119
Авторський покажчик	171

НАУКОВЕ ВИДАННЯ

Всеукраїнська конференція
студентів та аспірантів
"Хімічні Каразінські читання – 2009"
(ХКЧ'09)

Тези доповідей

21–22 квітня 2009 року

Відповідальний за випуск *О.М. Корсун*

Комп'ютерна верстка *Я.В. Колесник*