

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

Друга Всеукраїнська наукова  
конференція студентів та аспірантів  
"Хімічні Каразінські читання – 2010"  
(ХКЧ'10)

Тези доповідей

19–22 квітня 2010 року

Харків  
2010

УДК 54(063)  
ББК 24я431  
Д 76

Друга Всеукраїнська наукова конференція студентів та аспірантів "Хімічні Каразінські читання – 2010" (ХКЧ'10), 19–22 квітня 2010 року: тези доповідей.– Х.: "Оперативна поліграфія", 2010.– 268 с.

ISBN 978-966-96896-8-9

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, аспірант
Леонова Н. О.	голова СНТ факультету, аспірант
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

© Харківський національний університет імені В. Н. Каразіна

ISBN 978-966-96896-8-9

# **ПРОГРАМА КОНФЕРЕНЦІЇ**

19 квітня

Реєстрація та поселення учасників: 8<sup>00</sup>–18<sup>00</sup>

20 квітня

Реєстрація та поселення учасників: 8<sup>00</sup>–13<sup>00</sup>Урочисте відкриття конференції: 13<sup>30</sup>–14<sup>00</sup>Робота в секціях: 14<sup>00</sup>–19<sup>00</sup>**Неорганічна хімія**

<u>Биглов Д. А., Питак Я. Н.</u> Оптимизация составов шихт шамотных огнеупоров с использованием симплекс-решётчатого метода планирования эксперимент.....	16
<u>Богданов О. О., Цовма В. В., Лісачук Г. В., Трусова Ю. Д., Білостоцька Л. О., Пітак О. Я.</u> Склокристалічні покриття по кераміці на базі безлужних систем оксидів, модифікованих оксидами SnO <sub>2</sub> та PbO.....	18
<u>Глобин А. Ю., Питак О. Я., Лісачук Г. В., Питак Я. Н., Питак И. В.</u> Об использовании отходов производства никельсодержащих катализаторов для получения цветных покрытий .....	20
<u>Горобець М. И., Калугин О. Н., Кириллов С. А.</u> Сольватация ионов в системе литий-диметилсульфон по данным КР-спектроскопии.....	21
<u>Давыскиба В. В., Кобець Н. Ю., Семченко Г. Д.</u> Импортзамещающие корундовые неформованные огнеупоры .....	23
<u>Демченко О. А., Белкин Д. И.</u> Кинетика и механизм реакции диспропорционирования формальдегида в щелочной водной среде на медном катализаторе .....	24
<u>Дорошенко Я. А., Распертова І. В.</u> 3,3'-дізоксазолідини – новий клас конформаційно гнучких хелатуючих лігандів .....	26
<u>Енин С. К., Бражник Д. А.</u> Технологические аспекты производства периклазохромитовых безобжиговых огнеупоров.....	27
<u>Каминская Л. В.</u> Молекулярные проводники с 8-гидрокси- кобальт-бис(дикарболлид) анионами.....	29
<u>Киричок А. А., Тербиленко К. В., Баумер В. Н., Слободяник Н. С.</u> Синтез и свойства двойных пирофосфатов серебра и трёхвалентных металлов AgM <sup>3+</sup> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> (M <sup>3+</sup> - Cr <sup>3+</sup> , Fe <sup>3+</sup> , Sc <sup>3+</sup> , In <sup>3+</sup> , V <sup>3+</sup> ).....	30
<u>Козьма А. А., Барчій І. Є., Переш Є. Ю., Цигика В. В.</u> Взаємодія компонентів та властивості евтектичних сплавів у системах SnSe <sub>2</sub> -Sb <sub>2</sub> Se <sub>3</sub> (Bi <sub>2</sub> Se <sub>3</sub> ).....	31

**Аналітична хімія**

<u>Баканович Ю. В., Левчук І. В., Забава Л. К.</u> Хроматографічне визначення ароматичних сполук.....	54
<u>Бараболя Т. Ф., Левчук І. В., Шевченко Н. О., Забава Л. К.</u> Визначення металаксилу як діючої речовини фунгіцидів у рослинній сировині.....	56

<i>Бойко М. Я., Стоколоса Л. Я.</i> Використання деяких азобарвників для спектрофотометричного визначення сульфаніламідів.....	58
<i>Бурлака Ю. В.</i> Застосування сульфофталеїнових барвників у кількісному визначенні деяких протигрибкових препаратів .....	59
<i>Вивюрська О. А.</i> Концентрування слідових кількостей Ть(III) на Na-формі закарпатського клиноптилоліту .....	61
<i>Галимбиевская Е. А., Чмиленко Т. С., Чмиленко Ф. А.</i> Конформационные состояния катионных полиэлектролитов в присутствии органических реагентов.....	62
<i>Діденко А. Г., Краснянчин Я. М., Пантелеймонов А. В.</i> Модифіковані нейронні мережі як засіб класифікації багатопараметричних об'єктів .....	64
<i>Ермолаева М. С.</i> Сорбционные материалы на основе диоксида титана .....	66
<i>Змеева А. В., Рокурн А. Н.</i> Экспрессное определение ферроцена и п-метиланилина в бензине .....	67
<i>Каліненко О. С., Дрозд А. В.</i> Послідовне спектрофотометричне визначення іонів $Zn^{2+}$ , $Cd^{2+}$ і $Mn^{2+}$ з 1-(2-піридилазо)-2-нафтолом з використанням методу рангової анігіляції .....	68
<i>Камнева Н. Н., Варченко В. В., Куак Нгуен Кхань Нгуен, Галат М. Н., Куликов А. Ю., Бойченко А. П., Логинова Л. П.</i> Влияние органических модификаторов на характеристики мицеллообразования катионного и анионного ПАВ .....	69
<i>Квашина О. Л., Юрченко О. І., Брильова К. Ю., Шевцов М. І.</i> Визначення платинових металів в автомобільних каталізаторах методом атомно-емісійної спектроскопії з індуктивно- зв'язаною плазмою .....	71
<i>Ключник Л. О., Чмиленко Т. С., Чмиленко Ф. О.</i> Використання асоціатів саліцилфлуорону з полігексаметиленгуанідином в хімічних тест-методах аналізу .....	72
<i>Краснянчин Я. Н., Пантелеймонов А. В.</i> Применение искусственных нейронных сетей к решению задач идентификации продуктов питания .....	73
<i>Кулик Р. С., Беликов К. Н., Гребенюк Н. Н., Егорова Н. Л.</i> Люминесцентные свойства стекол состава $Li_2O-B_2O_3-CaF_2-P_2O_5$ с добавками редкоземельных элементов.....	74
<i>Левчакова Ю. В., Худякова С. М., Чмиленко Ф. О.</i> Спектрофотометричне визначення рутенію(IV), паладію(II) та платини(IV) у потрійних системах.....	75
<i>Левченко Н. Л., Вашкевич О. Ю.</i> Аналіз танінів при встановленні віку витримки коньяків.....	76

### Органічна хімія

<i>Al-Asri Jamil M., Levashov D. V., Arzumanov P. S., Shemchuk L. A.</i> Synthesis of new 3,4-dihydroquinazolin-4-ones based on anthranilic acid derivatives and glycine .....	104
<i>Балабон О. О., Герус І. І., Кондратов І. С.</i> Трифторацетилвмісні метилендіоксалани – синтез та хімічні властивості.....	106

<i>Безуглий М. Ю., Куцевол Н. В.</i> Синтез та властивості гідролізованих кополімерів декстран-поліакриламід.....	108
<i>Белобородов Д. А., Кулык О. Г., Колосов М. А., Орлов В. Д.</i> Синтез и спектральные свойства 3-цианодигидропиразоло[1,5-а]пиримидинов .....	109
<i>Авдеенко А. П., Коновалова С. А., Васильева В. М.</i> Синтез и бромирование N-бензилиденацетилоксимино- 2,5-циклогексадиен-1-онов.....	110
<i>Вінник А. О., Пантилеева Ю. В., Замігайло Л. Л., Колос Н. М.</i> Синтез нових похідних 1,3-індантіону .....	112
<i>Водолаженко М. А., Горобец Н. Ю., Десенко С. М.</i> Получение N1-замещенных 2,5-диоксо-1,2,5,6,7,8-гексагидрохинолин-3-карбонитрилов в воде .....	114
<i>Геращенко І. В., Кравченко А. В., Барчина О. І.</i> Синтез та протівірусна, антиоксидантна активність прохідних 1,3,5-триазинів.....	115
<i>Грекова А. В., Нечепоренко О. А.</i> Влияние N,N-диэтилдитиокарбамата меди(II) на активность инициаторов различной природы при полимеризации виниловых мономеров .....	117
<i>Єфіменко С. М., Диченко Т. В., Миронович Л. М.</i> Похідні 1,2,4-триазинів. синтез та реакційна здатність .....	118
<i>Ічетовкіна К. В., Панасенко І. А., Догадайло А. В., Папонов Б. В.</i> (Z)-4-(2-оксоіндолін-3-іліден)-2-фенілоксазол-5(4H)-он. синтез та реакції за підтримкою ультразвукового опромінювання .....	119
<i>Казунин М. С., Прийменко А. О., Васильєв Д. А., Прийменко Б. А.</i> синтез в ряду производных 2-(5-(2-(3-метил-2,6-диоксо-2,3,6,7-тетрагидро-1H-пурин-8-ил)этил)-4H-1,2,4-триазол-3-илтио)уксусной кислоты.....	120
<i>Кібкало Б. В., Замігайло Л. Л., Колос Н. М.</i> Дослідження трикомпонентної конденсації арилглюксалів, 3-аміно-4-карбоксамідопіразолів та N,N'-диметилбарбітурової кислоти .....	121
<i>Кудря В. И., Пушкарєв П. А., Котляр В. Н., Орлов В. Д.</i> Азиридинхиноксалины бензазольного ряда.....	122
<i>Кулык О. Г., Белобородов Д. А., Колосов М. А., Орлов В. Д.</i> Синтез и спектральные свойства 5-циннамоилпроизводных 3,4-дигидропиримидин-2(1H)-онов .....	123
<i>Лега Д. О., Левашов Д. В., Шемчук Л. А.</i> Вивчення взаємодії з арилмагнійгалогенідами продуктів гетероциклізації бензиламідів N-етоксалилантранілової кислоти.....	124
<i>Авдеенко А. П., Коновалова С. А., Леденёва О. П., Паламарчук Г. В., Шишкин О. В.</i> Некоторые особенности бромирования N-ацетил(ароил)-1,4-бензохинонмоноиминов .....	125
<i>Мілютіна М. Б., Колос Н. М.</i> Синтез 1,4-дигідро-2H-піридо[2,3-b]піразин-онів та дослідження їх перегрупування .....	127
<i>Митленко А. Г., Шарапа Д. И., Гайдай А. В., Левановский И. А., Шубина Т. Е.</i> Получение 1-хлор C <sub>5</sub> -трисгомокубана.....	129
<i>Авдеенко А. П., Коновалова С. А., Шеляженко С. В., Михайличенко О. Н.</i> Реакции N-трифторметилсульфонил-1,4-бензохинонмоноиминов с арилсульфинатами натрия и азидом натрия .....	131

**Фізична хімія**

<i>Агеенко В. Н., Калугин О. Н.</i> Влияние размера и природы катиона на ионную ассоциацию в растворах перхлоратов двухзарядных металлов в ацетонитриле .....	160
<i>Бабкина А. Е., Ефимов П. В.</i> Статистический анализ и моделирование конформационной динамики пептидов .....	161
<i>Барабан А. Ю., Иванов В. В., Холин Ю. В., Войтко Т. М.</i> Выбор оптимального базиса для <i>ab initio</i> расчетов энергии гидратации приповерхностного слоя силикагелей .....	162
<i>Безкровный А. С., Бабаевская Н. В.</i> Создание пленочных композитов на основе сферических частиц $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ .....	164
<i>Белевцова Т. В., Бондарев Н. В.</i> Электрохимическая модель образования двойного электрического слоя в растворах ионогенных ПАВ по адсорбционно-нейтрализирующему механизму .....	166
<i>Бишкіна Т. А., Беспалько Ю. М., Швед О. М., Зати́рка О. М.</i> Вплив температури на швидкість каталітичного ацидолізу епіхлоргідрину монокарбонними аліфатичними кислотами.....	168
<i>Біленко І. А., Задерко А. М., Гріщенко Л. М.</i> Каталітична активність амінованого активованого вугілля в реакції розкладу пероксиду водню .....	169
<i>Білокопита Г. М., Волощук А. Г., Кобаса І. М.</i> Синтез та дослідження адсорбційних властивостей гідроксилапатитів лужноземельних металів .....	171
<i>Большаков Д. Н., Рубцов В. И.</i> Электропроводность водных растворов фталатных систем.....	173
<i>Бондаренко Е. Ю., Гуртовой Д. В., Михальчук В. М.</i> Высокотемпературное окисление эпоксидно-полисилоксановых композитов аминного отверждения .....	175
<i>Броварець О. О., Говорун Д. М.</i> Елементарний фізико-хімічний механізм контролю таутомерного статусу основ ДНК білками.....	176
<i>Броварець О. О., Говорун Д. М.</i> Тривалий час життя мутагенних таутомерів основ ДНК як фізико-хімічна передумова виникнення спонтанних точкових мутацій.....	178
<i>Булгакова А. В., Бондарев Н. В.</i> Оценка межоионных взаимодействий в водных растворах электролитов на основе среднеионных коэффициентов активности .....	180
<i>Бутова В. В., Козуб П. А.</i> Изучение зависимости скорости осаждения абразивных суспензий от классов поверхностно-активных веществ.....	182
<i>Варченко В. В., Бондарев Н. В.</i> Водно-этанольные растворители как модели стандартного состояния ионов и молекул карбоновых кислот в мицеллярных растворах ионогенных ПАВ.....	184
<i>Василец Г. Ю.</i> Анион-радикальные соли 7,7',8,8'-тетрацианохинодимерана с катионами на основе амминных комплексов кобальта (II).....	185
<i>Галапач У. Р., Дійчук В. В., Волощук А. Г.</i> Термодинамічний аналіз і потенціометричне дослідження окисно-відновних процесів у системі $\text{Hg}_3\text{In}_2\text{Te}_6$ -електроліт .....	186

<i>Глушкова М. А., Савченко В. О., Банина М. В., Сахненко Н. Д., Ведь М. В., Богоявленская Е. В.</i> Кобальтсодержащие функциональные многокомпонентные покрытия .....	188
<i>Гринда Ю. М., Лиходід А. С., Яцишин М. М.</i> Термічна деструкція поліаніліну .....	189
<i>Гринько Л. Є., Малиш А. В., Безнос В. В., Бураков Н. І., Каніболоцька Л. В., Шендрик О. М.</i> Антиоксидантні властивості дигідроксифенілзаміщених тіазолів .....	191
<i>Давиденко Н. В., Гладий М.</i> Зелений синтез частинок срібла, стабілізованих D-глюкозою .....	193
<i>Давідовіч І. С., Антонюк Н. Г.</i> Вилучення важких металів з водних розчинів бурими і зеленими водоростями чорного моря .....	195
<i>Ворошилова Ю. В., Дахова Е. А., Калугин О. Н.</i> Электропроводность и ассоциация ионных жидкостей в ацетонитриле .....	196
<i>Дерека Б. А., Свечкарёв Д. А., Дорошенко А. О.</i> Спектральные свойства и механизмы образования комплексов гетероциклических производных 3-гидроксихромо́на с ионами $Hg^{2+}$ .....	197
<i>Донец С. С., Бондарев Н. В.</i> Влияние различных факторов на жидкостную экстракцию катионов металлов краун-эфирами .....	199
<i>Захаров А. Б.</i> Простой орбитальный базис для расчета поляризуемостей в рамках теории связанных кластеров .....	201
<i>Лесняк В. В., Яцимирский В. К., Киндер Т. Д., Болдырева О. Ю.</i> Состояние приповерхностного слоя и каталитическая активность систем Pt(Pd)/V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> в реакции окисления СО .....	202
<i>Клодзинська О. В., Загорська В. В., Дутка В. С.</i> Вплив розчинника на швидкість каталітичного розкладу аліфатичних пероксикислот .....	204
<i>Клыпа К. И., Книга О. П., Хижан Е. И., Тихонова Г. А.</i> Некоторые аспекты ингибирования окисления биодизельного топлива .....	205
<i>Опейда И. А., Куц О. В., Компанец М. А.</i> Влияние N-гидроксифталимида и его производных на полимеризацию акриловых мономеров .....	207
<i>Корень Я. М., Перевізник О. Б., Сайко О. І.</i> Сенсорні властивості аргентованого поліаніліну .....	208



21 квітня

Робота в секціях: 13<sup>30</sup>–18<sup>00</sup>**Неорганічна хімія**

<i>Косенко И. Д., Лобанова И. А., Сиваев И. Б., Брегадзе В. И.</i> Синтез гидроксигалогенпроизводных бис(1,2-дикарболлид) кобальта [8-ОН-8'-Х-3,3'-Co(C <sub>2</sub> V <sub>9</sub> H <sub>10</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>-</sup> .....	33
<i>Лищина М. А., Софронов Д. С.</i> Формирование частиц CdS из щелочных и кислых растворов .....	35
<i>Максимов П. О., Розанцев Г. М., Саросіка І. О.</i> Вивчення рівноваг у водних розчинах ізополіаніонів ніобію .....	37
<i>Медведєв В. В., Кравченко А. В., Стародуб В. А.</i> Синтез та дослідження аніон-радикальних солей (АРС) на основі похідних піридина та піразина з TCNQ .....	39
<i>Михеенко Л. А., Рыщенко М. И., Щукина Л. П., Миколаенко С. М.</i> Изучение фазовых соотношений в системе ZnO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> , перспективной для получения термостойких стеклокристаллических фильтров .....	40
<i>Павлюк М. В., Маханькова В. Г.</i> Прямий синтез різнометалічних комплексів Cu/V з етилендіаміном – прекурсорів для створення каталізаторів процесів окиснення .....	42
<i>Панасенко М. А., Семченко Г. Д., Анголенко Л. А., Савина С. А., Дуникова Е. А.</i> Термодинамический анализ реакций в системах Mg – Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – C и Mg – Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – CO – CO <sub>2</sub> .....	44
<i>Трофимчук О. С., Павлова С. В., Бойко О. М.</i> Особливості темплатного синтезу комплексів міді(II) та нікелю(II) із оксалогідразидгідроксамовою кислотою.....	46
<i>Холоменюк Е. А., Штефан В. В.</i> Исследование электрохимического поведения оксидированого гафния .....	48
<i>Чиркіна М. А.</i> Реалізація принципів фізико-хімічного аналізу при розробці складів низькотемпературного фарфору .....	49
<i>Шестака А. А.</i> Хемосорбция оксида серы (IV) водными растворами этаноламинов.....	51

**Аналітична хімія**

<i>Леонова Н. А., Дрозд А. В.</i> Определение ванадия (V) с 1-(2-пиридилазо)-2-нафтолом в объектах растительного происхождения .....	77
<i>Моторіна А. С., Тананайко О. Ю.</i> Спектрофотометричне та люмінесцентне визначення тетрацикліну гібридними плівками на основі SiO <sub>2</sub> та поліелектролітів, модифікованими Eu(III) .....	79
<i>Осипов А. В., Бойченко А. П., Дробот А. В.</i> Применение анализа изображений к результатам хроматографического разделения мультикомпонентных смесей .....	81

<u>Петрушина Г. А., Вишникін А. Б., Цыганок Л. П.</u> Спектрофотометрическое определение парацетамола .....	83
<u>Погребняк О. С., Запорожець О. А.</u> Спектрофотометричне визначення хлоратів(І) N,N-дітиланіліном .....	84
<u>Чеботарев А. Н., Рабошвиль Е. В., Ефимова И. С.</u> 4-сульфо-2(4'-сульфо-нафталин-1'-азо)нафтол-1 — новый редокс-реагент для спектрофотометрического определения селена (VI) .....	85
<u>Ренкевич А. Ю., Дробот А. В., Бойченко А. П.</u> Влияние матрицы на определение примеси аминокислоты в лекарственных препаратах на основе аминодифосфоновых кислот .....	87
<u>Руднев В. А.</u> Методы исследования свойств и состава смесевых бензинов.....	89
<u>Сидоренко А. Ю., Марков В. В., Бойченко А. П., Логинова Л. П.</u> Линейные зависимости энергий сольватации в исследовании механизма удерживания в мицеллярной жидкостной хроматографии .....	91
<u>Старова В. С.</u> Міцеллярно-екстракційне концентрування лікарських речовин модифікованими фазами додецилсульфату натрію.....	93
<u>Фролова А. М., Коновалова О. Ю., Бойченко А. П., Логинова Л. П.</u> Создание монолитных сорбентов и их использование для хроматографического разделения .....	95
<u>Цымбалюк К. К.</u> Оптимизация стадии экстракционного извлечения полициклических ароматических углеводов из донных отложений черного моря .....	96
<u>Щербина М. Г.</u> Низькотемпературні фази на основі катіонної поверхнево-активної речовини для цілей концентрування .....	97
<u>Юдіч Р. Р., Вашкевич О. Ю.</u> Экспрес-методика визначення каротиноїдних барвників методом тонкошарової хроматографії.....	98
<u>Юдіч Х. Р., Вашкевич О. Ю.</u> Спектрофотометрична методика визначення вмісту антоціанів, як основних поліфенолів фруктових соків .....	99
<u>Яцків О. С., Пацай І. О.</u> Взаємодія Cr(III) з арсеназо I та арсеназо III За наявності Cr(VI) .....	101

## Органічна хімія

<u>Мишура А. М., Шамота Т. В., Склярова А. С., Нгуен Дик Лан Ань,</u> <u>Родионов В. Н.</u> Новый способ синтеза D <sub>3</sub> -трисгомокубана.....	133
<u>Мишура А. М., Склярова Г. С., Шамота Т. В., Кіяшко В. Д., Бортнік О. О.,</u> <u>Родионов В. М.</u> Синтез пентацикло[5.4.0.0 <sup>2,5</sup> .0 <sup>3,11</sup> .0 <sup>4,8</sup> ]ундекан-6-аміну .....	134
<u>Мурашев Б. В., Бурмистров К. С., Торопин Н. В.</u> Необычная реакция некоторых N-замещенных хинониминов с пиперидином .....	135
<u>Оненко К. А., Кухарук Я. П., Білов В. В., Герасименко В. О.</u> Особливості парофазного гідроамінування октанолу на мідьвмісних каталізаторах .....	137
<u>Онопченко А. В.</u> Зависимость процессов всасывания от вида моносахаридов, их влияние на концентрацию глюкозы в крови .....	138
<u>Павлов В. О., Гайдай О. В., Левандовський І. А., Шубіна Т. Є.</u> Одержання каркасних діамінів на основі трисгомокубанів .....	140

<i>Анищенко А. А., Штамбург В. В., Плетенец А. В., Успенский Б. В.</i> Новый способ получения индолов .....	141
<i>Прийменко А. О., Васильев Д. А., Прийменко Б. А., Просяник А. В.</i> Синтез в ряду 8-тиозамещенных 3,7-дигидро-1Н-пурин-2,6-диона .....	143
<i>Прийменко А. О., Казунин М. С., Прийменко Б. А., Просяник А. В.</i> О синтезе производных тиазоло[2,3-f]-пурин-2,4(1Н,3Н)диона.....	144
<i>Ренькас Ю. В.</i> Синтез та противірусна активність похідних 1,3,5-триазину ...	145
<i>Савка Р. Д., Походило Н. Т.</i> Синтез і циклопрієднання 5-(азидометил)-3-феніл-1,2,4-оксадіазолу до термінальних алкінів.....	146
<i>Сирый Д. Ю., Савченко Т. И.</i> Синтез 1-арил- и 1-гетарил-циннолин-4-онов ...	148
<i>Тимофеев М. П., Силин А. В., Никитченко В. М., Коваленко С. Н.</i> Синтез и свойства гетероциклических ансамблей производных пиридина.....	149
<i>Харченко С. Г., Драпайло А. Б., Шишкіна С. В., Шишкін О. В., Кальченко В. І.</i> Фосфорильовані тіакалікс[4]арени.....	151
<i>Чечіна Н. В., Замігайло Л. Л., Колос Н. М.</i> Однореакторний синтез п'ятичленних азотовмісних гетероциклів за участю 1,3-диметил-барбітурової кислоти, арилглюксалів та монометилтіосечовини .....	152
<i>Шарапа Д. И., Левандовский И. А., Гайдай А. В., Шубина Т. Е.</i> Хлорсульфатирование производных C <sub>3</sub> -трисгомокубана – метод получения новых веществ ряда D <sub>3</sub> -трисгомокубана .....	154
<i>Шийка О. Я., Походило Н. Т.</i> Нові шляхи використання амініотіофенів гевальда в синтезі тієнопіримідинів .....	156
<i>Штамбург В. В., Цыганков А. В., Герасименко М. В.</i> Строение перхлоратов N-(1-пиридиний)-N-метокси-N-трет.алкиламинов .....	157
<i>Штамбург В. В., Анищенко А. А., Герасименко М. В.</i> Синтез 3-алкокси-4,5-дигидрокси-1,5-диарилимидазолидин-2-онов и 3-алкокси-1,5-диарилгидантоинов .....	158

## Фізична хімія

<i>Котел Л. Ю.</i> Адсорбционные свойства модифицированных многослойных углеродных нанотрубок по отношению к молекулам ароматического ряда ....	210
<i>Крупак А. І.</i> Композити на основі мультишарових вуглецевих нанотрубок і поліаніліну .....	212
<i>Кукліна Ю. І., Ніколаєнко Т. Ю., Говорун Д. М.</i> Скільки ДНК-подібних конформерів має молекула 2'-дезоксцитидилової кислоти?.....	214
<i>Лахтаренко Н. В., Вахитова Л. Н., Таран Н. А., Попов А. Ф.</i> Окисление метилфенилсульфида пероксгидрокарбонат-анионом.....	216
<i>Мареха Б. А., Калугин О. Н.</i> Межионная ассоциация и структура ионной подсистемы в концентрированных растворах Bu <sub>4</sub> NBr и Bu <sub>4</sub> NBF <sub>4</sub> в ацетонитриле: МД моделирование.....	218
<i>Мокшина Е. Г.</i> Использование QSPR-анализа для прогнозирования эффективности действия флотационных собирателей соединений урана (VI).....	219

<i>Морозова А. Д., Ефимов П. В.</i> Расчет параметров вязкости бинарных растворителей.....	221
<i>Мясоєдов О. Ю., Деркач Д. О., Следзевська А. Б., Христенко І. В.</i> Кислотно-основні властивості аміноксерогелів.....	222
<i>Папаяніна О. С., Савоськін М. В., Вдовиченко О. М., Родигін М. Ю., Абакумов О. О.</i> Фізико-хімічні перетворення графіту в синтезі Броді.....	224
<i>Папаяніна О. С., Савоськін М. В., Вдовиченко О. М., Родигін М. Ю., Абакумов О. О.</i> Динаміка функціоналізації графіту в синтезі оксиду графіту за методом Броді.....	226
<i>Папаяніна Е. С., Новикова Е. В., Бычков М. Л., Левандовский И. А., Гайдай А. В.</i> Исследование структуры полициклического углеводорода C <sub>11</sub> H <sub>14</sub> методами 1D и 2D ЯМР- спектроскопии.....	228
<i>Переверзева Т. Г., Герцик О. М., Трубич М. Г., Беднарська Л. М.</i> Модифікація поверхні алюмінієвих аморфних сплавів, як спосіб регулювання їх фізико-хімічних властивостей .....	229
<i>Пилипенко О. І., Поспелов О. П., Александров Ю. Л., Камарчук Г. В.</i> Отримання срібних точково-контактних наноструктур методом електрохімічної комутації в автоколивальному режимі.....	231
<i>Плехов А. Л., Куц О. В., Компанец М. А., Опейда І. А.</i> Комплексообразование в системе N-гидроксифталимид - ацетат кобальта (II) в уксусной кислоте .....	233
<i>Плехова Е. Л., Лесишина Ю. О., Дмитрук А. Ф.</i> Электрические и кислотные основные характеристики пористых углеродных материалов из растительного сырья .....	235
<i>Пономарёв А. И., Бондарев Н. В.</i> Модели сольватации реагентов в термодинамике химических равновесий .....	237
<i>Ротар Д. М., Волощук А. Г.</i> Вплив термічної обробки на адсорбційні властивості кальцій гідроксилапатиту.....	239
<i>Самсонова І. І., Мацюк Н. В., Дутка В. С.</i> Вплив реакційного середовища на швидкість реакцій електрофільного окиснення .....	240
<i>Лесняк В. В., Яцимирский В. К., Сафонова В. В., Болдырева О. Ю.</i> Каталитическое окисление водорода и монооксида углерода на фосфатах переходных металлов (ФПМ) и системах Pt(Pd)/ФПМ .....	241
<i>Сема О. В., Волощук А. Г., Кобаса І. М.</i> Вплив рН та способи модифікування поверхні CdSb на його електродний потенціал у розчинах контактного виділення купруму .....	243
<i>Смирнова О. Ю., Штефан В. В.</i> Каталитическая активность МДО покрытий допированных РРЭ .....	245
<i>Стасюк Н. Є., Гайда Г. З., Серкіз Р. Я., Ковальчук Є. П., Гончар М. В.</i> Імобілізація рекомбінантної аргінази І людини на мікро- та наноносіях .....	246
<i>Сагайдак Е. В., Степаненко О. А., Солдаткина Л. М.</i> Сорбция анионных красителей из водных растворов волокнистым ионитом ФИБАН А-6.....	248
<i>Ткач В. В., Слипнюк О. Т., Нечипорук В. В.</i> Исследование поведения систем с потенциостатической электрополимеризацией пятичленных гетероциклических соединений .....	250

---

<i>Трифонов В. Д., Красноперова А. П., Юхно Г. Д.</i> Влияние числа окси-этильных групп в полиэтиленгликолях на растворимость тартрата натрия.....	251
<i>Федорчак Т. О., Безугла Т. М.</i> Вплив старіння на діелектричні властивості композицій полікарбонат- поліізобутилен .....	253
<i>Хмаренко Д. О., Христенко І. В., Барабан А. Ю.</i> Добування аміноксерогелів золь-гель методом .....	254
<i>Чейпеш Т. А., Водолазкая Н. А.</i> Протолитические равновесия 6-амино-флуоресцеина в воде и в смеси вода-этанол с массовой долей спирта 50%.....	256
<i>Штонда Г. В., Тюріна Т. Г., Зайцева В. В.</i> Вивчення реакційної суміші в процесі кополімеризації N вінілпіролідону та малеїнового ангідриду в блоці без ініціатору .....	258
<i>Шутенко О. С., Дмитренко В. В., Безугла Т. М.</i> Старіння полімерних плівок на основі полікарбонату .....	259

Урочисте закриття конференції: 18<sup>30</sup>–19<sup>00</sup>



# НЕОРГАНІЧНА ХІМІЯ

## ОПТИМИЗАЦИЯ СОСТАВОВ ШИХТ ШАМОТНЫХ ОГНЕУПОРОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СИМПЛЕКС-РЕШЁТЧАТОГО МЕТОДА ПЛАНИРОВАНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТА

*Биглов Д. А., Путаев Я. Н.*

Национальный технический университет  
«Харьковский политехнический институт»  
*pyarn1@rambler.ru*

Процесс производства шамотных огнеупоров предусматривает необходимость регулярного проведения аналитических научных исследований, позволяющих минимизировать производственные затраты, на фоне повышения качества выпускаемой огнеупорной продукции. Процесс экспериментальной работы необходимо максимально упростить и ускорить. Внедрение методов математического моделирования эксперимента, является актуальным и эффективным инструментом упрощения экспериментальной работы.

Планирование эксперимента - мощный инструмент экспериментально-статистического исследования и оптимизации сложных систем. Исключая слепой поиск, он значительно сокращает число опытов, следовательно затраты и сроки проведения эксперимента, даёт возможность получить количественные оценки влияния факторов, математические модели.

Как показывает опыт, применение методов планирования эксперимента по сравнению с традиционными методами, позволяет повысить эффективность научных исследований в 2–10 раз.

В качестве примера подобных расчётов в данном докладе рассмотрен расчёт оптимального состава шамотного огнеупора с точки зрения открытой пористости.

Расчёт производился с помощью симплекс-решётчатого метода планирования эксперимента с анализом зависимости “состав - свойство”.

Исследовалась открытая пористость образцов с различным соотношением компонентов - глины шамота и каолина.

После математического анализа результатов исследований было получено уравнение регрессии.

Далее с помощью программного расчёта на ПК была определена характеристика поверхности треугольника с шагом 0.05 (5%). Следующим шагом стало построение симплекса для модели третьего порядка и последующий его анализ.

Анализ зависимостей показал, что важнейшим фактором, влияющим на величину открытой пористости образца, является процентное содержание глины в шихте. Это соответствует величине коэффициентов уравнения регрессии. В ходе анализа экспериментальных данных была установлена зависимость величины открытой пористости от содержания глины, а также определена область оптимальных значений соотношения компонентов шихты.



Дальнейшая оптимизация состава требует проведения аналогичной процедуры для остальных требуемых свойств (огнеупорность, коэффициент водопоглощения, кажущаяся плотность, усадка при обжиге, предел прочности при сжатии.) и дальнейшего комплексного анализа, с целью нахождения требуемого состава, удовлетворяющего совокупности необходимых свойств.

Таким образом, в итоге применения метода оптимизации составов при помощи симплекс - решётчатого метода планирования эксперимента, было получено адекватное уравнение регрессии в виде модели третьего порядка, установившей функциональную зависимость “состав – свойство”. При помощи этого была определена область оптимальных значений содержания глины в шихте с целью получения требуемой (минимальной) величины открытой пористости.

## СКЛОКРИСТАЛІЧНІ ПОКРИТТЯ ПО КЕРАМІЦІ НА БАЗІ БЕЗЛУЖНИХ СИСТЕМ ОКСИДІВ, МОДИФІКОВАНИХ ОКСИДАМИ SnO<sub>2</sub> ТА PbO

*Богданов О. О., Цовма В. В., Лісачук Г. В., Трусова Ю. Д.,  
Білостоцька Л. О., Пітак О. Я.*

Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»  
*trusova\_y@ukr.net*

Для отримання матеріалів з підвищеними експлуатаційними властивостями найбільший прикладний інтерес представляють системи оксидів, де головну роль відіграють двовалентні оксиди, присутність яких сприяє інтенсифікації кристалізаційних процесів і розширює спектр кристалічних фаз, що мають цінні властивості, а саме: муліт, анортит, воластоніт, алюмінати кальцію (C<sub>12</sub>A<sub>7</sub>, C<sub>3</sub>A).

За основу досліджень була прийнята система CaO–SiO<sub>2</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–R<sub>x</sub>O<sub>y</sub>, (R<sub>x</sub>O<sub>y</sub> – оксиди-модифікатори з числа SnO<sub>2</sub>, PbO), в якій за участю модифікуючих оксидів *sp*-елементів була вивчена можливість отримання склокристалічних покриттів з високими фізико-механічними властивостями.

В останній час спостерігається підвищений інтерес до діоксиду олова та оксиду свинцю як до компонентів стекел та склокристалічних покриттів різного призначення. Цей факт, насамперед, зумовлений електронною будовою елементів IV групи, що характеризується наявністю валентних електронів на оболонках  $s^2p^2$  і виявляється у здатності атомних груп типу [SnO<sub>4</sub>] та [PbO<sub>4</sub>] входити у кремнекисневий каркас безлужного скла або зміцнюючи його, або навпаки деформує сітку. Завдяки використанню оксидів цих елементів склокристалічні композиції набувають низки унікальних властивостей: зменшується коефіцієнт розширення скла при заміні SiO<sub>2</sub> на SnO<sub>2</sub>; підвищується хімістійкість (лугостійкість) стекел; уповільнюється зростання колоїдних часток в розплаві та стимулюється тонка рівномірна кристалізація, що є однією з умов створення матеріалів з високою щільністю та конструкційною міцністю.

Якщо для більшості трикомпонентних систем, що входять до загальної багатокомпонентної системи, існують довідкові дані, то для олововмістних і свинецьовмістних сумішей в доступній літературі по будові систем не знайдені.

Для визначення будови трикомпонентної системи SiO–SnO<sub>2</sub>–CaO проведено її триангуляцію. За відсутності даних в системі щодо наявності в ній взаємодій, проведено побудову розрахунковим методом. Виявлено наступні парні взаємодії: CaO·SiO<sub>2</sub>–SnO<sub>2</sub>, 3CaO·2SiO<sub>2</sub>–SnO<sub>2</sub>, 2CaO·SiO<sub>2</sub>–SnO<sub>2</sub>, 2CaO·SiO<sub>2</sub>–CaO·SnO<sub>2</sub>, 3CaO·SiO<sub>2</sub>–CaO·SnO<sub>2</sub>, 3CaO·SiO<sub>2</sub>–2CaO·SnO<sub>2</sub>, що дають можливість побудувати систему в наступному вигляді ( див. рис.1).

Система CaO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub>–PbO не була раніше досліджена, а тому немає відомостей про будову даної системи і про сполуки, які можуть в ній утворитися. Огляд літературних даних виявив наявність відомостей про дві трикомпонентні системи: PbO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub> і CaO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub>.

З урахуванням усіх знайдених даних про двокомпонентні системи, які складають діаграму стану трикомпонентної оксидної системи  $\text{SiO}_2\text{-PbO-CaO}$ , було проведено її побудову розрахунковим методом (див. рис. 2).

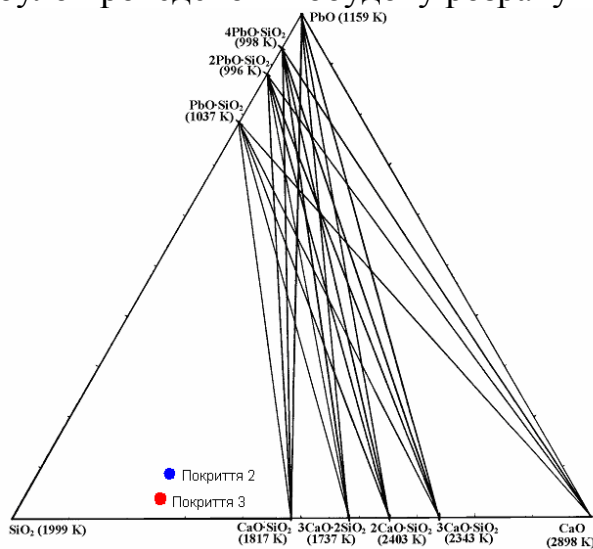


Рис. 1. Діаграма стану системи  $\text{SiO}_2\text{-SnO}_2\text{-CaO}$

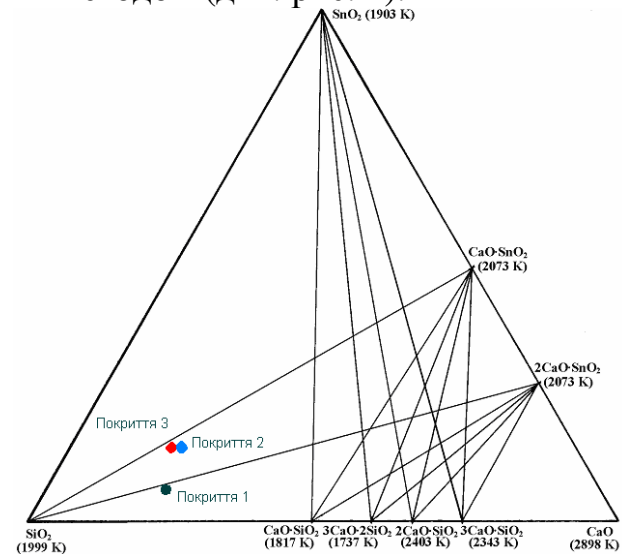


Рис. 2. Діаграма стану системи  $\text{SiO}_2\text{-PbO-CaO}$

На основі розрахованих евтектик обрано експериментальні склади склокомпозицій, що відмічені на діаграмах стану систем та для яких обчислено структурні коефіцієнти та показники властивостей, що надані в табл.1.

Табл.1. Розрахункові показники структури і властивостей склокомпозицій

Шифр складу	$\Phi_B$	$F_{Si}$	$K_{кр}$	В'язкість, $\eta$	$\sigma \cdot 10^3$ н/м	Щільність $\rho$ , г/см <sup>3</sup>	ТКЛР <sub>розр</sub> , $10^{-6}$ град <sup>-1</sup>	Модуль пружності МПа
1	0,193	0,352	2,42	3702,309	291,32	2,708	4,32	81,225
2	–	0,339	12,7	7904,157	335,138	2,923	5,02	88,825
3	0,559	0,354	0,577	2575,01	301,501	2,864	4,60	76,15

Комплексна оцінка розроблених складів склокомпозицій за всіма розрахованими показниками дозволяє заключити, що:

- структурний стан експериментальних складів передбачає наявність ліквацийної структури скла; структурні мотиви склоутворювачів та структурні коефіцієнти в усіх складах свідчать про їх високу схильність до кристалізації;
- найбільш оптимальним слід вважати значення в'язкості та поверхневого натягу при температурі 1000 °С для складу № 3;
- оцінка значень щільності та термічного розширення свідчить про можливість синтезу бездефектного термостійкого склокристалічного покриття;
- значення модулю пружності передбачають підвищену стійкість майбутнього покриття до навантажень на вигин.

Таким чином, розраховані склади склокомпозицій за участю модифікаторів  $\text{SnO}_2$  та  $\text{PbO}$  повинні відповідати поставленим задачам щодо одержання склокристалічного покриття з конструкційними властивостями.

## **ОБ ИСПОЛЬЗОВАНИИ ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВА НИКЕЛЬСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ЦВЕТНЫХ ПОКРЫТИЙ**

*Глобин А. Ю., Питак О. Я., Лисачук Г. В., Питак Я. Н., Питак И. В.*

Национальный Технический Университет  
«Харьковский Политехнический Институт»  
*тел. (057) 707-63-92*

Использование отходов производств является одним из важнейших направлений в улучшении экологической обстановки на Украине. Одной из отраслей народного хозяйства, где возможно использовать техногенное сырье является производство строительных материалов.

Показано, что отходы производства катализаторов Горловского комбината «Стирол» такие, как Гиап-16, который содержит значительное количество оксида никеля (до 25%), представляют интерес при производстве окрашенных и заглашенных покрытий для облицовочных и метлахских плиток. За основу были выбраны ранее разработанные фриты, а в качестве красителя использовали никельсодержащий отход Гиап-16.

Установлено влияние количества добавки отхода на свойства готовых глазурей, обожженных при температуре 900–1000 °С. Показано, что изделия отличаются высокой степенью заглашенности, повышенной термостойкостью и микротвердостью, и имеют серо-зеленую окраску.

Рассчитано оптимальное количество вводимого в шихту отхода, которое составляет 5 – 15%. Установлено, что с увеличением количества вводимого отхода от 5 до 15% изменяется цвет покрытий от светло-салатного до темно-зеленого, дальнейшее увеличение количества вводимого отхода ведет к закристаллизованности глазури и как следствие к ухудшению эстетических и эксплуатационных свойств.

Использование отходов производства катализаторов Горловского комбината «Стирол» позволяет экономить никельсодержащее сырье, путем замены используемых дорогостоящих пигментов на отход Гиап-16, снизить себестоимость, а также улучшить состояние окружающей среды, за счет утилизации отработанных катализаторов.

Разработанные на основе никельсодержащих отходов покрытия по керамике рекомендуются к применению при производстве метлахских и облицовочных плиток, а также при производстве декоративных керамических изделий, на предприятиях керамической отрасли.

## СОЛЬВАТАЦИЯ ИОНОВ В СИСТЕМЕ ЛИТИЙ-ДИМЕТИЛСУЛЬФОН ПО ДАННЫМ КР-СПЕКТРОСКОПИИ

*Горобец М. И.<sup>1,2</sup>, Калугин О. Н.<sup>1</sup>, Кириллов С. А.<sup>2</sup>*

<sup>1</sup> Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина

<sup>2</sup> Межведомственное отделение электрохимической энергетики НАН Украины

*gmi.konst@mail.ru*

Одним из наиболее важных прикладных аспектов использования растворов солей лития в диполярных апротонных растворителях является их применение в качестве электролитов для литий-ионных аккумуляторов. При этом электролит должен обладать высокой проводимостью, а высокие значения проводимости обычно свойственны системам, в которых молекулы растворителя сольватируют ионы лития. Особенно интересны растворы солей лития в сульфонах, вследствие их высокой устойчивости к электродным материалам и высокой скорости электродных процессов [1].

Сольватация ионов лития в растворах перхлората и нитрата лития в диметилсульфоне,  $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_2$ , была изучена с помощью анализа дефазировки колебания  $\nu_5(\text{A}_1)$   $\text{SO}_2$  группы  $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_2$ , проявляющегося в спектре комбинационного рассеяния в виде сильной поляризованной линии. Было установлено, что колебания тех функциональных групп молекулы растворителя, которые вступают в непосредственный контакт с сольватируемыми катионами, достаточно чувствительно реагируют на явление сольватации [2].

Представляло интерес установить, насколько возмущения, обусловленные сольватацией, сказываются на других частях молекулы. В работе были проанализированы КР-спектры индивидуального DMS и растворов  $\text{LiClO}_4$ -DMS и  $\text{LiNO}_3$ -DMS в интервале температур 65-140 °С. В частности, были изучены спектральные линии, отвечающие колебаниям связей S-C и C-H.

Был произведен расчет параметров дефазировки колебаний: частот колебаний  $\nu_i$ , вторых спектральных моментов линий  $M_2$ , времен дефазировки  $\tau_V$  и времен модуляции  $\tau_\omega$ . Пример температурной зависимости всех параметров, полученных в результате обработки данных для колебаний связи S-C молекулы диметилсульфона в растворе  $\text{LiClO}_4$ -DMS, представлен в таблице 1.

Анализ полученных данных свидетельствует о том, что они типичны для жидкостей. Частоты линий с ростом температуры уменьшаются, что принято связывать с увеличением теплового ангармонизма. Времена дефазировки при нагревании уменьшаются, отражая увеличение скорости процесса. Это приводит к обычному для жидкостей возрастанию ширины колебательных линий. Вторые колебательные моменты с ростом температуры растут, как и для подавляющего большинства исследованных до сих пор жидких систем. Если времена модуляции в жидкостях можно отождествить со временами между столкновениями, то, следовательно, они возрастают при нагревании, что объясняется возрастанием длины свободного пробега частицы за счет увеличения объема жидкости. В случае колебаний связи S-C молекулы

диметилсульфону времена модуляції не можуть бути отождествлені з часами між зіткненнями. Вони порівнювані за величиною з часами дефазування і в значительній мірі відтворюють їх температурну залежність. Тому слід вважати, що модуляція частоти даного коливання не визначається зіткненнями молекул диметилсульфону з оточуючими їх частинками, а залежить від якихось інших причин, для в'ясування яких потрібні додаткові дані.

Табл. 1. Параметри дефазування коливань зв'язі S-C молекули диметилсульфону в розчині LiClO<sub>4</sub>-DMS.

<i>t</i>	<i>ν</i>	$\tau_v$	$M_2$	$\tau_\omega$
65	70	1.14	1.68	1.38
80	704	1.10	1.83	1.26
100	703	1.04	2.53	0.71
120	702	0.99	2.87	0.65
140	701	1.05	1.91	1.43
160	700	1.05	2.04	1.21

В роботі виконано детальне порівняння часів дефазування, вторинних моментів і часів модуляції коливань диметилсульфону в індивідуальному DMS і розчинах LiClO<sub>4</sub>-DMS і LiNO<sub>3</sub>-DMS і зроблено висновки про вплив сольватації на коливальну релаксацію DMS.

[1] Kirillov S.A. Novel approaches in spectroscopy of interparticle interactions. Vibrational line profiles and anomalous non-coincidence effects. In: Novel approaches to the structure and dynamics of liquids: experiments, theories and simulations. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 2004. p. 193-227.

[2] Tretyakov D.O., Prisiazhnyi V.D., Gafurov M.M., Rabadanov K.Sh. and Kirillov S.A. Formation of contact ion pairs and solvation of Li<sup>+</sup> ion in sulfones: phase diagrams, conductivity, Raman spectra, and dynamics. J. Chem. Eng. Data, 2010, 55, #4, DOI: 10.1021/jc9009249.

## ИМПОРТЗАМЕЩАЮЩИЕ КОРУНДОВЫЕ НЕФОРМОВАННЫЕ ОГНЕУПОРЫ

*Давыскиба В. В., Кобец Н. Ю., Семченко Г. Д.*

Национальный технический университет  
“Харьковский политехнический институт”

*sgd@kpi.kharkov.ua*

Отличительной чертой развития производства и применения огнеупоров в различных отраслях техники является сокращение общего объема их выпуска за счет повышения качества. Причем, в общем балансе уменьшения выпуска формованных огнеупоров значительно выше, чем неформованных. Практический интерес к неформованным огнеупорам с каждым годом растет, особый интерес представляют огнеупорные бетоны, пластические и набивные массы, которые используются при создании монолитных футеровок и для ремонта тепловых агрегатов. В Украину ввозится большинство качественных неформованных огнеупоров из-за рубежа, и только часть алюмосиликатных мертелей и масс производится на отечественных огнеупорных заводах.

Преимуществом набивных масс, также как и огнеупорных бетонов, является создание футеровок без швов. Набивные массы, как и любой безобжиговый огнеупорный материал, при нагреве до рабочих температур должны иметь минимальную усадку. Для компенсации усадки в массы вводят добавки, которые при нагревании увеличиваются в объеме. В высокоглиноземистые массы с этой целью вводят кианит и андалузит. Большое значение для уменьшения усадки набивных масс при нагреве имеет зерновой состав отошающего материала. Качественные высокоглиноземистые массы на гидратационном вяжущем в качестве наполнителя содержат электроплавленный корунд, не подвергающийся объемным изменениям при термообработке.

Исследования нескольких импортных высокоглиноземистых масс показали, что отошающими наполнителями служат хорошо спеченный алюмосиликатный шамот или электрокорунд. Для уменьшения усадки алюмосиликатных набивных масс добавляют еще андалузитовый отошитель в соотношении 1:1. Высокоглиноземистые массы содержат разное количество SiC (от 1 до 36-40 %) и графит (от 1 до 10 %).

Исследованы фракционный и минералогический составы вышеуказанных масс, изучены физико-механические свойства на опытных образцах. Дан сравнительный анализ структуры и свойств материалов из импортных масс и разработанных на кафедре. Результаты исследований подтверждают, что свойства разработанной набивной массы  $Al_2O_3 - SiC$  на высокоглиноземистых цементах не уступают импортным аналогам.

## КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ РЕАКЦИИ ДИСПРОПОРЦИОНИРОВАНИЯ ФОРМАЛЬДЕГИДА В ЩЕЛОЧНОЙ ВОДНОЙ СРЕДЕ НА МЕДНОМ КАТАЛИЗАТОРЕ

*Демченко О. А., Белкин Д. И.*

Институт химических технологий Восточноукраинского  
национального университета им. В. Даля (г. Рубежное)  
*seredaoa@bk.ru*

В связи с отсутствием в литературе данных, изучена кинетика реакции диспропорционирования формальдегида в щелочной водной среде на медном катализаторе.

Использовали формалин (формальдегида 37%, метанола 10%), гидроксид натрия и образцы меди, полученные восстановлением формальдегидом оксида меди(II), оксида меди(I) и иона  $\text{Cu}^{2+}$  в комплексе с динатриевой солью этилендиаминтетрауксусной кислоты. Реакцию проводили в термостатируемой ( $\pm 0,5$  °C) стеклянной колбе с магнитной мешалкой при начальных условиях: концентрация формальдегида от 0,5 до 3,6 моль/л, гидроксида натрия от 0,35 до 2,5 моль/л, мольное отношение этих реагентов от 1:1 до 1:0,4; количество меди от 0,5 до 3,1 г; объем реакционного раствора от 0,05 до 0,4 л; температура от 5 до 30 °C. Концентрацию гидроксида натрия определяли обратным титрованием, концентрацию формальдегида – с использованием солянокислого гидроксилamina. Кинетику реакции описывают уравнения

$$C_{\text{OH}^-} = \frac{\left[1 + 6(C_{\text{CH}_2\text{O}} - C_{\text{NaOH}})\right] + \sqrt{\left[1 + 6(C_{\text{CH}_2\text{O}} - C_{\text{NaOH}})\right]^2 + 24C_{\text{NaOH}}}}{12} \quad (1)$$

$$C_{\text{CH}_2(\text{OH})\text{O}^-} = C_{\text{CH}_2\text{O}} \frac{6C_{\text{OH}^-}}{1 + 6C_{\text{OH}^-}} \quad (2)$$

$$-\frac{dC_{\text{NaOH}}}{dt} = \frac{dC_{\text{CH}_3\text{OH}}}{dt} = k_1 C_{\text{CH}_2\text{O}} C_{\text{CH}_2(\text{OH})\text{O}^-} + k_2 m_{\text{Cu}} C_{\text{CH}_2(\text{OH})\text{O}^-}^n V \quad (3)$$

$$-\frac{dC_{\text{CH}_2\text{O}}}{dt} = -2,4 \frac{dC_{\text{NaOH}}}{dt} \quad (4)$$

где  $C_{\text{OH}^-}$ ,  $C_{\text{NaOH}}$ ,  $C_{\text{CH}_2\text{O}}$ ,  $C_{\text{CH}_2(\text{OH})\text{O}^-}$ ,  $C_{\text{CH}_3\text{OH}}$  – концентрация в реакционном растворе, соответственно, гидроксильных ионов, гидроксида натрия, формальдегида, аниона метиленгликоля и метанола, моль/л;

$k_1, k_2$  – константа скорости, соответственно, реакции Канниццаро, л·моль<sup>-1</sup>·мин<sup>-1</sup> и окисления формальдегида, л·г<sup>-1</sup>·мин<sup>-1</sup>;

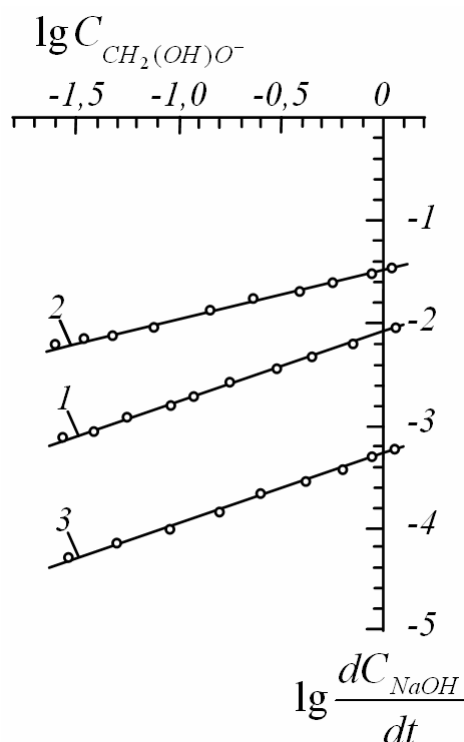
$n$  – показатель степени эмпирического уравнения изотермы адсорбции;

$V$  – объем реакционного раствора, л;

2,4 – коэффициент, учитывающий также расход формальдегида в реакции образования сахаров [1].

Значения  $k_2$  и  $n$  находили по экспериментальным данным, учитывая расход гидроксида натрия в реакции Канниццаро (рис.1).



Рис.1. Определение  $k_2$  и  $n$ 

Для меди из оксида меди(II)  $k_2 = (1,94 \pm 0,3) \cdot 10^{12} e^{-\frac{76490}{8,314T}}$  при  $n = 0,7$ , из оксида меди(I)  $k_2 = (5,1 \pm 0,7) \cdot 10^{11} e^{-\frac{75200}{8,314T}}$  при  $n = 0,5$ , из комплекса иона меди  $k_2 = (2,95 \pm 0,5) \cdot 10^6 e^{-\frac{55946}{8,314T}}$  при  $n = 0,67$ .  $k_1 = (2,9 \pm 0,2) \cdot 10^{14} e^{-\frac{99045}{8,314T}}$ .

Наблюдаемое различие значений  $k_2$  свидетельствует о разной каталитической активности трех образцов меди, что может быть связано с различием их кристаллической структуры.

Предложен механизм, объясняющий полученные результаты, по которому реакция диспропорционирования протекает на поверхности меди в две стадии: медленную - окисления формальдегида в муравьиную кислоту с переносом гидрид-иона от аниона метиленгликоля на поверхность меди, и быструю - переноса гидрид-иона к неионизированному формальдегиду с получением метанола. Этот механизм отличается от механизма реакции Канниццаро, в которой гидрид-ион переносится от аниона метиленгликоля на неионизированный формальдегид, а скорость реакции описывается уравнением второго порядка по концентрации формальдегида [2].

[1]. Балезин С.А., Сурыкина Е.К. //Журн. прикл. химии.-1966.-Т.39.-С.1826-1830.

[2]. Ингольд К. Теоретические основы органической химии.-М.:Мир,1969.-1056с.

## 3,3'-ДИЗОКСАЗОЛІДИНИ – НОВИЙ КЛАС КОНФОРМАЦІЙНО ГНУЧКИХ ХЕЛАТУЮЧИХ ЛІГАНДІВ

*Дорошенко Я. А., Распертова І. В.*

Київський національний університет ім. Тараса Шевченка  
*iarichek@mail.ru*

Реакції 1,3-диполярного циклоприєднання між нітронами та олефінами з утворенням ізоксазолідинів – «простий» шлях утворення речовин з трьома сусідніми стереогенними центрами в одну стадію. Інтерес до даного класу сполук обумовлений здатністю похідних ізоксазолідинів легко перетворюватися в біологічно активні аміноспирти, амінокислоти, алкалоїди або β-лактами. Координаційна хімія даного класу п'ятичленних гетероциклів, на відміну від органічної хімії, залишається майже невивченою.

Дана робота є продовженням досліджень координаційної поведінки 3,3'-диізоксазолідинів. Наявність чотирьох N,O-гетероатомів диізоксазолідинового фрагменту в комбінації з піридилними замісниками створює можливість утворення як п'яти-, так і шестичленних металоциклів, а також різноманітні комбінації монодентатної координації. В роботі представлені рентгеноструктурні дослідження комплексів Co(II) та Ni(II) з 3,3'-ди{2-метил-5-піридил}ізоксазолідиним (L). В обох випадках ліганд координований тридентатно до центрального атому з утворенням двох хелатних циклів. Обидва атоми азоту ізоксазолідинових фрагментів приймають участь в координації, утворюючи п'ятичленні хелати, та додаткове донорне місце займає одна з піридилних груп. Таким чином, три атоми азоту знаходяться в MN<sub>3</sub> фаціальній позиції в координаційному октаедрі. Даний спосіб координації органічного ліганду демонструє високу гнучкість диізоксазолідинів.

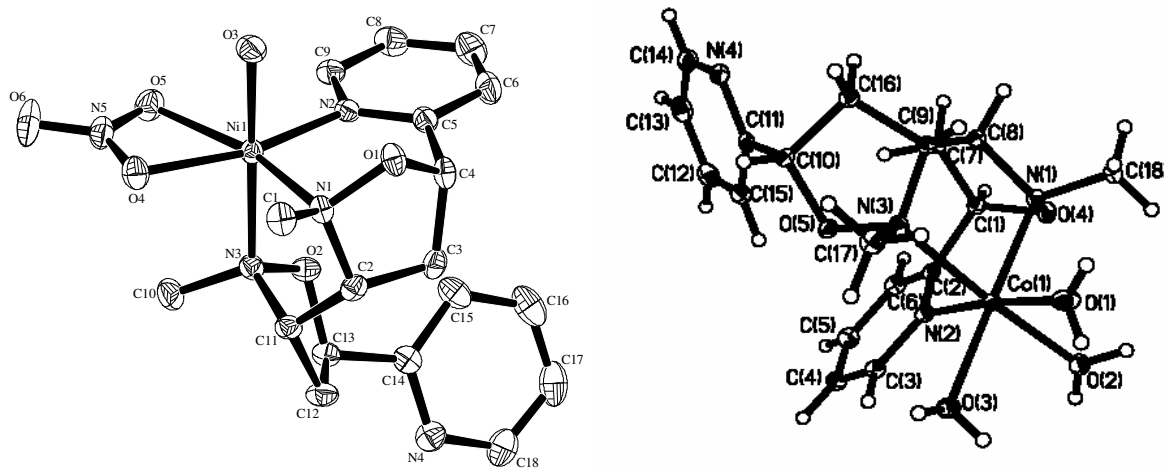


Рис. 1. Структура комплексних катіонів для  $[\text{Ni}(\text{L})(\text{H}_2\text{O})(\text{NO}_3)]\text{NO}_3$  та  $[\text{Co}(\text{L})(\text{H}_2\text{O})_3](\text{NO}_3)_2$ .

## ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ПРОИЗВОДСТВА ПЕРИКЛАЗОХРОМИТОВЫХ БЕЗОБЖИГОВЫХ ОГНЕУПОРОВ

*Енин С. К., Бражник Д. А.*

Национальный технический университет  
«Харьковский политехнический институт»

*bulkaspovidlom@mail.ru*

Современные тенденции применения крупнотоннажных агрегатов и все более высоких температур в металлургии требуют все большего расширения ассортимента огнеупоров. Современный огнеупорный материал должен выбираться к условиям конкретной зоны его эксплуатации. Периклазохромитовые огнеупоры применяются не только в сводах мартеновских печей (для последних наблюдается тенденция к снижению их эксплуатации, связанной с переходом к конвертерному способу производства стали), но также для огнеупорной футеровки печей плавления феррованадия, рабочего слоя сталеразливочных ковшей, ковшей агрегатов комплексной обработки стали – шлаковом поясе, стенах и днищах агрегатов внепечного вакуумирования стали, в камерах струйного вакуумирования, а также в вакуум-камерах.

Широкое их применение обусловлено не только их высокими техническими характеристиками, но и возможностями использования безобжиговых изделий, что позволяет повысить технико-экономическую эффективность футеровок металлургических агрегатов. Поэтому задача создания безобжиговых периклазохромитовых материалов является актуальной.

При разработке технологических решений изготовления безобжиговых периклазохромитовых огнеупоров основными проблемами являются:

– выбор оптимального вещественного и зернового состава компонентов шихты, обеспечивающих формирование при нагревании до температуры эксплуатации требуемых физико-механических характеристик разрабатываемого материала;

– выбор оптимального связующего и его количества, способствующего упрочнению материала-изделия для возможности целостности его доставки с места изготовления до установки его в эксплуатационном агрегате.

Для получения однородного плотного материала был проведен подбор гранулометрического состава заполнителя (плавленого периклаза и/или хромита) с помощью симплекс-решетчатого метода планирования эксперимента. В результате проведенных исследований установлено, что использование плавленого периклаза в качестве заполнителя способствует более прочному формированию полуфабриката в сравнении с использованием в качестве заполнителя хромита.

В качестве связующего наиболее перспективным для изготовления базобжиговых периклазохромитовых огнеупоров является использование металлофосфатных связующих, введение которых обуславливает твердение

материала как за счет реакций взаимодействия компонентов смеси с фосфатными радикалами, так и за счет образования кристаллических и аморфных фаз из фосфатных растворов (фосфатных вяжущих). Анализ дериватографических исследований смесей тонкомолотой составляющей заполнителя с фосфатными растворами (алюмохромфосфатные, магнийфосфатные, алюмофосфатные вяжущие) наряду с исследованиями физико-механических свойств периклазохромитовых полуфабрикатов позволил определить вид и оптимальное количество вяжущего, а именно алюмохромфосфатного вяжущего в количестве 14 мас. % сверх 100 % шихтовой смеси.

Результаты рентгенофазового анализа подтвердили преобразования металлофосфатов, содержащихся в фосфатных вяжущих в берлинитовую фазу, что способствует структурообразованию и упрочнению безобжиговых материалов.

Для активации химических реакций взаимодействия фосфатных радикалов с периклазохромитовым заполнителем было проведено исследование введения акустического магнезита в количестве 5 мас. %, что показало перспективность его замены на соответствующее количество тонкомолотого заполнителя.

Исследование роли пассивирующей добавки (сульфиднодрожжевой бражки) подтвердили технологичность ее использования с фосфатными вяжущими в отношении. 1:1.

По результатам проведенных исследований и с учетом выявленных технологических особенностей изготовления периклазохромитовых материалов по безобжиговому способу были получены образцы со следующими физико-механическими свойствами – предел прочности при сжатии 6,7 МПа, кажущаяся плотность 2,3 г/см<sup>3</sup>, что соответствует предъявляемым техническим требованиям материалов огнеупоров, использующихся в современных металлургических агрегатах.

По результатам проведенных экспериментов и их результатов предложена технологическая схема изготовления периклазохромитовых безобжиговых.

## МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ПРОВОДНИКИ С 8-ГИДРОКСИ- КОБАЛЬТ- БИС(ДИКАРБОЛЛИД) АНИОНАМИ

*Каминская Л. В.*

Харьковский национальный университет им. В. Н. Каразина  
lybov-kaminskaya@rambler.ru

Катион-радикальные соли (КРС) тетратиофульвалена (ТТФ) и его производных интенсивно исследуются на современном этапе. Эти КРС обладают полупроводниковыми, металлическими, и даже сверхпроводящими свойствами. Наряду с разнообразием слоистых структур, образуемых фульваленами, кристаллическая упаковка и свойства КРС тесно связаны с природой аниона. Замещение атомов водорода на другие группы в анионах  $[3,3'-M(1,2-C_2V_9H_{11})_2]^-$  ( $M = Fe, Co, Ni$ ), открывает практически неограниченные возможности для их модификации.

Новые КРС (ТМТТФ)[8-НО-3,3'-Co(1,2-C<sub>2</sub>V<sub>9</sub>H<sub>10</sub>)(1',2'-C<sub>2</sub>V<sub>9</sub>H<sub>11</sub>)] (1), (ВМДТ)[8-НО-3,3'-Co(1,2-C<sub>2</sub>V<sub>9</sub>H<sub>10</sub>)(1',2'-C<sub>2</sub>V<sub>9</sub>H<sub>11</sub>)] (2) и (ЕТ)[8-НО-3,3'-Co(1,2-C<sub>2</sub>V<sub>9</sub>H<sub>10</sub>)(1',2'-C<sub>2</sub>V<sub>9</sub>H<sub>11</sub>)] (3) получены анодным окислением соответствующего фульвалена ( $2,5 \times 10^{-3}$  моль/дм<sup>3</sup>) в присутствии  $[(CH_3)_4N][8-НО-3,3'-Co(1,2-C_2V_9H_{10})(1',2'-C_2V_9H_{11})]$  ( $8,5 \times 10^{-3}$  моль/дм<sup>3</sup>) в атмосфере аргона. Кристаллы выращены в гальваностатическом режиме в двухэлектродной ячейке на платиновых электродах. Сила тока дискретно изменялась на 0.10 мкА в сутки от 0.5 до 1.0 мкА. Продолжительность кристаллизации составляла 4-5 недель в растворителях 1,1,2-трихлорэтан – ацетонитрил (12:1) или дихлорметан – ацетонитрил (12:1).

Для КРС 1 – 3 установлены и обсуждены кристаллические структуры. Проведено сравнение с ранее исследованными незамещенными и замещенными КРС с кобальт- бис(дикарболлид) анионами

Измерения электропроводности КРС 1-3, выполненные по четырехконтактной схеме в интервале температур 190 – 293 К, показывают, что все они являются полупроводниками. Для монокристаллов  $\sigma_{293}$  1 и 2 составляет соответственно  $6 \cdot 10^{-8}$  и  $1.5 \cdot 10^{-7}$  Ом<sup>-1</sup>·см<sup>-1</sup>. Для КРС 3 энергия активации  $E_a \cong 0.25$  эВ,  $\sigma_{293} = 7 \cdot 10^{-4}$  Ом<sup>-1</sup>·см<sup>-1</sup>. Это соответствует проводимости изоструктурной соли (ЕТ)[3,3'-Co(1,2-C<sub>2</sub>V<sub>9</sub>H<sub>11</sub>)<sub>2</sub>] ( $\sigma_{293} = 5 \cdot 10^{-4}$  Ом<sup>-1</sup>·см<sup>-1</sup>), и почти на 3 порядка ниже (ЕТ)<sub>2</sub>[3,3'-Co(1,2-C<sub>2</sub>V<sub>9</sub>H<sub>11</sub>)<sub>2</sub>] ( $\sigma_{293} = 0.1$  Ом<sup>-1</sup>·см<sup>-1</sup>). Низкая проводимость соединения 3 согласуется с условно слоистой структурой, в которой отсутствуют укороченные межмолекулярные взаимодействия между парами катион-радикалов ЕТ, и стехиометрией простой соли. Для КРС 2 проводимость почти на 5 порядков ниже проводимости изоструктурной (ВМДТ)[3,3'-Co(1,2-C<sub>2</sub>V<sub>9</sub>H<sub>11</sub>)<sub>2</sub>] ( $\sigma_{293} = 10^{-2}$  Ом<sup>-1</sup>·см<sup>-1</sup>). Такую разницу в электропроводности изоструктурных соединений можно объяснить разрыхляющим вкладом ОН-группы аниона на плотность анионных и электропроводящих катионных слоев.

**СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ДВОЙНЫХ ПИРОФОСФАТОВ  
СЕРЕБРА И ТРЁХВАЛЕНТНЫХ МЕТАЛЛОВ  $\text{AgM}^{3+}\text{P}_2\text{O}_7$   
( $\text{M}^{3+}$  -  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Sc}^{3+}$ ,  $\text{In}^{3+}$ ,  $\text{V}^{3+}$ )**

*Киричок А. А.<sup>1</sup>, Терещило К. В.<sup>1</sup>, Баумер В. Н.<sup>2</sup>, Слободяник Н. С.<sup>1</sup>*

<sup>1</sup> Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко

<sup>2</sup> НТК «Институт монокристаллов» НАН Украины, г. Харьков

*Alex.Kirichok@gmail.com*

На сегодняшний день получено и охарактеризовано огромное количество двойных фосфатов одно- и трёхвалентных металлов, в том числе и относящихся к семейству  $\text{M}^+\text{M}^{3+}\text{P}_2\text{O}_7$ . Тем не менее, подавляющее большинство таких соединений содержит щелочные металлы в позиции  $\text{M}^+$ , в то время как аналогичные фосфаты, содержащие  $\text{Tl}^+$ ,  $\text{Cu}^+$  и  $\text{Ag}^+$  практически не изучены. Так, среди двойных фосфатов серебра и трёхвалентных металлов подробно описаны лишь  $\text{Ag}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$  [1] и несколько индийсодержащих ортофосфатов [2]. В то же время, серебросодержащие фосфаты могут оказаться перспективными ионными проводниками и найти применение на практике.

В работе описана методика синтеза некоторых двойных пирофосфатов серебра, приведены их структуры, спектры инфракрасного поглощения, кривые дифференциального термического анализа.

Все соединения были синтезированы из расплавов фосфатов серебра, в которых при высоких температурах вносили оксиды трёхвалентных металлов. Монокристаллы данных пирофосфатов выпадали в осадок в результате медленного охлаждения расплавов. Ванадийсодержащий аналог был получен анаэробно, ввиду нестабильности степени окисления +3 для этого элемента при высоких температурах.

Рентгеноструктурное исследование монокристаллов показало их изоструктурность известным натрий- и калийсодержащим аналогам (монокл. синг., пр. гр.  $\text{P}2_1/c$   $a = 7,33-7,36 \text{ \AA}$ ;  $b = 7,95-7,99 \text{ \AA}$ ;  $c = 9,55-9,62 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 111,5-112,02^\circ$ ). Каркас данных соединений содержит гексагональные кислородные каналы, в которых сидят катионы серебра. Такое расположение может обеспечить высокую подвижность этих катионов внутри каналов и ионопроводящие свойства образцов.

[1] G. V. Shilov and L. O. Atovmyan. Crystallography reports. 50 (2003) 504-506.

[2] M.A. Strelkov, M.G. Zhizhin, L.N. Komissarova. J. Solid State Chem. 149 (2006) 3664-3671.

**ВЗАЄМОДІЯ КОМПОНЕНТІВ ТА ВЛАСТИВОСТІ ЕВТЕКТИЧНИХ СПЛАВІВ У СИСТЕМАХ  $\text{SnSe}_2\text{-Sb}_2\text{Se}_3(\text{Bi}_2\text{Se}_3)$** 

*Козьма А. А., Барчій І. Є., Переш Є. Ю., Цигика В. В.*  
ДВНЗ «Ужгородський національний університет»  
*Anton\_Kozma@yahoo.com*

Квазібінарні перерізи  $\text{SnSe}_2\text{-Sb}_2\text{Se}_3(\text{Bi}_2\text{Se}_3)$  і  $\text{Tl}_2\text{Se-SnSe}_2(\text{Sb}_2\text{Se}_3, \text{Bi}_2\text{Se}_3)$  формують квазіпотрійні системи  $\text{Tl}_2\text{Se-SnSe}_2\text{-Sb}_2\text{Se}_3(\text{Bi}_2\text{Se}_3)$ .

В літературі відсутні відомості про характер фізико-хімічної взаємодії у системі  $\text{SnSe}_2\text{-Sb}_2\text{Se}_3$ . У роботі [1] при рентгенофазовому дослідженні тонких плівок зазначеної системи виявлено три проміжні тернарні фази:  $\text{Sn}_2\text{Sb}_2\text{Se}_7$ ,  $\text{SnSb}_2\text{Se}_5$ ,  $\text{SnSb}_4\text{Se}_8$ .

Система  $\text{SnSe}_2\text{-Bi}_2\text{Se}_3$  вперше досліджена в роботі [2]. Встановлено, що вона відноситься до евтектичного типу з утворенням граничних твердих розчинів на основі вихідних компонентів. Області твердих розчинів при 723 К досягали 2 мол.% на основі  $\text{SnSe}_2$  і 8 мол.% на основі  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ . Евтектика відповідала 30 мол.%  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  ( $818 \pm 5$  К).

Мета даної роботи полягала у дослідженні характеру фізико-хімічної взаємодії компонентів у системах  $\text{SnSe}_2\text{-Sb}_2\text{Se}_3(\text{Bi}_2\text{Se}_3)$  та вивченні властивостей евтектичних сплавів.

Для досягнення поставленої мети у системах синтезували 19 сплавів, які досліджували методами ДТА (похибка визначення  $\Delta = \pm 5$  К) та РФА. Ентальпію та ентропію плавлення визначали за методом вагового інтегрування ( $\Delta = \pm 10\%$ ).

За одержаними результатами встановлено, що система  $\text{SnSe}_2\text{-Sb}_2\text{Se}_3$  відноситься до евтектичного типу взаємодії з утворенням граничних твердих розчинів на основі вихідних компонентів. Нонваріантний евтектичний процес відбувається при 50 мол.%  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  ( $770 \pm 5$  К). Області твердих розчинів при 715 К досягали 5 мол.% на основі  $\text{SnSe}_2$  і 10 мол.% на основі  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ . Утворення проміжних тернарних сполук у системі не зафіксовано. Очевидно, тернарні фази складу  $\text{Sn}_2\text{Sb}_2\text{Se}_7$ ,  $\text{SnSb}_2\text{Se}_5$  та  $\text{SnSb}_4\text{Se}_8$  – метастабільні й існують тільки у вузькому температурному інтервалі у вигляді тонких плівок.

Переріз  $\text{SnSe}_2\text{-Bi}_2\text{Se}_3$  характеризується евтектичним типом взаємодії з утворенням граничних твердих розчинів на основі вихідних компонентів. Координати евтектики: 33 мол.%  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  ( $831 \pm 5$  К). Області твердих розчинів при 715 К досягали 3 мол.% на основі  $\text{SnSe}_2$  і 7 мол.% на основі  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ . Ці результати дещо відрізняються від даних роботи [2].

Відомо [3], що дані про теплові ефекти плавлення індивідуальних сполук та сплавів за їх участю можуть визначати перспективу їх практичного використання. Виходячи із цього, нами визначено температуру, ентальпію та ентропію плавлення вихідних компонентів та евтектичних сплавів представлених вище систем (табл. 1).

Табл. 1. Значення температур, ентальпії та ентропії плавлення вихідних компонентів та евтектичних сплавів систем  $\text{SnSe}_2\text{-Sb}_2\text{Se}_3(\text{Bi}_2\text{Se}_3)$ 

Склад сплаву	$T_{\text{пл}}$ , К	$\Delta H_{\text{пл}}$ , кДж/моль	$\Delta S_{\text{пл}}$ , Дж/(моль·К)
$\text{Sb}_2\text{Se}_3$	887	47	53
$\text{Sn}_{0,5}\text{SbSe}_{2,5}$	770	60	78
$\text{SnSe}_2$	918	80	87
$\text{Sn}_{0,67}\text{Bi}_{0,66}\text{Se}_{2,33}$	831	57	69
$\text{Bi}_2\text{Se}_3$	967	89	92

Як бачимо, всі досліджені речовини є термодинамічно стійкими. Виходячи з одержаних даних їх можна рекомендувати в якості перспективних термоакумулюючих матеріалів. На даний період нами проводяться комплексні дослідження термоелектричних властивостей зазначених вище речовин, оскільки відомо, що сплави  $\text{SnSe}_2$  з селенідами металів головних підгруп III-V груп періодичної системи володіють ефективними термоелектричними показниками. Крім того, згідно роботи [1], такі сплави відповідають вимогам, що ставляться до матеріалів портативної електроніки – це, в свою чергу, обумовлює перспективу їх практичного використання у електронних носіях інформації.

- [1] Kyung-Min Chung. Sn–Sb–Se based binary and ternary alloys for phase change memory applications: Dissert.: 131110.– Aachen, 2008.–P. 186.
- [2] Шер А.А., Один И.Н., Новоселова А.В. Исследование взаимодействия в системе Sn-Bi-Se. // Неорган. материалы.–1978.–Т.14, №7.–С. 1270–1276.
- [3] Грызлова Е.С., Чернышев В.В., Лепешков И.Н., Гладышева И.Ф. Система Li || Cl, F, CO<sub>3</sub>, SO<sub>4</sub> и определение энтальпий плавления ее эвтектических составов // ЖНХ.–1989.–Т.34, №2.–С. 490–492.



**СИНТЕЗ ГИДРОКСИГАЛОГЕНПРОИЗВОДНЫХ БИС(1,2-ДИКАРБОЛЛИД) КОБАЛЬТА [8-ОН-8'-Х-3,3'-Co(C<sub>2</sub>V<sub>9</sub>H<sub>10</sub>)<sub>2</sub>]**

*Косенко И. Д.<sup>1,2</sup>, Лобанова И. А.<sup>2</sup>, Сиваев И. Б.<sup>2</sup>, Брегадзе В. И.<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>Высший Химический Колледж РАН

<sup>2</sup>Институт элементоорганических соединений

им. А. Н. Несмеянова РАН, Москва, Россия

*ira.kosenko@gmail.com*

Одной из фундаментальных задач науки и техники является создание новых материалов, обладающих заданным набором свойств. Среди таких материалов традиционно одно из важных мест занимают молекулярные проводники. В настоящее время основным классом молекулярных проводников являются катион-радикальные соли на основе органических  $\pi$ -доноров, представляющие большой интерес в связи с разнообразием их структурных типов и широкими возможностями варьирования транспортных свойств. Анионы не принимают непосредственного участия в процессе проводимости, но оказывают большое влияние на формирование кристаллической упаковки проводящих слоев.

Бис(дикарболлид)ные комплексы металлов подгруппы железа [3,3'-M(1,2-C<sub>2</sub>V<sub>9</sub>H<sub>11</sub>)<sub>2</sub>]<sup>-</sup> M = Fe, Co, Ni представляют собой перспективный класс соединений для получения молекулярных проводников ввиду своей высокой устойчивости, широкой возможности варьирования заряда и природы металла, а также модификации исходного бис(дикарболлида) путем направленного введения в него различных заместителей. [1,2]

Целью данной работы был синтез различных 8,8'-гидроксигалогенпроизводных бис(1,2-дикарболлида) кобальта и дальнейшее исследование их катион-радикальных солей.

Первоначально мы изучили галогенирование моногидроксипроизводного бис(1,2-дикарболлида) кобальта (**I**). Гидроксихлорпроизводное **II** было получено взаимодействием комплекса **I** с *N*-хлорсукцинимидом в кипящем ТГФ с выходом 40%. Гидроксибромпроизводное **III** получено бромированием **I** *N*-бромсукцинимидом в кипящем ТГФ с выходом 40%, а так же при кипячении с бромом в метаноле с выходом 29%.

Комплекс **IV**, содержащий иод- и гидроксизаместители в различных полиэдрических остовах, был синтезирован тремя различными способами. Прямым галогенированием комплекса **I** при кипячении с йодом в метаноле с выходом 25%. Строение комплекса **IV** было подтверждено встречным синтезом при обработки моноиодпроизводного **V** 60% серной кислотой при 110°C (выход 30%).

Еще одним интересным методом синтеза соединения **IV** является раскрытие йодного мостика в незаряженном производном бис(1,2-дикарболлида) кобальта **VI** при обработке влажным ацетоном при комнатной температуре с выходом 40%.

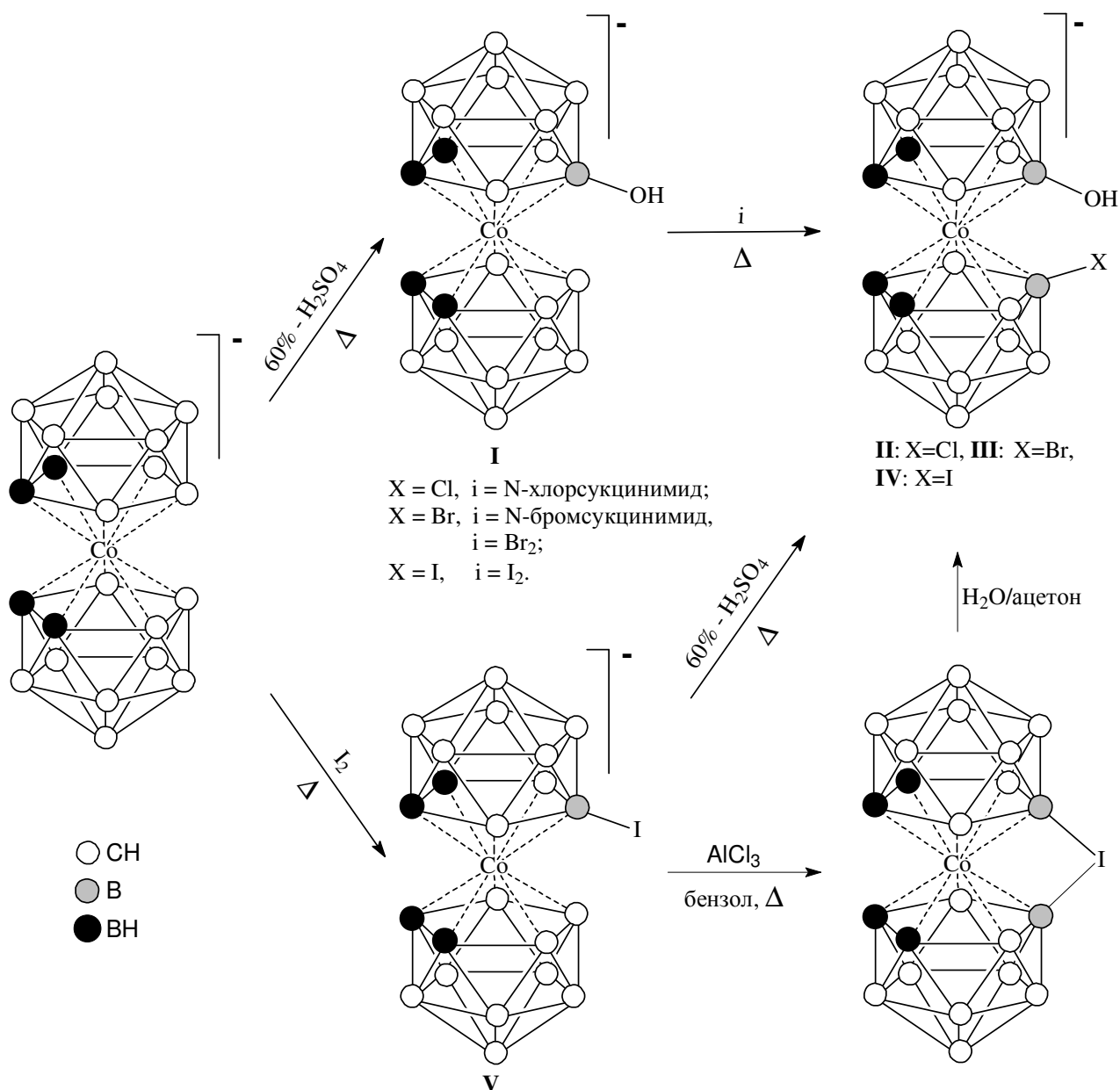


Рис. 1. Общая схема синтеза

Полученные соединения были охарактеризованы методами спектроскопии ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{11}\text{B}$  и масс-спектрометрии. Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 10-03-00698).

- [1] O.N.Kazheva, G.G.Alexandrov, A.V.Kravchenko, V.A.Starodub, I.B.Sivaev, I.A.Lobanova, V.I.Bregadze, L.I.Buravov, O.A.Dyachenko. *J. Organomet. Chem.*, **692**, 5033 (2007)
- [2] O.N.Kazheva, G.G.Alexandrov, A.V.Kravchenko, V.A.Starodub, I.A.Lobanova, I.B.Sivaev, V.I.Bregadze, L.V.Titov, L.I.Buravov, O.A.Dyachenko. *J. Organomet. Chem.*, **694**, 2336 (2009)

## ФОРМИРОВАНИЕ ЧАСТИЦ CdS ИЗ ЩЕЛОЧНЫХ И КИСЛЫХ РАСТВОРОВ

*Лищина М. А.<sup>1</sup>, Софронов Д. С.<sup>2</sup>*

<sup>1</sup> Харьковский национальный университет им. В.Н.Каразина

<sup>2</sup> ГНУ НТК «Институт монокристаллов» НАН Украины

*sofronov@isc.kharkov.com*

Соединения сульфидов металлов привлекают к себе все больше внимания вследствие потенциальной возможности применения их в полупроводниковой технике, микро- и наноэлектронике, что обусловлено уникальными свойствами этих полупроводниковых материалов. Материалы на их основе применяются в полупроводниковых лазерах, для изготовления фотоэлементов, солнечных батарей, фото- и светодиодов, которые во многом определяются размерами частиц и морфологией поверхности, зависящими от условий синтеза халькогенидов. Поэтому проблема синтеза с заданными функциональными свойствами стоит в ряду важнейших задач современной неорганической химии и материаловедения.

В работе исследовано влияние условий осаждения частиц CdS из щелочных и кислых растворов на их морфологию. В качестве прекурсора кадмия использовали 0,01, 0,1 и 1М растворы нитрата кадмия. Температура синтеза варьировалась от 20 до 90°C. В щелочных растворах осаждение проводилось тиомочевинной (pH=11-12), а в кислых – сульфидом натрия.

Из 0,01-1М нитратных растворов при осаждении тиомочевинной в зависимости от времени синтеза наблюдается: на первом этапе (10-20 минут синтеза) формирование частицы CdS со структурой сфалерита (лимонно-желтый порошок), характеризующейся шириной запрещенной зоны  $E_g = 2,45$  eV; при увеличении продолжительности синтеза более 30 минут наблюдается осаждение порошка красного цвета с преимущественно вюрцитовой структурой ( $E_g = 2,38$  eV). По результатам сканирующей и просвечивающей микроскопии в исследуемых условиях формируются частицы с размерами от 50 до 300 нм (рис.1). При этом характерно то, что сфалеритовая модификация имеет меньший размер частиц - порядка 50-80 нм (рис. 1 б, г) - по сравнению с вюрцитовой -100-300 нм (рис. 1 а, в). Установлено, что температура осаждения не оказывает существенного влияния на форму и размер частиц.

При использовании сульфида натрия, в отличие от осаждения тиомочевинной, наблюдается формирование частиц CdS размером от 100 нм до нескольких микрон (рис.2). Тем самым, использование в качестве сульфидирующего агента  $Na_2S$  не позволило получить монодисперсные осадки CdS.

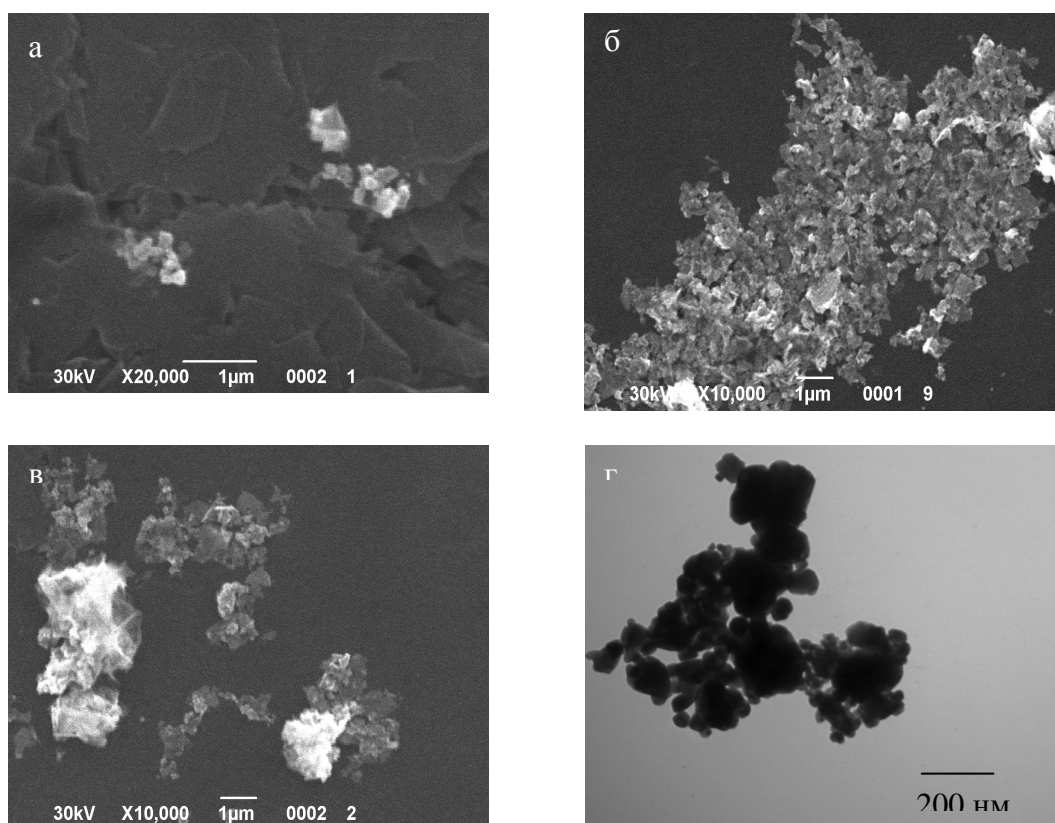


Рис. 1. Микрофотографии частиц CdS, полученных из 1М (а, б), 0,1М (в, г) растворов  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$  осаждением тиомочевинной при  $90^\circ\text{C}$  и времени осаждения 40 и 10 минут, соответственно.

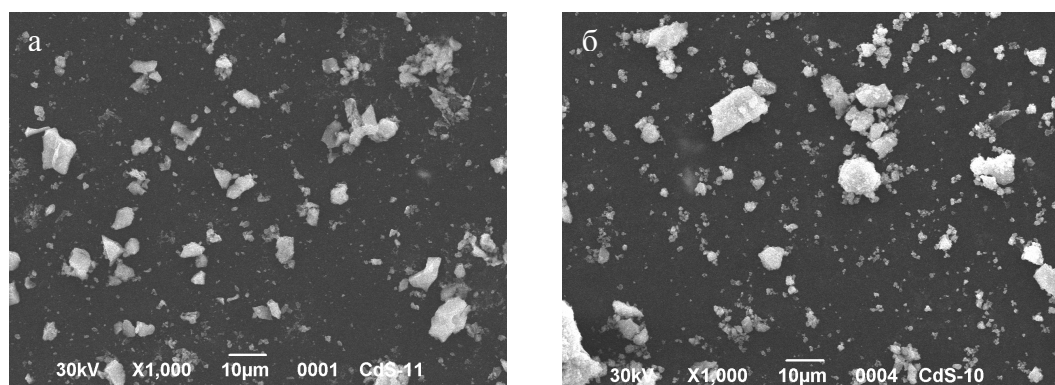


Рис. 2. Микрофотографии частиц CdS, полученных из 1М (а), 0,1М (б) растворов  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$  осаждением  $\text{Na}_2\text{S}$  при  $20^\circ\text{C}$ .

## ВИВЧЕННЯ РІВНОВАГ У ВОДНИХ РОЗЧИНАХ ІЗОПОЛІАНІОНІВ НІОБІЮ

*Максимов П. О., Розанцев Г. М., Саросіка І. О.*

Донецький національний університет

*zapanyi@i.ua*

Ізополініобати вже давно знайшли своє застосування в якості прекурсорів в синтезах гетерополініобатів, каталізаторів багатьох органічних синтезів, а також для вилучення лантаноїдів та актиноїдів із виробничих відходів. В той же час стан йонів ніобію у водному розчині є порівняно маловивченим, в зв'язку з складними процесами взаємопереходів аніонів, що залежать від рН(кислотності), концентрації, йонної сили та часу.

Для вивчення стану йонів ніобію у водному розчині було обрано метод рН-потенціометричного титрування. Загальні концентрації ніобію відповідали  $C_{\text{Nb}}^0 = 10^{-3}$ ,  $2,5 \cdot 10^{-3}$ ,  $5 \cdot 10^{-3}$ ,  $7,5 \cdot 10^{-3}$ ,  $10^{-2}$  моль/л. Йонна сила створювалась фоновим електролітом КСІ і задавалась в межах 0,01–0,5 моль/л. Кислотність  $Z$  ( $Z = C_{\text{H}^+}^0 / C_{\text{Nb}}^0$ ) систем змінювалась поступовим додаванням НСІ до розчину гексаніобат-аніону з кроком  $Z=0,015$ .

На основі експериментальних даних були отримано залежності зміни рН середовища від кислотності  $Z$ . Для їх інтерпретації було використано метод математичного моделювання, реалізований у комп'ютерній програмі *CLINP 2.1*. Після вибравки багатьох комбінацій аніонів було отримано модель, яка адекватно описує процеси комплексоутворення у досліджуваних системах при різних концентраціях та фонових електролітах. Ця модель включає нову комбінацію ізополініобатів шостого та дванадцятого ряду, які у складі інших моделей використовувалися в більшості робіт, присвячених вивченню ніобатів. Схема на рис. 1 наочно пояснює відсутність в моделі частинок  $\text{H}_4\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{4-}$ ,  $\text{H}_5\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{3-}$ ,  $\text{H}_6\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{2-}$ ,  $\text{Nb}_{12}\text{O}_{36}^{12-}$ ,  $\text{HNb}_{12}\text{O}_{36}^{11-}$ ,  $\text{H}_2\text{Nb}_{12}\text{O}_{36}^{10-}$ . Тобто при кожній кислотності існує одна з двох частинок: мономер або димер.

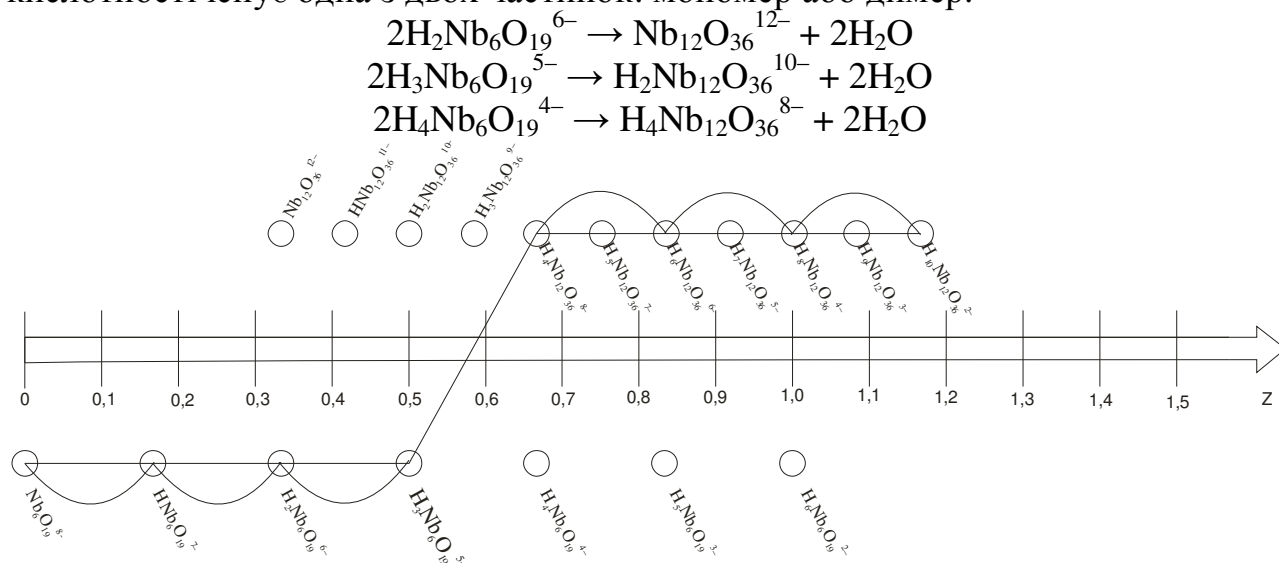


Рис. 1. Схема переходів ізополініобатів у розчині

Відомо, що в слабо підкислених розчинах утворюються порівняно невеликі ізополіаніони. При збільшенні кислотності середовища розміри ізополіаніонів зростають. Тому при нижчих кислотностях з двох можливих частинок у розчині існують протоновані гексаніобати, а при підвищенні кислотності  $Z=0,6$  утворюються додеканіобати, починаючи з  $\text{H}_4\text{Nb}_{12}\text{O}_{36}^{8-}$ .

Знайдена адекватна модель дозволила розраховувати концентраційні константи та побудувати діаграми розподілу мольних кількостей іонів  $\alpha$  в залежності від кислотності  $Z$ . Діаграми дозволяють прогнозувати процеси, що відбуваються при зміні кислотності, а також синтезувати окремі ізополіаніони. На основі концентраційних констант за допомогою методу Пітцера були розраховані термодинамічні константи утворення ізополіаніонів ніобію.

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

*Медведєв В. В., Кравченко А. В., Стародуб В. А.*

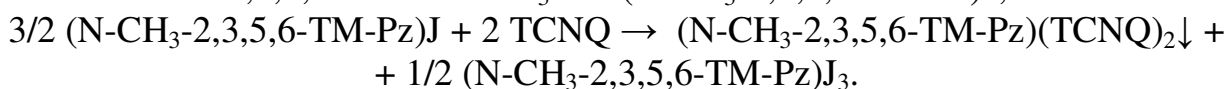
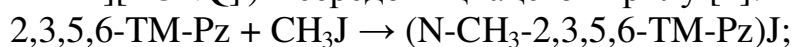
Харківський національний університет ім. В.Н. Каразіна

*medvedevvv89@rambler.ru*

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  $[\text{CH}_3\text{-2-(CH}_2\text{)}_2\text{OH-Py}][\text{TCNQ}]$  (1),  $[\text{CH}_3\text{-2-CH}_2\text{OH-Py}][\text{TCNQ}]$  (2),  $[\text{C}_2\text{H}_5\text{-2-(CH}_2\text{)}_2\text{OH-Py}][\text{TCNQ}]_2$  (3),  $[\text{C}_2\text{H}_5\text{-2-CH}_2\text{OH-Py}][\text{TCNQ}]_2$  (4) та  $[\text{CH}_3\text{-TM-Pz}][\text{TCNQ}]_2$  (5). 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) – (5) досліджувалась на таблетованих зразках при кімнатній температурі. Наважки – по 5мг, площа таблеток 16 мм<sup>2</sup>. 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)	$2,17 \cdot 10^{-3}$	1:2
(4)	$1,35 \cdot 10^{-3}$	1:2
(5)	$1,98 \cdot 10^{-3}$	1:2

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

## ИЗУЧЕНИЕ ФАЗОВЫХ СООТНОШЕНИЙ В СИСТЕМЕ ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>, ПЕРСПЕКТИВНОЙ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ТЕРМОСТОЙКИХ СТЕКЛОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ФИЛЬТРОВ

*Михеенко Л. А., Рыщенко М. И., Щукина Л. П., Миколаенко С. М.*

Национальный технический университет  
«Харьковский политехнический институт»  
*m1a72@inbox.ru*

Система ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> традиционно используется в качестве физико-химической основы для получения стеклокристаллических материалов с улучшенными, в частности, термомеханическими свойствами. Исследованиями авторов установлена перспективность указанной системы для получения термически устойчивых стеклокристаллических материалов с задаваемой проницаемой структурой [1-3].

Такие материалы находят применение в качестве фильтров для очистки малых объемов водных суспензий, а также в биотехнологии для фильтрации агаровых сред. При использовании стеклокристаллических пористых материалов в качестве фильтрующих элементов в биотехнологиях к их эксплуатационным характеристикам предъявляется ряд требований, основным из которых является способность к многократной регенерации методом прокаливания, что предопределяет высокую термическую устойчивость материала.

Известно, что свойства стеклокристаллического материала определяются свойствами главной кристаллической фазы. Для материалов, получаемых на основе системы ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>, их высокая термическая устойчивость обеспечивается за счет кристаллизации в исходных стеклах фазы цинкового петалита (ZAS<sub>8</sub>) с нулевым температурным коэффициентом линейного расширения. Очевидно, что чем более полно будет осуществлен синтез этой фазы, тем большей стойкостью к тепловым ударам будет характеризоваться материал. Полнота синтеза кристаллической фазы зависит от многих факторов, главным среди которых является исходный состав стекла.

Обоснованный выбор химического состава кристаллизующегося стекла на основе любой системы возможен при наличии данных о полях первичной кристаллизации фаз. Однако имеющиеся в литературе сведения [4, 5] о строении системы ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> не позволяют установить поле кристаллизации цинкового петалита. В то же время исследованиями Стрнда [6] определены области составов стекол, которые могут кристаллизоваться с образованием этой фазы, установлено положение точки ее состава, а также имеются указания на инконгруэнтный характер плавления цинкового петалита. С учетом этих данных авторами были проведены термодинамические и физико-химические расчеты в системе ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>, ставившие своей целью установление элементарных концентрационных треугольников и составов стекол, кристаллизующихся с выделением максимального количества ZAS<sub>8</sub>.

Термодинамические расчеты показали, что основной треугольник разбивается на 6 элементарных треугольников, что соответствует правилу



Курнакова. Установлено, что фаза цинкового петалита  $ZAS_8$ , может быть получена в материалах, составы которых располагаются в 4-х концентрационных треугольниках ( $ZA-Z_2S-ZAS_8$ ,  $S-ZAS_8-ZS_2$ ,  $S-ZAS_8-A_3S_2$ ,  $ZA-A_3S_2-ZAS_8$ ), а не только в одном, как ранее отмечал Стрнад.

С целью экспериментальной проверки сделанного вывода для одного из контрольных составов стекол был рассчитан путь кристаллизации расплава, который позволил оценить количественное соотношение сосуществующих фаз на каждом этапе кристаллизации. При кристаллизации расплава первичным продуктом является кварц, который сосуществует с муллитом, выделяющимся в интервале температур 1400 – 1490 °С. При температуре 1400 °С количество кристаллической фазы заметно возрастает, и ее состав представлен уже кварцем и ганитом. При температуре 1305 °С расплав полностью кристаллизуется с выделением виллемита, ганита и кварца. В дальнейшем при температуре 850 °С происходит перекристаллизация последних двух фаз с образованием в качестве конечных продуктов виллемита, цинкового петалита и кварца (или твердого раствора цинкового петалита с кварцем). Результаты расчетов путей кристаллизации были подтверждены рентгенофазовым анализом закристаллизованных материалов, показавшим наличие в них твердого раствора Zn-петалита и  $\beta$ -кварца, ганита и виллемита.

Таким образом, в результате проведенных авторами термодинамических и физико-химических расчетов, а также экспериментальных исследований установлены фазовые соотношения в субсолидусной части системы  $ZnO-Al_2O_3-SiO_2$  с учетом данных о наличии в ней цинкового петалита и температурной области его существования. Это позволило определить элементарные треугольники системы  $ZnO-Al_2O_3-SiO_2$ , наиболее перспективные для направленной кристаллизации цинкового петалита при получении термостойких стеклокристаллических фильтров.

- [1] Рыщенко М.И., Михеенко Л.А., Щукина Л.П., Батурич А.А. Комплексное исследование фазового состава и структуры пористых стеклокристаллических материалов // Стекло и керамика. – 2003. – № 6. – С. 9–11.
- [2] Рыщенко М.И., Михеенко Л.А. Научные основы получения пористых материалов для фильтрации жидкостей различной химической активности // Вестник НТУ «ХПИ». – Харьков. – 2004. – Вып. 34. – С. 117-120.
- [3] Рыщенко М.И., Щукина Л.П., Михеенко Л.А., Питак Я.Н., Питак О.Я Система  $ZnO-Al_2O_3-SiO_2$  как основа для получения стеклокристаллических фильтров // Керамика: наука и жизнь. – Киев. – 2009. – № 4. С. 3337.
- [4] Диаграммы состояния силикатных систем. Справочник. Выпуск третий. Тройные силикатные системы. Торопов Н.А., Барзаковский В.П., Лапин В.В., Курцева Н.Н., Бойкова А.И. // Изд. «Наука», Ленингр. отд., Л., 1972 – 448 с.
- [5] Бережной А.С. Многокомпонентные системы окислов - К.: Наукова думка, 1970. – 544 с.
- [6] Стрнад З. Стеклокристаллические материалы // Пер. с чеш. И.Н.Князевой; Под ред. Б.Г. Варшала. – М.: Стройиздат, 1988 г. – 256 с.

## ПРЯМИЙ СИНТЕЗ РІЗНОМЕТАЛІЧНИХ КОМПЛЕКСІВ Cu/V З ЕТИЛЕНДІАМІНОМ - ПРЕКУРСОРІВ ДЛЯ СТВОРЕННЯ КАТАЛІЗАТОРІВ ПРОЦЕСІВ ОКИСНЕННЯ

*Павлюк М. В., Маханькова В. Г.*

Київський національний університет імені Тараса Шевченка

*pavlyukmasha@mail.ru*

Відомо, що різнометалічні комплекси перехідних металів є перспективними сполуками-прекурсорами, термічний розклад яких дозволяє отримувати високодисперсні композитні оксидні порошки. Останні можуть застосовуватись для створення гетерогенних метал-оксидних систем – каталізаторів різнотипних процесів. Ванадійоксидні системи широко застосовуються у реакціях каталітичного окиснення вуглеводнів, карбонових саж тощо. Існуючі препаративні методики приготування ванадійоксидних високодисперсних порошків з відповідних оксидів недосконалі, так як стадії високотемпературної та механохімічної обробки потребують використання складного устаткування. Ванадійвмісні різнометалічні комплекси як сполуки-прекурсор для створення високодисперсних порошків мають ряд переваг, серед яких низькі температури термічного розкладу комплексів та висока дисперсність продуктів. Серед існуючих методів отримання різнометалічних комплексів ванадію, метод прямого синтезу є найбільш привабливим, тому що дозволяє отримувати цільові комплексні сполуки з високим виходом, використовуючи взаємодію простих і доступних вихідних речовин у м'яких синтетичних умовах.

В даній роботі було досліджено взаємодію у системах  $\text{Cu}^0\text{-V}_2\text{O}_5\text{-en-(NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4\text{-H}_2\text{O}$  (en – етилендіамін) при вільному доступі кисню повітря. З розчинів, які отримано в результаті взаємодії в системах, шляхом кристалізації вилучено різнометалічні сполуки із співвідношеннями  $\text{Cu} : \text{V} = 3 : 10, 2 : 10$  та  $1 : 10$ :  $\{[\text{Cu(en)}_2]_3(\text{V}_{10}\text{O}_{28})\} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (**1**),  $(\text{H}_3\text{O})_2\{[\text{Cu(en)}_2(\text{H}_2\text{O})]_2(\text{V}_{10}\text{O}_{28})\} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (**2**),  $(\text{H}_3\text{O})_2(\text{H}_2\text{en})[\text{Cu(en)}_2(\text{H}_2\text{O})_2][\text{V}_{10}\text{O}_{28}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (**3**), будову сполук встановлено методом РСтА. За даними РСтА комплекс **1** має полімерну будову. Структурні блоки  $[\text{Cu(en)}_2]$  поєднують декаванадат-аніони в ланцюги за рахунок координації атомів кисню декаванадату аксіально до атомів купруму (рис. 1).

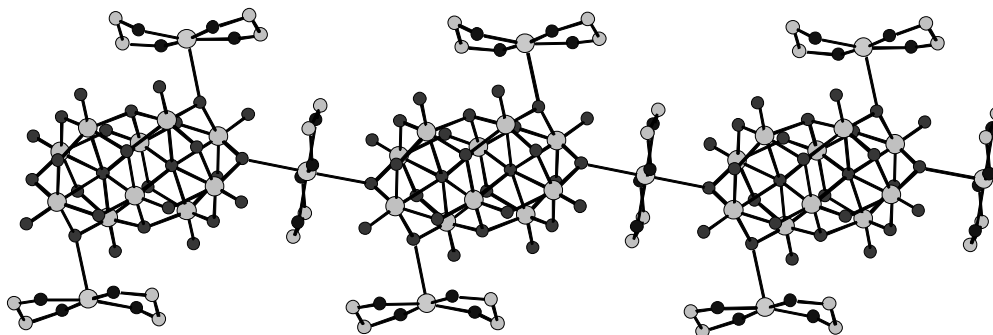


Рис. 1. Фрагмент будови ланцюга комплексу **1**.

Для комплексу **2** утворення гетерометалічного катіона  $[\{\text{Cu}(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})\}_2(\text{V}_{10}\text{O}_{28})]^{2+}$  відбувається за рахунок аналогічного поєднання двох блоків  $\{\text{Cu}(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})\}$  декаванадат-аніоном (рис. 2). Сполука **3** має катіон-аніонну будову (рис. 3).

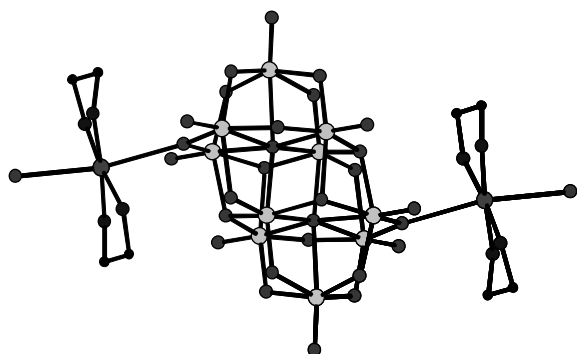


Рис. 2. Будова гетерометалічного катіона  $[\{\text{Cu}(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})\}_2(\text{V}_{10}\text{O}_{28})]^{2+}$  в сполуці **2**.

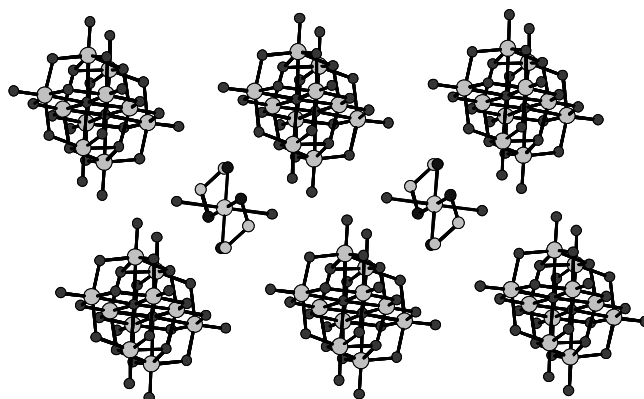


Рис. 3. Фрагмент будови сполуки **3**.

В роботі представлені результати дослідження сполук **1–3** методами ІЧ та ЕПР-спектроскопії. Згідно даних ТГ-ДТГ-ДТА термічний розклад сполук **1–3** відбувається в дві стадії за температур 120–400°C. На першій стадії за температур 120–150°C (**1**) та 120–200°C (**2, 3**) відбувається вилучення води. На другій стадії, що проходить до 400°C відщеплюються молекули етилендіаміну. Запропоновані схеми розкладу підтверджені методом ТПД МС. Згідно до результатів РФА в складі твердих залишків **1–3** містяться кристалічні фази  $\text{Cu}(\text{VO}_3)_2$  та  $\text{V}_2\text{O}_5$  в різних співвідношеннях.

## ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ РЕАКЦИЙ В СИСТЕМАХ Mg – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – C и Mg – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – CO – CO<sub>2</sub>

*Панасенко М. А., Семченко Г. Д., Анголенко Л. А., Савина С. А., Дуникова Е. А.*

Национальный технический университет  
«Харьковский политехнический институт»  
*sgd@kpi.kharkov.ua*

Большой интерес к углеродсодержащим огнеупорам обусловлен их высокой шлако- и металлостойкостью, однако их недостатком является окисление углерода. Разработка эффективных методов защиты углерода от окисления является сложной задачей, которая может быть решена путем создания защитной пленки стеклофазы на поверхности частиц углерода, введения антиоксидантных добавок и созданием покрытий на поверхности графитсодержащих изделий. Выбор того или иного метода обусловлен назначением изделий и условиями их службы, и чаще всего применяют метод введения антиоксидантов. Это позволяет равномерно их распределить в материале, а также осуществлять дополнительное модифицирование за счет возможности направленного синтеза фаз в процессе службы. Так, введение алюминиевой пудры способствует упрочнению огнеупоров за счет синтеза Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, магнезия – MgO, добавка кремния кристаллического приводит к упрочнению материалов за счет образования защитной пленки SiO<sub>2</sub> и синтеза SiC, введение борсодержащих добавок упрочняет материал за счет образования B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и B<sub>4</sub>C, механизм защитного действия карбидов обусловлен их окислением до оксидов и их переходом в расплав. Эффект от использования антиоксидантных добавок может быть значительно увеличен за счет их совместного введения. Наиболее распространены комплексные антиоксидантные добавки Al + Si, Mg + Si, Al + B, Si + B, Al + Si + B, Si + B + Mg, Al + Si + B + Mg. Наиболее изученным является механизм защитного действия добавок алюминия и кремния, и представляет большой практический интерес изучить механизм действия также добавки магнезия путем термодинамического анализа реакций в системах Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – Mg – C и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – Mg – CO – CO<sub>2</sub> (рис. 1).

Путем расчета термодинамической вероятности протекания твердофазных реакций в системе Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – Mg – C и гетерофазных реакций в системе Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – Mg – CO – CO<sub>2</sub> показана возможность синтеза фаз MgO, карбидов магнезия Mg<sub>2</sub>C<sub>3</sub>, MgC<sub>2</sub>, глиноземистой шпинели Al<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, оксикарбидов алюминия Al<sub>4</sub>O<sub>4</sub>C и Al<sub>2</sub>OC, карбида алюминия Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub> в температурном интервале от 298–1723 К.

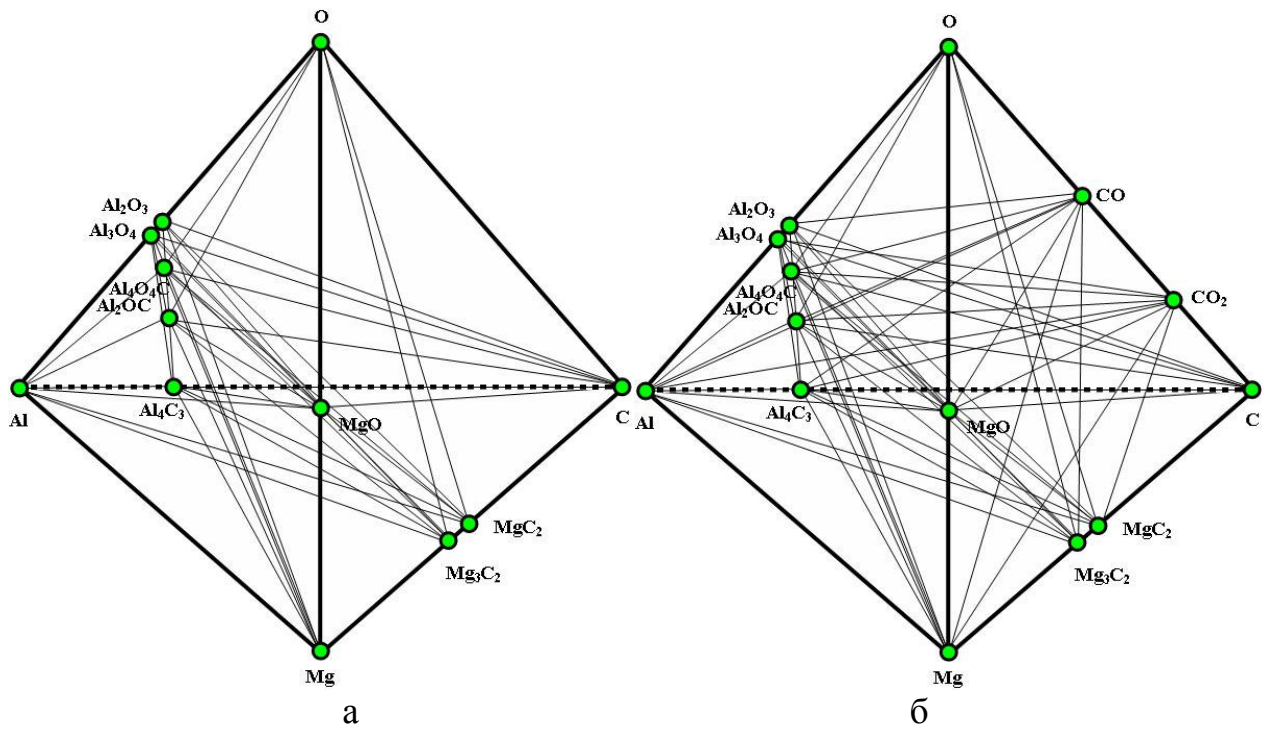


Рис. 1 – Система Al – Mg – O – C: а – конденсированные продукты; б – с учетом газовой фазы ( $CO$ ,  $CO_2$ )

## ОСОБЛИВОСТІ ТЕМПЛАТНОГО СИНТЕЗУ КОМПЛЕКСІВ МІДІ(II) ТА НІКЕЛЮ(II) ІЗ ОКСАЛОГІДРАЗИДГІДРОКСАМОВОЮ КИСЛОТОЮ

*Трофимчук О. С., Павлова С. В., Бойко О. М.*

Київський національний університет імені Тараса Шевченка

*trofymch@gmail.com*

Одним з найзручніших методів отримання макроциклічних комплексних сполук перехідних металів є темплатний синтез, під час якого утворення макроциклічних лігандів відбувається одночасно з синтезом комплексів. При цьому іон металу виступає в ролі матриці, на якій проходить органічний синтез складних за хімічним складом і будовою сполук [1].

Використання темплатних процесів складає одну з основних стратегій в синтезі азотвмісних макроциклічних сполук, а також інших систем замкненого контуру, що містять різні донорні атоми.

Дана робота присвячена синтезу та дослідженню властивостей координаційних сполук міді(II) та нікелю(II) на основі нового гідроксам- та гідразидвмісного ліганду хелатно-місткового типу *soxh*-оксалогідразидгідроксамової кислоти (Рис. 1), отриманих методом темплатної конденсації, де в якості зшиваючого агента використовували формальдегід.

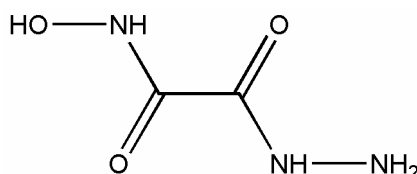


Рис. 1. Оксалогідразидгідроксамова кислота *soxh*

Були виділені сполуки складу  $\text{NiN}_4\text{O}_{10}\text{C}_7\text{K}_2\text{H}_{12}$ ,  $\text{Ni}_2\text{N}_8\text{O}_{20}\text{C}_{14}\text{K}_4\text{H}_{24}$ ,  $\text{Ni}_2\text{N}_8\text{O}_{17}\text{C}_{14}\text{K}_4\text{H}_{18}$ ,  $\text{Cu}_1\text{N}_4\text{O}_{12}\text{C}_7\text{K}_2\text{H}_{16}$ , досліджені їх спектральні властивості, а також встановлена будова.

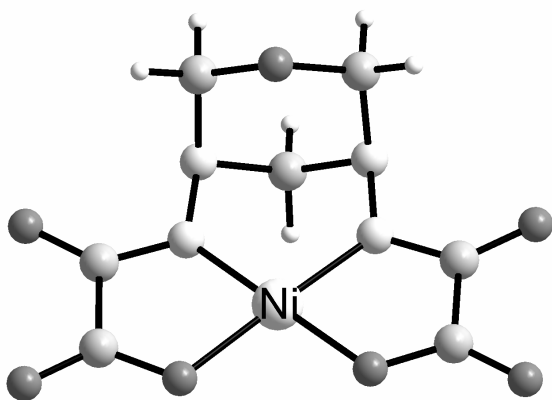


Рис. 2. Фрагмент будови моноядерного  
комплексу  
 $\text{NiN}_4\text{O}_{10}\text{C}_7\text{K}_2\text{H}_{12}$

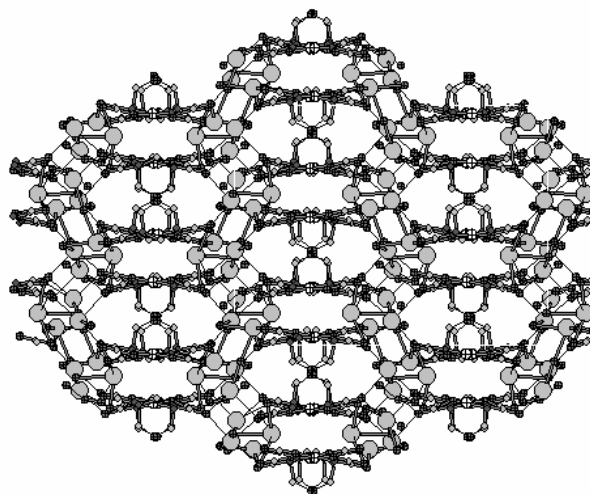


Рис. 3. Фрагмент будови  
координаційного полімеру  
 $\text{Ni}_2\text{N}_8\text{O}_{20}\text{C}_{14}\text{K}_4\text{H}_{24}$

Рентгеноструктурне дослідження отриманих моно- та біядерних координаційних сполук нікелю  $\text{NiN}_4\text{O}_{10}\text{C}_7\text{K}_2\text{H}_{12}$ ,  $\text{Ni}_2\text{N}_8\text{O}_{20}\text{C}_{14}\text{K}_4\text{H}_{24}$ ,  $\text{Ni}_2\text{N}_8\text{O}_{17}\text{C}_{14}\text{K}_4\text{H}_{18}$  (Рис. 2, рис. 3) дозволило виявити наявність гідроксильної групи у ліганді в складі комплексу замість гідроксаматної групи, що вказує на часткову деструкцію *soxh* в процесі комплексоутворення. Було виявлено, що у цих сполуках йон металу знаходиться у плоскочватратному оточенні двох атомів азоту гідразидних груп та двох атомів кисню карбоксильних груп.

Такий самий спосіб координації *soxh* був спостережений у мідьмісному комплексі складу  $\text{Cu}_1\text{N}_4\text{O}_{12}\text{C}_7\text{K}_2\text{H}_{16}$  (Рис. 4), утворення якого було додатково досліджено методом ЕПР спектроскопії.

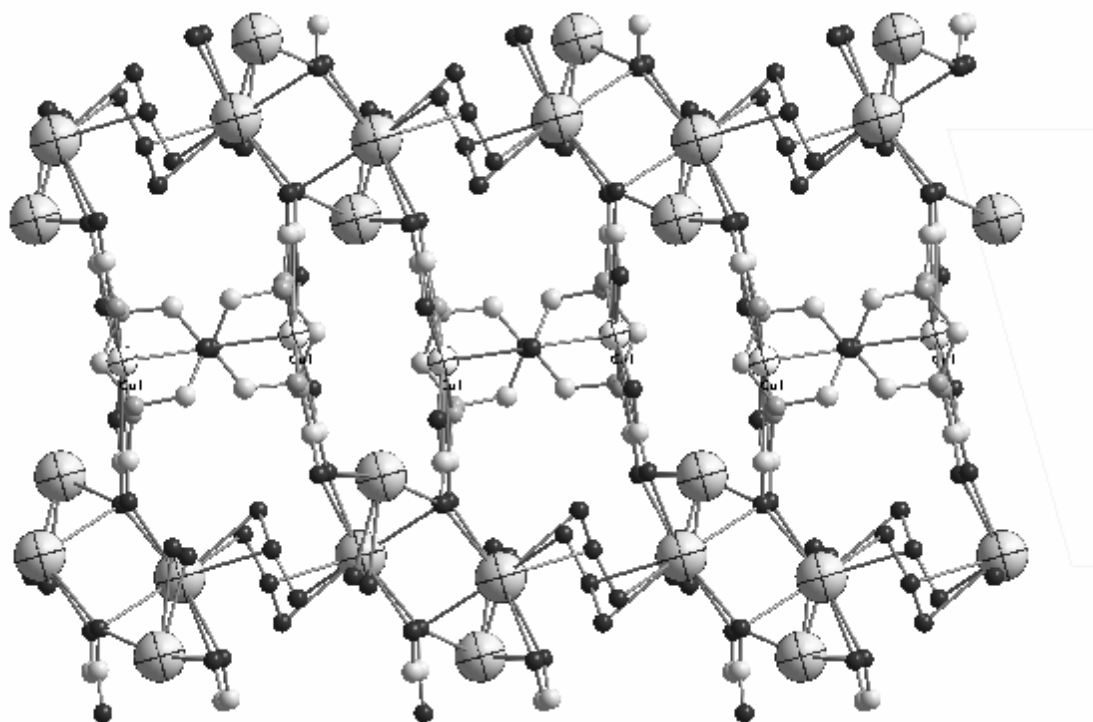


Рис. 4. Фрагмент будови моноядерного комплексу  $\text{Cu}_1\text{N}_4\text{O}_{12}\text{C}_7\text{K}_2\text{H}_{16}$

[1] В. В. Скопенко, В. Я. Зуб, І. О. Фрицький, Р. Д. Лампека. Експериментальні методи в координаційній хімії. К.: Видавничо-поліграфічний центр «Київський університет», 2008. – 447 с.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ ОКСИДИРОВАННОГО ГАФНИЯ

*Холоменюк Е. А., Штефан В. В.*

Национальный технический университет  
«Харьковский политехнический институт»

*shtefan@kpi.kharkov.ua*

За последние годы проявляется большой интерес к использованию металлического гафния в качестве материала для регулирующих стержней ядерных реакторов. Это оказалось возможным в значительной степени потому, что он стал несколько более доступным металлом, так как является побочным продуктом, получаемым при производстве реакторных сортов металлического циркония. Высокое сечение захвата тепловых нейтронов, хорошая коррозионная стойкость и механическая прочность делают гафний ценным материалом для применения в органах регулирования ядерных реакторов с водяным охлаждением.

Скорость коррозии гафния значительно ниже скорости коррозии циркония, как в среде пара, так и в среде имитирующей теплоноситель первого контура ВВЭР. Коррозионные процессы на гафнии и цирконии сопровождаются нерегулярным изменением массы, что связано с частичным осыпанием стехиометрической оксидной пленки. Коррозионные испытания в реакторе показали, что облучение не оказывает влияния на коррозионную стойкость гафния по отношению к воде при высоких температурах.

В качестве исходного материала для проведения исследований служил кальциетермический гафний. Схема изготовления образцов: деформированные прутки, деформированные и отожженные, термообработанные.

Модельная среда используемая в охлаждающих контурах ядерных реакторов готовилась на химически обессоленной воде с добавками 7 г/л боратной кислоты, 25 мг/л гидроксида калия и 14 мг/л аммиака. рН 7,25 при 22 °С. Скорость коррозии оценивали из годографов комплексного сопротивления по значению сопротивления переноса заряда.

В литературе отсутствуют данные о составе растворов для коррозионных исследований гафния и оксидных пленок. Поэтому первым этапом работы было исследование и выбор коррозионной среды, которая характеризовалась высокими проводящими свойствами, агрессивной по отношению к гафнию, но не разрушала бы оксидную пленку. На основе литературных данных по химическим свойствам гафния и его оксида были выбраны следующие химические соединения: сульфат натрия, оксалатная кислота, оксалатная кислота и сульфат натрия, хлоридная кислота по отдельности и в смеси с ЭДТА.

Таким образом, из полученных результатов можно сделать вывод, что коррозия гафния является сложным процессом, не подчиняющимся закону аддитивности поэтому разработать среду для проверки скорости коррозии оксидированных образцов гафния является трудной и сложной задачей.



## РЕАЛІЗАЦІЯ ПРИНЦИПІВ ФІЗИКО-ХІМІЧНОГО АНАЛІЗУ ПРИ РОЗРОБЦІ СКЛАДІВ НИЗЬКОТЕМПЕРАТУРНОГО ФАРФОРУ

*Чиркіна М. А.*

Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»  
*marish2505@rambler.ru*

Як відомо, найбільші витрати енергії (92 %) у виробництві фарфору відбуваються при тривалому високотемпературному випалі виробів, що обумовлює їх значну собівартість [1]. Зниження виробничих енерговитрат є неодмінною умовою для зниження собівартості та підвищення конкурентоспроможності українського фарфору, що є необхідним для стабільного функціонування вітчизняних підприємств фарфорової галузі. Одним з перспективних шляхів вирішення означеної проблеми є створення нових фарфорових мас, здатних забезпечити отримання високоякісних виробів при суттєвому зниженні температури термообробки.

При розробці керамічних композицій традиційним є використання діаграм стану породоутворюючих оксидів та мінералів, які дають змогу до проведення експериментальних досліджень визначити комбінації стабільних кристалічних фаз, та спрогнозувати експлуатаційні властивості виробів за фазовим складом та властивостями його складових.

Для створення фарфору різного функціонального призначення безумовний інтерес представляє діаграма стану системи  $K_2O-Na_2O-Al_2O_3-SiO_2$ , вивчена А.С.Бережним [2], який встановив, що в області субсолідусу система розбивається на 68 елементарних тетраедрів та визначив їх геометро-топологічні характеристики. Розгляд структури топологічного графу та порівняльний аналіз елементарних об'ємів, ступенів асиметрії та температур евтектик елементарних тетраедрів дозволяє визначити найбільш перспективні області чотири компонентної системи для проектування складів композицій із заданим фазовим складом для конкретних температур термообробки.

Розрахунок фазового складу продуктів термообробки великої кількості глинистих та кварц-польовошпатових матеріалів, які використовуються в якості сировини в технології фарфору, показав, що абсолютна їх більшість належить до тетраедру № 66, який містить наступні кристалічні фази: муліт ( $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ ), альбіт ( $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$ ), ортоклаз ( $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$ ) і кварц ( $SiO_2$ ). Визначено температуру евтектики (1039 °С) цього елементарного тетраедру та її склад (мол %:  $A_3S_2$  – 0,01;  $NAS_6$  – 45,82;  $KAS_6$  – 33,37; S – 20,8). Детальний аналіз будови тетраедру  $KAS_6-NAS_6-A_3S_2-S$  дозволив встановити, що область найнижчих евтектичних температур наближена до грані  $NAS_6-KAS_6-S$ , тому в подальшому проектування складів мас низькотемпературного фарфору відбувалось саме в цій області, яка обмежена наступними концентраціями оксидів, мас. %:  $SiO_2$  – 60÷75;  $Al_2O_3$  – 11÷37;  $K_2O$  – 1÷18;  $Na_2O$  – 1÷14 (рис.1).

З урахуванням результатів проведених фізико-хімічних досліджень, були розроблені склади мас низькотемпературного фарфору та отримані зразки господарчо-побутового фарфору з температурою випалу 1150 °С.

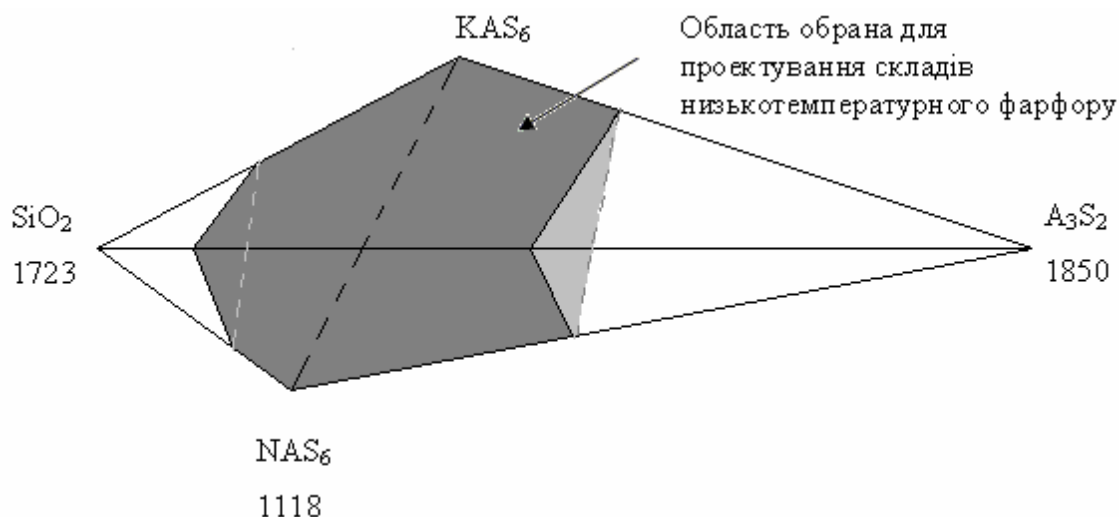


Рисунок 1 – Область для проектування складів низькотемпературного фарфору в межах елементарного тетраедра  $KAS_6-NAS_6-A_3S_2-S$

Отримані матеріали характеризуються водопоглинанням  $W \leq 0,5 \%$ , межею міцності на стиск  $\sigma_{ст} \sim 37$  МПа та високими естетичними властивостями. Оцінка білизни зразків, випалених в умовах нейтральної пічної атмосфери, яка здійснювалась за спектроколориметричним методом з використанням кольорової системи  $L^*a^*b^*$ , показала, що показники яскравості зразків, в якості флюсуючої складової яких використовували малозалізисті граніти змінюються в межах  $75,5 \div 81,5 \%$ , тоді як для зразків, що містили продукти збагачення пегматитів (ПШМ), цей показник досягає  $81,5 \div 86,0 \%$ .

Проведення рентгенофазових досліджень зразків низькотемпературного фарфору показало, що їх фазовий склад представлений мулітом, кварцом та залишками нерозчинених польових шпатів. Це свідчить про те, що фазовий склад синтезованого матеріалу повністю відповідає фазовому складу композицій, які знаходяться в межах елементарного тетраедру № 66, рекомендованого нами для проектування складів фарфору із зниженою температурою випалу.

Таким чином, аналіз діаграми стану оксидів  $K_2O-Na_2O-Al_2O_3-SiO_2$ , на якій базується технологія фарфору, та проведені фізико-хімічні розрахунки дозволили визначити область, перспективну для проектування складів низькотемпературного фарфору, що дало змогу знизити температуру випалу виробів на  $200 \text{ }^\circ\text{C}$  в порівнянні з традиційною технологією. Матеріал, отриманий в умовах прискореного режиму при максимальній температурі  $1150 \text{ }^\circ\text{C}$  випалу, характеризується комплексом високих експлуатаційних та естетичних властивостей і задовольняє вимоги ГОСТ 28390-89 «Изделия фарфоровые. Технические условия» [3].

[1] Мороз И.И. Совершенствование производства фарфоро-фаянсовых изделий / Мороз И.И. – К.: Техника, 1988. – 272 с.

[2] Бережной А.С. Многокомпонентные щелочные оксидные системы / Бережной А. С. – К. : Наукова думка, 1988. – 200 с.

[3] ГОСТ 28390-89 Изделия фарфоровые. Технические условия.

## ХЕМОСОРБЦИЯ ОКСИДА СЕРЫ (IV) ВОДНЫМИ РАСТВОРАМИ ЭТАНОЛАМИНОВ

*Шестака А. А.*

Физико-химический институт защиты  
окружающей среды и человека, г. Одесса  
*shestaka@list.ru*

Этаноламины являются эффективными хемосорбентами кислых газов, в частности оксида серы (IV), из технологических газо-воздушных смесей [1]. В продолжение исследований [1] на основании данных рН-, редокс- и кондуктометрии показано, что продуктами взаимодействия  $\text{SO}_2$  с этаноламинами (моно-, ди-, три-, метилмоно-, метилдиэтаноломином (МЭА, ДЭА, ТЭА, ММЭА, МДЭА, соответственно)) в водных растворах являются “ониевые” сульфиты (I), гидросульфиты (II) и пиросульфиты (III).

Образованию вышеуказанных “ониевые” солей соответствуют положения максимумов на дифференциальных рН-метрических кривых титрования водных растворов этаноламинов газообразным оксидом серы (IV), положения минимумов на дифференциальных редокс-метрических кривых, а также положения экстремумов, начала (конца) плато на кондуктометрических кривых ( $\Delta\kappa - f(Q_{\text{SO}_2})$ ).

Найдены корреляции между характеристиками рН-метрического титрования: высотой полускачка на интегральной кривой ( $\Delta\text{pH}_{1/2}$ ), значением максимума на дифференциальной кривой ( $\text{dpH}/\text{dp}Q_{\text{SO}_2}$ ), а также площадью поверхности под максимумом на дифференциальной кривой ( $S_{1/2}$ ) – и устойчивостью “ониевых” сульфитов ( $\beta_1$ ) (табл.).

Установлено, что устойчивость комплексов I уменьшается в ряду (в скобках – величины  $\text{p}K_a$ ):

ММЭА (9,6) > МЭА (9,20) > ДЭА (8,88) > МДЭА (8,5) > ТЭА (7,8).

Представленный порядок лигандов в ряде коррелирует с их основностью.

Установлено, что с ростом температуры константы образования сульфитов моноэтаноламмония уменьшаются.

Препаративно выделенные “ониевые” сульфитные комплексы охарактеризованы методами элементного анализа и ИК-спектроскопии. Обсуждаются возможности использования водных растворов этаноламинов в качестве абсорбентов, применяемых для санитарной очистки воздуха от  $\text{SO}_2$

Табл. Характеристики, описывающие относительную устойчивость сульфитов этаноламмония в растворах

Т, К	dpH/dpQ <sub>SO<sub>2</sub></sub>	pβ <sub>1</sub>	ΔG, кДж/моль	Площадь пика, S <sub>1/2</sub>	ΔpH <sub>1/2</sub>
ММЭА (pK <sub>a</sub> = 9,60)					
293	39,6	-20,43	-114,54	0,223	1,64
313	15,5	-17,37	-104,03	0,151	0,91
МЭА (pK <sub>a</sub> = 9,20)					
283	37,3	-20,65	-111,82	0,315	2,16
288	26,7	-20,31	-111,92	0,205	1,32
293	22,8	-19,74	-110,67	0,180	1,19
303	20,2	-18,84	-109,23	0,155	1,02
313	15,1	-16,63	-101,63	0,138	1,01
ДЭА (pK <sub>a</sub> = 8,80)					
293	15,3	-17,38	-97,44	0,083	1,03
313	7,71	-13,00	-77,86	0,080	0,61
МДЭА (pK <sub>a</sub> = 8,50)					
293	9,53	-16,28	-91,27	0,180	1,00
ТЭА (pK <sub>a</sub> = 7,80)					
293	14,8	-15,23	-85,39	0,116	0,75
313	3,85	-13,98	-83,73	0,087	0,66

[1] Гельмбольдт В.О., Хома Р.Е., Эннан А.А. Органические основания в процессах улавливания и утилизации оксида серы (IV) (обзор) // Энерготехнологии и ресурсосбережения. – 2008. - № 4. – С. 51 – 58.

[2] Хома Р.Е., Шестака А.А., Гельмбольдт В.О. Состав и относительная устойчивость продуктов взаимодействия оксида серы (IV) с водными растворами этаноламинов // Вопросы химии и химической технологии. – 2009. - № 5. – С. 86-89.

# АНАЛІТИЧНА ХІМІЯ

## ХРОМАТОГРАФІЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ АРОМАТИЧНИХ СПОЛУК

*Баканович Ю. В.<sup>1</sup>, Левчук І. В.<sup>2</sup>, Забава Л. К.<sup>1</sup>*

<sup>1</sup> Національний університет „Києво-Могилянська академія”

<sup>2</sup> Центр випробувань продукції Укрметртестстандарту, м. Київ  
*ulechka\_sumy@mail.ru*

Сьогодні у виробництві більшості харчових продуктів широко застосовують штучні ідентичні замінники природних компонентів і синтетичні добавки різного призначення, наприклад ароматизатори, вміст яких заборонений ДСТУ 41506:2003, але достатньо не контролюється.

Синтетичні ароматизатори – це суміші ароматичних речовин, які у своєму складі містять щонайменше одну синтезовану речовину, якої у природі не існує. Застосування таких ароматизаторів шкодить здоров'ю людини, особливо дітей, оскільки часто ароматизатори містять токсичні речовини [1].

Для дослідження синтетичних ароматизаторів фахівці застосовують хроматографічні методи, зокрема найефективніше – газову хроматографію (ГХ), яка дозволяє визначити точний склад ефірних олій, тобто мати повну інформацію про кількість і властивості окремих компонентів. Хоч ГХ була відкрита тільки у 1952 р., теорія процесу розділення сумішей речовин цим методом нині розроблена значно глибше, ніж іншими методами [2].

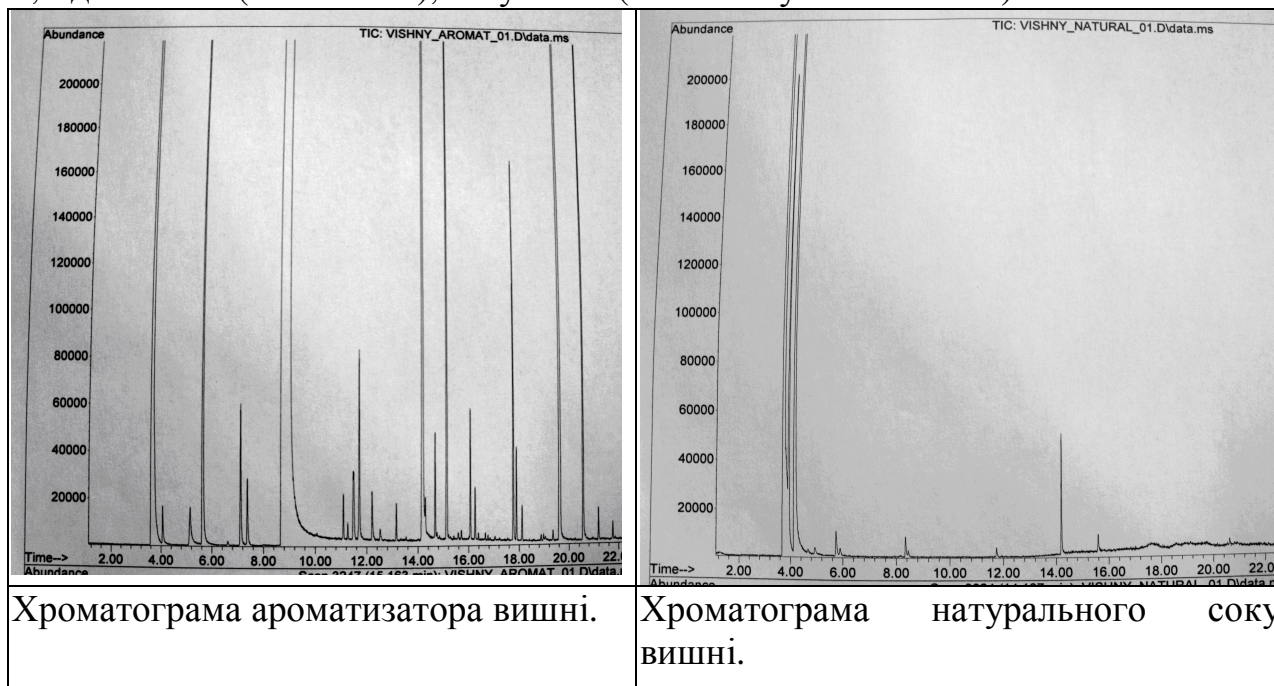
Позаяк смак харчових продуктів складний, а запах є однією з головних складових його сприйняття, сучасні методи контролю складу харчових продуктів ґрунтуються на дослідженні хімічної природи запахів, завдяки легкості більшості їхніх компонентів.

Концентрація важливих смакових компонентів у харчових продуктах складає  $10^{-4}$  % або й менше, тому необхідно їх екстрагувати, щоб отримати кілька міліграмів олії чи екстракту. Ці екстракти є складними сумішами, що містять зазвичай більше 200 сполук, які без виключення необхідно визначати, бо від кожної з них може залежати створення специфічного запаху і смаку. Саме тому метод ГХ є найбільш перспективним, оскільки він призначений для аналізу летких речовин, поєднує високу чутливість і селективність з можливістю аналізу компонентів у широкому інтервалі концентрацій [3].

Як відомо для визначення летких ароматичних компонентів різної природи методом ГХ найважливішими умовами є температурний режим аналізу і газ-носії для розділення компонентів. На прикладі дослідження натурального вишневого соку та штучного вишневого ароматизатора було підібрано умови проведення їх якісного аналізу та ідентифікації: інжекційна система з діленням потоку (*split*), температура – до 200°C, газ-носії – гелій, високотемпературна капілярна колонка HP-5MS ( $t_{\text{макс}}$  – 325°C), детектор маселективний, об'єм введеної проби – 1,0 мкл.

Результати аналізу показали, що досліджувані проби продуктів містять зовсім різні компоненти. Так, натуральний вишневий сік містить лише кілька компонентів, які зумовлюють його аромат: ацетальдегід (фруктовий запах), бензальдегід (запах мигдалю), етанол, оцтову кислоту. А у складі вишневого

ароматизатора виявлено значно більше компонентів: лімонен (цитрусовий запах), бензальдегід (запах мигдалю), етилацетат (ароматизатор ідентичний до натурального), фенілметилацетат (запах нагадує жасмин; подразнює слизові оболонки), пропіленгліколь (Е 1520, може шкодити мозку, печінці і ниркам), 1,3-діоксолан (токсичний), 1-бутанол (запах сивушного масла).



Отже, завдяки експериментально встановленим умовам аналізу методом газової хроматографії вдалося ретельно дослідити якісний склад як натурального продукту, так і штучного ароматизатора, що дасть можливість ідентифікувати харчові продукти, та підтверджувати їхню безпечність.

- [1]. Исупов В. П. Пищевые добавки и пряности. История, состав и применение. – СПб.: ГИОРД, 2000. – 176с.
- [2]. Винарский В.А. Хроматография [Электронный ресурс]: Курс лекций в двух частях: Часть 1. Газовая хроматография. Мн.: Научно-методический центр “Электронная книга БГУ”, 2003. — Режим доступа: <http://anubis.bsu.by/publications/elresources/Chemistry/vinarski.pdf>.
- [3]. Хмельницкий Р. А., Бродский Е. С. Хромато-масс-спектрометрия (Методы аналитической химии). — М: Химия, 1984. — 216с.

## ВИЗНАЧЕННЯ МЕТАЛАКСИЛУ ЯК ДІЮЧОЇ РЕЧОВИНИ ФУНГІЦИДІВ У РОСЛИННІЙ СИРОВИНІ

*Бараболя Т. Ф.<sup>1</sup>, Левчук І. В.<sup>2</sup>, Шевченко Н. О.<sup>2</sup>, Забава Л. К.<sup>1</sup>*

<sup>1</sup> Національний університет „Києво-Могилянська академія”

<sup>2</sup> Укрметртестстандарт, м. Київ, вул. Метрологічна, 4

*tetiana.chemistry@gmail.com*

На сьогодні у сільському господарстві для захисту рослин (зернових, овочевих та плодово-ягідних культур) від грибкових захворювань досить широко застосовують системні фунгіциди такі як: Ацидан, Апрон XL 350 ES, Ридоміл Голд МЦ 68WG та Юнкер. Діючою речовиною цих азотовмісних пестицидів, дозволених для використання на території України, є металаксил (N-(2,6-диметилфеніл)-N-(2-метоксиацетил)-аланіну метиловий естер), що відноситься до класу феніламідів, групи ацилаланінів (C<sub>15</sub>H<sub>21</sub>NO<sub>4</sub>; молекулярна маса – 279,3). Цей фунгіцид відомий ще під назвами алацид, апрон, ридоміл і належить до препаратів III класу токсичності, викликає подразнення шкіри та очей (коефіцієнти, що характеризують загальнотоксичну дію металаксилу, становлять: для щурів – 2,5 мг/кг маси тіла, для мишей – 37,7 мг/кг, для собак – 8,0 мг/кг; для людини – 0,03 мг/кг) [2].

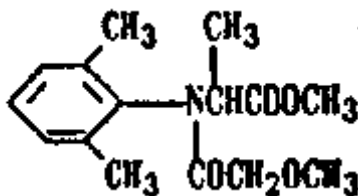


Рис. 1. Структурна формула металаксилу.

Забезпечення точного визначення металаксилу є важливим як для контролю чистоти харчових продуктів безпосередньо для споживачів, так і для експорту сировини закордон. Саме тому перевірку зернових на вміст металаксилу треба здійснювати відповідно до міжнародних стандартів, які не відповідають вітчизняним, бо мають завищені вимоги щодо вмісту цього фунгіциду. Отже, виявлення залишків пестицидів потребує вищої чутливості методів кількісного аналізу [4].

Метою цих досліджень є встановлення оптимальних умов кількісного визначення металаксилу у рослинній сировині. Найбільш ефективним методом інструментального аналізу залишкових кількостей пестицидів є газорідинна хроматографія [1].

У ході експерименту матрицею для металаксилу переважно був ячмінний солод. Вибір обґрунтовується як широким застосуванням фунгіцидів на основі цієї сполуки для захисту саме зернових культур, так і масштабністю використання солоду в харчовій промисловості.



Методика аналізу включає такі стадії:

- приготування проби (екстракція пестициду, фільтрування, рідинно-рідинне розділення, очищення екстракту за допомогою колонкової хроматографії, концентрування);
- хроматографічне розділення отриманих проб з використанням внутрішнього стандарту;
- підтвердження результатів аналізу (за наявності позитивного сигналу) методом мас-спектрометрії [1, 3].

Умови хроматографічного визначення встановили, використовуючи загальну стандартизовану методику аналізу вмісту пестицидів в харчових продуктах і враховуючи хімічні та фізичні властивості металаксилу. Результатами дослідження доведено, що найбільш оптимальними параметрами аналізу металаксилу є:

- використання ацетону як екстрагенту, хлороформу та водного розчину хлориду натрію як органічної та неорганічної фаз для рідинно-рідинного розділення, підкисленого хлоридною кислотою силікагелю як сорбенту, а також азоту для концентрування проб перед введенням їх до хроматографа;
- застосування для безпосереднього хроматографічного визначення трибутилфосфату як внутрішнього стандарту, хімічно інертного і спорідненого до металаксилу; 5%-фенілдиметилполісилоксанової нерухомої фази, нанесеної на кварцову капілярну колонку; гелію як найлегшого газу-носія; термойонного детектора, чутливого до нітрогенвмісних сполук [1, 3].

Встановлені умови забезпечують досить високу ефективність кількісного аналізу металаксилу, а саме – ступінь вилучення до 98%; межу виявлення методу – 0,005 мг/кг; межу кількісного визначення – 0,01 мг/кг; коефіцієнт повернення – 87-120%; збіжність та відтворюваність досліду, а також дають можливість визначати металаксил у присутності фосфорорганічних пестицидів і гербіцидів групи сим-триазинів.

[1]. Клисєнко М.А., Александрова Л.Г., Демченко В.Ф., Макарьчук Т.Л. Аналітична хімія залишкових кількостей пестицидів / М.А. Клисєнко. – К.: ЕКОГІНТОКС, 1999.

[2]. Металаксил. Энциклопедии, словари, справочники / Пестициды и регуляторы роста растений. [Електронний ресурс] - Режим доступу: <http://www.cnsnb.ru/AKDIL/0034/base/RM/000362.shtm>.

[3]. Національний стандарт України. Продукти харчові нежирові. Визначення вмісту залишків пестицидів газохроматографічним методом. Ч. 1-3. К.: Держспоживстандарт України, 2004.

[4]. Новожилова Е.В. Порівняльний аналіз переліку пестицидів, дозволених до використання на зернових в українській та міжнародній практиці / Е.В. Новожилова. - К., 2009. - 34 с.

## ВИКОРИСТАННЯ ДЕЯКИХ АЗОБАРВНИКІВ ДЛЯ СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧНОГО ВИЗНАЧЕННЯ СУЛЬФАНІЛАМІДІВ

*Бойко М. Я., Стоколоса Л. Я.*

Львівський національний університет імені Івана Франка

*boiko\_maria@ukr.net*

Сульфаніламідні препарати давно використовувались в медичній практиці як ефективні антибактеріальні засоби, однак вони не втратили своєї актуальності і на даний час, оскільки, проводиться синтез і дослідження біологічної активності нових представників цього класу.

Для кількісного визначення сульфаніламідів (СА) використовують хроматографічні, імунохімічні, титриметричні методи аналізу, більшість з яких потребують дорогого обладнання, реактивів і стандартів дуже високої чистоти. Спектрофотометрично СА визначають за їх поглинанням в ультрафіолетовій області, проте ці методики є неселективними.

Нами досліджено взаємодію сульфаніламідів з азобарвниками тропеолінового ряду (тропеоліном О (TrO), тропеоліном ОО, тропеоліном ООО-І, тропеоліном ООО-ІІ), алізаринового ряду (алізариновим жовтим, Р алізариновим жовтим ЖЖ), конго червоним, 1-(2-піридилазо)резорцином, 2-(4-піридилазо)-нафтолом-2. У літературі немає даних про спектрофотометричні дослідження взаємодії СА з азобарвниками. Серед досліджених азобарвників лише тропеолін О та 1-(2-піридилазо)резорцин виявились ефективними спектрофотометричними реагентами на сульфаніламід, сульфатіазол, сульфаметоксипіридазин, сульфаметазин, сульфамеразин, сульфаметоксазол, сульфамонетоксин, сульфадиметоксин, сульфадіазин, сульфагуанідин. Така вибірка взаємодія може бути пояснена наявністю ОН-замісників в бензольному кільці барвника в орто- і пара-положенні до азогрупи, оскільки в молекулах всіх інших досліджених барвників такого угруповання немає. Реакція TrO з сульфаніламидами значно чутливіша, тому вона може бути використана для розробки методики визначення СА в фармацевтичних субстанціях.

Утворення забарвленого продукту взаємодії TrO з сульфаніламидами відбувається у дві стадії – діазосполучення та азоз'єднання. Діазотування первинної аміногрупи сульфаніламіду ефективно проходить у середовищі 0,5 М хлоридної кислоти під дією десятикратного надлишку натрій нітриту при кімнатній температурі. Наступна стадія – азосполучення відбувається у лужному середовищі після нейтралізації кислоти натрій гідроксидом до рН=10–11, де утворена діазосіль реагує з барвником. Максимальний вихід продукту спостерігається через 20 – 30 хвилин після змішування реагентів на стадії діазотування, яка є лімітуючою та практично миттєво на стадії азосполучення. Світлопоглинання продукту азосполучення залишається постійним впродовж 3–4 годин. Утворений продукт характеризується двома максимумами поглинання при 340 нм та 600нм.

## ЗАСТОСУВАННЯ СУЛЬФОФТАЛЕЇНОВИХ БАРВНИКІВ У КІЛЬКІСНОМУ ВИЗНАЧЕННІ ДЕЯКИХ ПРОТИГРИБКОВИХ ПРЕПАРАТІВ

*Бурлака Ю. В.*

Запорізький державний медичний університет

*monaykina@gmail.com*

Спектрофотометричний аналіз є одним з найбільш розповсюджених методів для встановлення доброякісності лікарських препаратів завдяки доступності, простоті та швидкості виконання, високій точності вимірів, а також використанню відносно недорогої сучасної апаратури. Отже пошук та розширення асортименту високочутливих реагентів і розробка доступних та експресних методик кількісного визначення лікарських засобів є важливим питанням на сучасному етапі розвитку фармацевтичного аналізу.

Деякі сульфофталеїнові барвники, а саме бромкрезоловий зелений (БКЗ) та бромкрезоловий пурпуровий (БКП), успішно використовуються в якості кольорореагентів для спектрофотометричного визначення деяких лікарських препаратів через свою здатність утворювати комплекси з переносом заряду з речовинами, що містять у своїй структурі основний атом азоту [ 1 – 3].

Метою нашої роботи була розробка способів кількісного визначення клотримазолу та міконазолу в лікарських формах на основі їх реакцій з вищезазначеними реагентами.

В ході експерименту було встановлено, що БКЗ реагує з міконазолом, а БКП – з клотримазолом, у середовищі безводного хлороформу з утворенням забарвлених продуктів жовтого кольору з максимумами світлопоглинання при 424 нм та 410 нм відповідно. Саме наявність нових смуг поглинання при 424 нм та 410 нм і відсутність їх на спектрах реагентів дає можливість припустити, що в результаті реакції між даними препаратами, що мають основний атом азоту, та сульфофталеїновими барвниками, що виступають донорами протонів, утворюються комплекси з переносом заряду. За допомогою методу неперервних змін (метод ізомолярних серій) та методу насичення (метод молярних співвідношень) були визначені стехіометричні співвідношення реагуючих речовин, які в обох випадках становили 1:1.

Досліджувані реакції характеризуються високою чутливістю, так для міконазолу відкривальний мінімум становить 1,21 мкг/мл, а для клотримазолу – 0,70 мкг/мл. Лінійність методик підтверджується в діапазоні концентрацій 1,0 – 2,0 мг/100 мл для міконазолу і 0,5 – 1,0 мг/100 мл для клотримазолу.

Нами було розроблено нову методику кількісного визначення клотримазолу з БКП у препаратах «Клотримазол» – таблетки вагінальні 0,1 г (Борщагівський ХФЗ (Україна), серія 121009), «Кандид» – розчин для зовнішнього застосування 1% фл. 20 мл та «Кандид» – розчин для місцевого застосування 1% фл. 15 мл (Glenmark (Індія), серії 01901001 та 01900212 відповідно), та міконазолу з БКЗ у препараті «Гінезол 7» – супозиторії вагінальні 100 мг (Sagmel (США), серія 9104).

Для даних методик згідно Державної Фармакопеї України були визначені такі валідаційні характеристики як лінійність, збіжність, правильність та робасність. Встановлено, що методики є валідними за цими показниками та можуть бути рекомендовані для застосування в лабораторіях з контролю якості лікарських засобів.

[1] Al-Ghannam S.M. A simple spectrophotometric method for the determination of  $\beta$ -blockers in dosage forms / Al-Ghannam S.M. // J. of Pharm. and Biom.l Anal. – 2006.– № 40. – P. 151–156.

[2] Spectrophotometric determination of hyoscine butylbromide and famciclovir in pure form and in pharmaceutical formulations / Gouda A. A., El Shafey Z., Hossny N., El-Azzazy R. // Spectrochim. Acta. – 2008.– № 70. – P. 785–792.

[3] Spectrophotometric determination of gatifloxacin in pure form and in pharmaceutical formulation / Amin A. S., El-Fetouh Gouda A. A., El-Sheikh R., Zahran F. // Spectrochim. Acta. – 2007.– № 67. – P. 1306–1312.

## КОНЦЕНТРУВАННЯ СЛІДОВИХ КІЛЬКОСТЕЙ ТЬ(III) НА Na-ФОРМИ ЗАКАРПАТСЬКОГО КЛИНОПТИЛОЛІТУ

*Вивюрська О. А.*

Львівський національний університет ім. І.Франка  
*vyviurska\_olga@ukr.net*

Різноманітність властивостей, розширення сфери застосування, а також низький вміст лантаноїдів у мінералах обумовлює актуальність пошуку ефективних і селективних сорбентів цих РЗЕ. Природні цеоліти мають ряд переваг перед іншими сорбентами, зокрема це здатність концентрувати слідові кількості речовин, висока сорбційна ємність та вибірковість, стійкість до агресивних середовищ, здатність до регенерації і термостійкість. Як відомо, Українське Закарпаття володіє потужними родовищами цеолітових порід (з сумарними запасами понад 1 млрд. тонн), у яких переважаючими є поклади клиноптилоліту. Даний факт і забезпечує доступність цього сорбенту для різних наукових цілей.

З метою покращення оптимальних умов концентрування досліджуваних іонів варто звернути увагу і на модифіковані форми клиноптилоліту. Зокрема у даному випадку для дослідження нами було обрано Na-форму закарпатського клиноптилоліту як перспективний сорбент іонів ТЬ(III).

Встановлення оптимальних умов концентрування іонів ТЬ(III) на Na-клиноптилоліті проводили у динамічних умовах. Досліджено, що на Na-формі цеоліту селективно сорбуються слідові кількості іонів ТЬ(III). Показано, що найкраща сорбційна ємність сорбенту спостерігається при концентруванні досліджуваних іонів з слабколужних водних розчинів. Проведено комплекс робіт для дослідження впливу попередньої термічної обробки на сорбційну ємність Na-клиноптилоліту щодо іонів ТЬ(III). Показано, що попереднє прожарювання сорбенту сприяє підвищенню його сорбційної здатності щодо іонів ТЬ(III). Максимальну сорбційну ємність, яка становить 9,7 мг ТЬ(III) /г сорбенту, проявляють зразки Na-клиноптилоліту, прожарені за 700 °С.

Досліджено умови десорбції іонів ТЬ(III) з модифікованих форм клиноптилоліту в статичних умовах. Найкращими десорбентами є розчини нітратної (1:1) і хлоридної (1:1) кислот. Вивчено вплив деяких сторонніх іонів ( $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ) на сорбцію ТЬ(III) на Na-клиноптилоліті в динамічних умовах.

## КОНФОРМАЦИОННЫЕ СОСТОЯНИЯ КАТИОННЫХ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТОВ В ПРИСУТСТВИИ ОРГАНИЧЕСКИХ РЕАГЕНТОВ

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

Днепропетровский национальный университет им. О. Гончара

*g-e-a@list.ru*

Организованные среды являются одним из ярких примеров совершенствования аналитических определений, связанных с применением биоподобных систем для интенсификации аналитических реакций и процессов. Взаимодействие в водной среде полиэлектролитов с высокой плотностью зарядов с противоположно заряженными полимерами, ПАВ или органическими реагентами (ОР) приводит, соответственно, к самопроизвольному образованию интерполиэлектролитного, ПАВ/полиэлектролитного комплекса или ОР - полиэлектролитного (ОР-ПЭ) ассоциата. При стехиометрическом соотношении зарядов ( $z=1=[+]/[-]$ ) комплексы агрегируют и затем седиментируют.

При взаимодействии анионных форм красителя фенолового красного (ФК) с полигексаметиленгуанидиний хлоридом (ПГМГ) образуется первичная матрица – ионный ассоциат  $(\text{ПГМГ})_{n=56} \cdot 8 \cdot \text{R}^{2-}$ , на которую при избытке красителя, наслаивается менее депротонизированная форма. Образуются агрегаты  $(\text{ПГМГ})_{n=56} \cdot 8 \cdot \text{R}^{2-} \cdot (\text{HR}^-)_x$  ( $x = 4, 8, 19, 46$ ), состав которых установлен спектрофотометрическим, турбидиметрическим, рефрактометрическим и кондуктометрическим методами. Конформационные превращения макромолекулы полимера в присутствии ОР согласуются с рассчитанными структурами, которые получены методами компьютерного моделирования. Структура и динамические свойства системы  $(\text{ПГМГ})_{n=28} \cdot 4 \cdot \text{R}^{2-} \cdot (\text{HR}^-)_6$  представлены на рисунке. Квантово-химические расчеты проводили методом ММ+ с полной оптимизацией геометрии. Предварительная оптимизация проводилась методом молекулярной механики (процедура ММХ), норма градиента не превышала 0,1 ккал/(А·моль), алгоритм Полака-Рибьере.

При агрегировании на первичной матрице форм красителя  $\text{HR}^-$ , молекула ПГМГ сжимается, сворачивается в глобулу, при полной нейтрализации заряда – коллапсирует. Гидрофильная часть молекулы ОР направлена в водную фазу.

Найденные закономерности положены в основу нового подхода для спектрофотометрического определения ПГМГ в водных растворах дезинфицирующих средств.

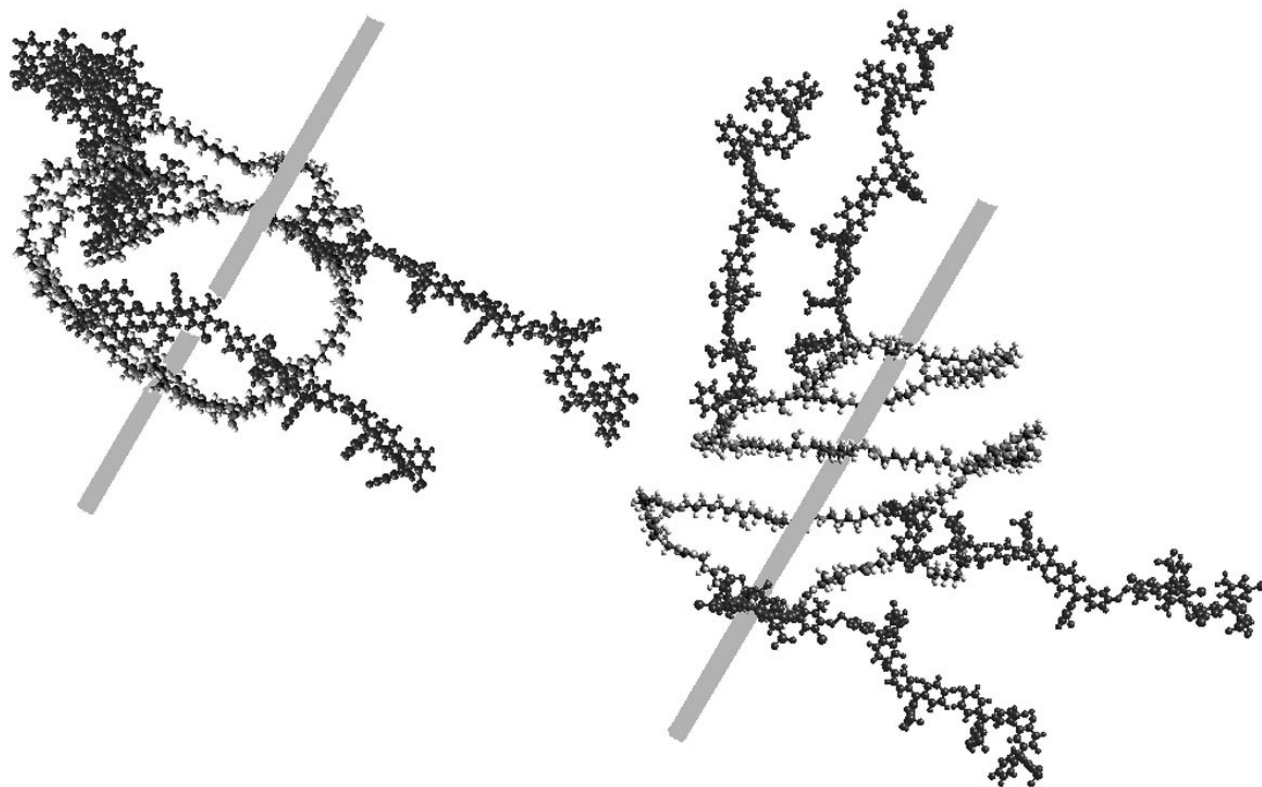


Рис. Агрегат  $(\text{ПГМГ})_{n=28} \cdot 4 \cdot \text{R}^{2-} \cdot (\text{HR}^{1-})_6$ .

## МОДИФІКОВАНІ НЕЙРОННІ МЕРЕЖІ ЯК ЗАСІБ КЛАСИФІКАЦІЇ БАГАТОПАРАМЕТРИЧНИХ ОБ'ЄКТІВ

*Діденко А. Г., Краснянчин Я. М., Пантелеймонов А. В.*  
Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна  
*malushka2403@rambler.ru*

В аналітичній хімії у виявленні фальсифікатів, встановленні справжності та проведенні контролю якості, важливу роль відіграє класифікація сполук.

Класифікація об'єктів займає важливе місце серед математичних методів для побудови адекватних моделей. В задачах класифікації багатопараметричних об'єктів проблемою є вибір методів та алгоритмів.

Нейронні мережі – адекватний метод моделювання, що дозволяє відтворювати складні залежності, алгоритми яких застосовуються і для вирішення задач класифікації даних.

Задачею даної роботи було дослідження результатів класифікації, що надають модифіковані нейронні мережі, зокрема, метод LVQ-мереж. Вказаний метод є модифікацією призначення ваг, функцій ініціалізації, активації, налагодження параметрів, тощо.

Процедури класифікації методами k-середніх та нечіткі алгоритми не завжди відображають правильне відношення даних до певних класів. Водночас, задачі адекватно вирішуються за допомогою модифікованих LVQ-мереж.

Використали алгоритм класифікації за допомогою LVQ-мереж, реалізований в програмному пакеті Matlab.

У якості модельних використовували двохієрархічні та дугоподібні дані, що мають набір двох ознак, та дані ірисів, що характеризуються чотирма ознаками (класичні дані для перевірки дієздатності алгоритмів класифікації). Також застосовували алгоритм LVQ-мереж до зразків продуктів харчування та розчинників.

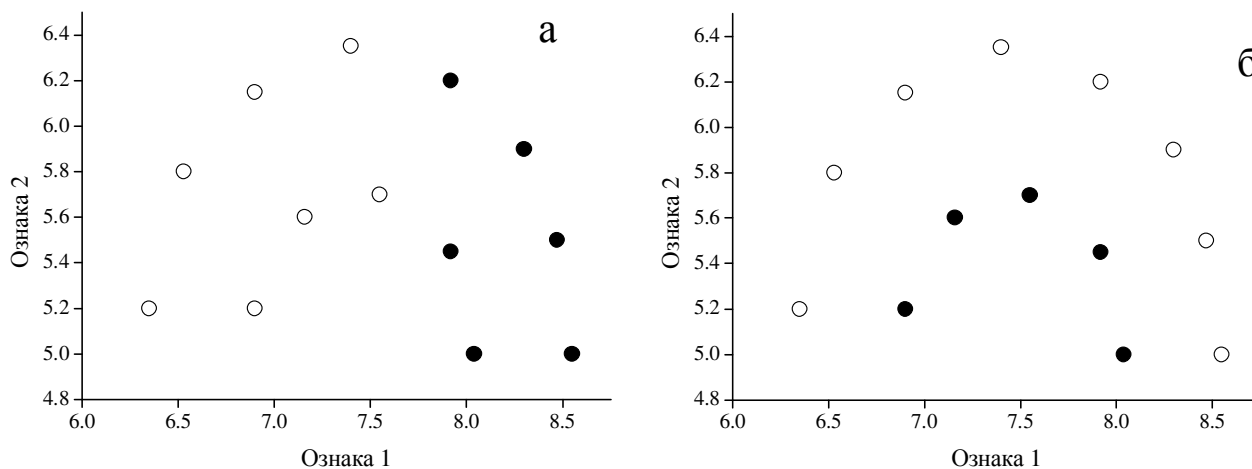


Рис. Віднесення об'єктів дугоподібної структури до різних класів (показані символами ○ та ●) методом k-середніх (а) та за допомогою алгоритму LVQ-мереж (б)



Результати показали, що використання методу класифікації, заснованого на алгоритмах штучних нейронних мереж, дає правильне віднесення об'єктів незалежно від контролюючих параметрів.

## СОРБЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ТИТАНА

*Ермолаева М. С.*

Харьковский национальный университет им. В. Н. Каразина

*ermolaeva\_maya@mail.ru*

Для определения следовых количеств элементов в биологических, геологических и экологических образцах необходимы чувствительные, экспрессные, аналитические методики, дающие воспроизводимые результаты. Прямое определение малых концентраций современными физическими методами, такими как атомно-эмисионная спектроскопия, зачастую затруднено. Основные осложнения связаны не только с недостаточной чувствительностью этого метода, но и со значительными матричными эффектами. Именно поэтому, как правило, необходима предварительная концентрация следовых элементов, подлежащих определению. В последнее время диоксид титана привлекает внимание исследователей как перспективный материал для получения сорбентов, характеризующихся большой площадью поверхности и высокой обменной емкостью. Предлагается использовать его в экологическом анализе для концентрирования широкого ряда элементов, таких как Au, As, Se, Sb, Cu, Mn, Cr, Ni, La, Yb та Dy.

В данной работе, в качестве сорбционного материала был получен диоксид титана с частицами субмикронного размера методом осаждения. В большинстве известных методик получения такого сорбционного материала исходными веществами являются органические соединения титана. В нашей работе исходным веществом для синтеза был металлический титан, который растворяли в смеси  $H_2SO_4$  с  $H_2O$  в соотношении 1:5. Затем путем медленного добавления раствора аммиака в сернокислый раствор титана (рН 7-7,5) при постоянном перемешивании получали гидроксид титана. Полученную суспензию отфильтровывали и промывали осадок бидистиллированной водой до негативной реакции на сульфаты. Влажный осадок гидратированного диоксида титана высушивали при 100 °С, а также подвергали обработке в муфельной печи при 300 °С, 500 °С и 700 °С. Также для увеличения удельной площади поверхности перед осаждением добавляли этиленгликоль 1:1000, а также небольшие количества активированного угля. Промытый влажный осадок прокаливали в муфельной печи при 700 °С.

Состав и морфология поверхности образцов были исследованы при помощи сканирующей электронной микроскопии, структура подтверждена методом РФА; определены удельная поверхность методом БЭТ и пористость полученных образцов.

Изучено влияние рН на сорбционные свойства полученных материалов по отношению к ионам Tb, Eu, Cd, Ce, Y, Nd, Sm, Sr, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn.

Изучены сорбционная емкость образцов и оптимальные условия извлечения Ce, Eu и Cd из водных растворов.

Показано отсутствие мешающего влияния со стороны макроэлементов, присутствующих в природных водах.

## ЭКСПРЕССНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФЕРРОЦЕНА И N-МЕТИЛАНИЛИНА В БЕНЗИНЕ

*Змеева А. В., Рокун А. Н.*

Донецкий национальный университет  
*antzmeeva@yandex.ru*

В состав бензинов добавляют различные присадки, повышающие октановое число. Самыми распространенными из них являются «АДА», «Стандарт-Максимум», «МАФ», содержащие, как ферроцен, так и монометиланилин (ММА) или метил-третбутиловый эфир. Отсутствие нормативных документов, ограничивающих или запрещающих использование присадок, привело к фальсификации бензинов как нефтеперерабатывающими компаниями, так и владельцами заправочных станций. Такие бензины при сгорании образуют оксиды железа и не сгоревшие полностью сопутствующие органические вещества, которые откладываются на отдельных частях двигателя и приводят к его быстрому износу.

В связи с этим разработка методов контроля качества товарных бензинов на содержание ферроцена и монометиланилина является актуальной задачей. Существующие методики очень трудоемки и длительны по времени, а для оперативного контроля необходимы простые и экспрессные методы анализа.

С целью разработки экспрессного метода определения ферроцена и монометиланилина, нами была исследована цветная реакция ферроцена и монометиланилина с солями железа в присутствии комплексообразователя и закрепителя, нанесенных на бумагу, а также для экстракционно-фотокolorиметрического и визуально-колориметрического определения.

При взаимодействии растворов ферроцена в бензине с солями железа образуются окрашенные соединения. В зависимости от концентрации ферроцена на бумаге или в бензине появляется пятно синего или сине-зеленого цвета различной интенсивности. При взаимодействии растворов ММА в бензине с водными растворами солей железа водная фаза окрашивается в изумрудно-зеленый цвет, интенсивность которого зависит от концентрации ММА.

При выборе оптимальных условий проведения фотометрической реакции изучено влияние различных факторов, обеспечивающих наибольшую контрастность изменения окраски: рН раствора реагента, концентрации реагента, времени контакта фаз, компонентного состава бензинов, состава комплексообразователя. Применяли визуальное и фотокolorиметрическое детектирование аналитического сигнала. Отсутствие систематической погрешности в результатах тест-определений фероцена и метиланилина установлено на модельных растворах бензина методом «введено-найдено». Разработанные тест-методы опробованы при анализе бензинов различных марок и товаропроизводителей.

## ПОСЛІДОВНЕ СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ ІОНІВ $Zn^{2+}$ , $Cd^{2+}$ і $Mn^{2+}$ З 1-(2-ПІРИДИЛАЗО)-2-НАФТОЛОМ З ВИКОРИСТАННЯМ МЕТОДУ РАНГОВОЇ АНІГЛЯЦІЇ

*Каліненко О. С., Дрозд А. В.*

Харківський національний університет ім.В.Н. Каразіна

*drozd@univer.kharkov.ua*

Визначення декількох компонентів методами багатоконпонентного аналізу по сумарним спектрам поглинання, що вимірювався в залежності від двох незалежних параметрів, має свої особливості.

Система рівнянь має вигляд:

$$E(m, n_1, n_2) \cdot c(m, 1) = A(n_1, n_2), \quad (1)$$

де:  $E$  – тензор молярних коефіцієнтів поглинання (МКП);  $c$  – вектор концентрації;  $A$  – матриця світлопоглинання;  $m$  – число компонентів;  $n_1, n_2$  – число незалежних позицій для двох параметрів, наприклад  $n_1 = n_\lambda$  – число довжин хвиль,  $n_2 = n_{pH}$  – число значень рН.

Розв'язання такої системи методом РАФА базується на використанні матриці МКП компонента, що визначають. Цю матрицю представляють у вигляді добутку двох векторів:

$$E_j(n_1, n_2) = E1(n_\lambda, 1) Q(1, n_{pH}), \quad (2)$$

$$c = E1^+ A(Q^+)^T, \quad (3)$$

де:  $E1$  – вектор МКП при рН максимального виходу форми, що визначають;  $Q$  – вектор виходу того ж компонента від рН,  $0 \leq Q \leq 1$ .

Мета даної роботи - випробувати варіанти послідовного визначення концентрацій компонентів  $Zn^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$  з 1-(2-піридилазо)-2-нафтолом із сумарної двопараметричної залежності світлопоглинання.

Алгоритм розрахунків нами модифіковано.

Розрахунок концентрації по рівнянню  $C_{1,k} = E1^{-1} A_0 Q^{-1}$  роводиться багато разів і після кожної ітерації відновлюється матриця  $A_k = E1 Q c$  елементи якої при умові  $A_k(i,j) < A_0(i,j)$  переносяться в матрицю  $A_0(i,j) = A_k(i,j)$ .

Після розрахунку концентрації першого компонента знаходять різницеву матрицю  $\Delta D = A - A_0$ , яку використовують для визначення концентрації другого компонента.

Наведено результати аналізу модельних 2-х і 3-х компонентних сумішей. Особливістю результатів послідовного визначення є накопичення похибок у різницевому двопараметричному спектрі поглинання  $\Delta c_{Zn} < \Delta c_{Cd} < \Delta c_{Mn}$ .

Похибки визначення в двокомпонентній системі менші, ніж у трикомпонентній.

Наведено співставлення результатів аналізу трикомпонентної суміші з використанням РАФА та класичного МНК при псевдноодномірному представленні спектрів поглинання

$$E(m, N) \cdot c(m, 1) = A(N, 1), \quad N = n_1 \cdot n_2.$$

## ВЛИЯНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ МОДИФИКАТОРОВ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ МИЦЕЛЛООБРАЗОВАНИЯ КАТИОННОГО И АНИОННОГО ПАВ

*Камнева Н. Н., Варченко В. В., Куак Нгуен Кхань Нгуен, Галат М. Н.,  
Куликов А. Ю., Бойченко А. П., Логинова Л. П.*

Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина  
*ni2@mail.ru*

В связи с активным использованием ПАВ в гибридных методах химического анализа возрос интерес к изучению факторов, влияющих на характеристики мицеллообразования поверхностно-активных веществ (ПАВ). Ранее показано, что для моделирования удерживания в мицеллярной жидкостной хроматографии (МЖХ) на основе квазихимической концепции мицеллообразования необходимы значения критической концентрации мицеллообразования (ККМ) и степени связывания противоионов ( $\beta$ ) в гибридных мицеллярных элюентах, содержащих ПАВ и добавки модификатора [1]. В настоящей работе изучено влияние широкого ассортимента модификаторов мицеллярных элюентов на ККМ и  $\beta$  додецилсульфата натрия (ДСН) и, в меньшей степени, цетилпиридиний хлорида (ЦПХ).

Значения ККМ и  $\beta$  в мицеллярных растворах ПАВ определяли потенциометрически, используя мембранные электроды с откликом на анионы додецилсульфата и катионы цетилпиридиния. В растворах ДСН, который наиболее часто используют в МЖХ, определены значения ККМ и  $\beta$  в присутствии спиртов (пропанол, изопропанол, 1-бутанол, 1-пентанол), карбоновых кислот (уксусная, пропановая, 1-бутановая, 1-пентановая) и галогенпроизводных уксусной кислоты (моно-, ди-, трихлоруксусная - МХУК, ДХУК и ТХУК соответственно, и трифторуксусная, ТФУК). В растворах ЦПХ значения ККМ и  $\beta$  определены в присутствии 1- пентанола и карбоновых кислот (1-бутановая, 1-пентановая, 1-гексановая). Во всех случаях зафиксировано снижение ККМ и  $\beta$  с ростом концентрации модификатора. Исключением является система ДСН-уксусная кислота, где с ростом концентрации последней наблюдается снижение  $\beta$  при почти неизменном значении ККМ.

Установлено, что: (1) модифицирующее действие карбоновых кислот практически не отличается от действия нормальных спиртов с таким же числом углеродных атомов; (2) с увеличением углеводородного радикала модификатора на группу  $\text{CH}_2$  чувствительность степени связывания противоионов мицеллами ДСН к добавкам модификатора увеличивается в 2 раза; (3) характеристики ДСН в присутствии одинаковых объемных долей пропанола и изопропанола практически не отличаются; (4) по влиянию на ККМ ДСН галогенпроизводные уксусной кислоты располагаются в ряд: МХУК~ТФУК < ДХУК < ТХУК; по влиянию на  $\beta$  — в ряд: МХУК < ТФУК < ДХУК < ТХУК; (5) в парах близких по гидрофобности кислот (ДХУК и 1-бутановая, ТХУК и 1-пентановая кислоты), хлорпроизводные уксусной

кислоты сильнее влияют на ККМ ДСН: для одинакового снижения ККМ ДХУК требуется в 10 раз меньше, чем 1-бутановой кислоты; для снижения ККМ в 2 раза ТХУК требуется в 4.5 раза меньше, чем 1-пентановой кислоты.

1-бутановая и 1-пентановая кислоты использованы как модификаторы мицеллярного элюента при разделении методом МЖХ 11 производных фенола (фенол, 6 хлорпроизводных и 3 нитропроизводных фенола, анизол). Найденные значения ККМ и  $\beta$  ДСН в зависимости от объемной доли кислот применены для моделирования зависимостей факторов удерживания производных фенола от состава мицеллярного элюента. Уравнения моделей, основанных на квазихимической концепции мицеллообразования, хорошо описали экспериментальные данные по удерживанию производных фенола для мицеллярных элюентов, модифицированных 1-бутановой кислотой (коэффициент корреляции выше 0.99), и несколько хуже — для мицеллярных элюентов, модифицированных 1-пентановой кислотой (коэффициент корреляции 0.89 и выше).

[1] L.P. Loginova, L.V. Samokhina, A.P. Boichenko, A.U. Kulikov, J. Chromatogr. A, 1104 (2006) 190–197.

## ВИЗНАЧЕННЯ ПЛАТИНОВИХ МЕТАЛІВ В АВТОМОБІЛЬНИХ КАТАЛІЗАТОРАХ МЕТОДОМ АТОМНО-ЕМІСІЙНОЇ СПЕКТРОСКОПІ З ІНДУКТИВНО-ЗВ'ЯЗАНОЮ ПЛАЗМОЮ

*Квашина О. Л., Юрченко О. І.<sup>1</sup>, Брильова К. Ю., Шевцов М. І.<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>Харківський національний університет ім. В.Н. Каразіна

<sup>2</sup>ДНУ “НТК “Інститут монокристалів” НАН України”

80507025607@mail.ru

Вторинна та техногенна сировина є важливим джерелом дорогоцінних металів (ДМ), у тому числі платинових металів (ПМ). В останній час з'явилися “нові” види вторинної та техногенної сировини, такі як відпрацьовані автокатализатори, що потребують контролю вмісту платини, паладію і родію. Для простого та експресного визначення ПМ часто використовують спектральні методи. Чутливість та селективність метода атомно-емісійної спектроскопії з індуктивно-зв'язаною плазмою (ICP), як правило, є достатньою для визначення вмісту елементів на рівні  $n \cdot 10^{-4}$  % мас. та вище. Однак при визначенні платини, паладію та родію у вторинній та техногенній сировині виникають систематичні похибки, що призводять до завищення або заниження результатів. Тому є необхідним пошук прийомів зменшення похибок та представляється актуальною розробка універсальної методики групового визначення платини, паладію та родію в автомобільних катализаторах на рівні вмісту ПМ  $10^{-4}$  % мас та вище.

В даній роботі досліджено методи вилучення платинових металів з відпрацьованих автомобільних катализаторів, оскільки частково платинові метали знаходяться у вигляді оксидів, нерозчинних у суміші HCl і HNO<sub>3</sub> та інших сумішах кислот. Тому використовувалися наступні засоби переведення платинових металів у розчин:

- окислювальне спікання з пероксидом натрію;
- термічне відновлювання;
- розкладення у мікрохвильовій печі;
- відновлювання етиловим спиртом.

Фінальною стадією усіх перерахованих вище методів вилучення металів була обробка сумішшю кислот HCl і HNO<sub>3</sub> у співвідношенні 1:4 при нагріванні.

Встановлено, що оптимальним засобом пробопідготовки для ICP - аналізу (прибор Trace Scan Advantage фірми Thermo Jarrell Ash, США) є розкладення катализаторів у суміші кислот HCl і HNO<sub>3</sub> в мікрохвильовій печі фірми SEM Corporation. Даний метод дозволяє вилучити до 99,9% металу.

Розроблена методика визначення платини, паладію та родію, похибка визначення перерахованих металів  $1 \cdot 10^{-2}$  мас.% не перебільшує 2%. Правильність методики контролювали методом “введено-знайдено” та порівнянням з результатами, що були надані нам фірмою “Heraeus”(ФРГ). Статистична обробка виявила, що різниця між результатами є не значимою.

## ВИКОРИСТАННЯ АСОЦІАТИВ САЛЦИЛФЛУОРОНУ З ПОЛІГЕКСАМЕТИЛЕНГУАНІДИНОМ В ХІМІЧНИХ ТЕСТ-МЕТОДАХ АНАЛІЗУ

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

Дніпропетровський національний університет ім. О. Гончара

*analyticdnu@mail.ru*

Одержанню модифікованих матеріалів з використанням полімерів, останнім часом приділяється значна увага. Закріплення реакційноздатних форм реагенту на поверхні носія зустрічає ряд труднощів, пов'язаних зі слабким ступенем утримання органічного барвника, що пов'язують з дисоціацією оксигруп реагентів. Зважаючи на те, що комплексоутворення з багатьма металами відбувається у кислих середовищах, дуже важлива стійкість матриць до дії кислот. Ці процеси можна регулювати проведенням іммобілізації реагенту на індикаторну матрицю в присутності поліелектролітів.

Вивчена поведінка СФ та його комплексів з  $\text{Vi(III)}$  в присутності ПГМГ у розчині. Методом ізомольарних серій встановлено утворення потрійних металополімерних комплексів складу  $\{\text{ПГМГ:СФ:Vi(III)}\}$ : 1:2:1; 1:4:1; 2:5:3; 4:2:3; 7:2:2 ( $\text{pH}_{\text{opt}}=5,25$ ;  $\lambda_{\text{max}} = 516-523$  та  $545-556$  нм). Додавання поліелектроліту батохромно зміщує максимуми смуг світлопоглинання комплексів, розширює інтервал рН комплексоутворення металів з СФ, при цьому найбільшою інтенсивністю та стабільністю характеризується комплекс зі співвідношенням компонентів ПГМГ:СФ:Vi(III)=1:2:1.

Вперше здійснено фіксацію салцилфлуорону в присутності полімерної речовини полігексаметиленгуанідиній хлориду (ПГМГ) на поверхню хроматографічного паперу. Присутність ПГМГ сприяє міцному закріпленню аналітичної форми барвника на поверхні матриці, а також збільшує контрастність реакції.

Досліджено модифікацію хроматографічного паперу марки RN-5 СФ в присутності ПГМГ. Іммобілізацію асоціату СФ:ПГМГ=1:1 на папір проводили в статичних умовах із  $1 \cdot 10^{-4}$  М розчинів в інтервалі рН 3,4–5,9. Оптимальний час сорбції склав 20-25 хв. На поверхні отриманого індикаторного хроматографічного паперу спостерігається кольорова твердофазна реакція з йонами  $\text{Vi(III)}$  та  $\text{V(IV)}$ , що може бути використана для якісного та кількісного визначення даних металів у рідких середовищах в області концентрацій  $1 \cdot 10^{-7}$ – $1 \cdot 10^{-4}$  моль/л.

Отримана нова аналітична форма СФ-ПГМГ для експрес-визначення  $\text{Vi(III)}$  та  $\text{V(IV)}$ . Запропоновано тест-шкали для визначення  $\text{Vi(III)}$  та  $\text{V(IV)}$ ; тривалість аналізу складає 5-10 хв; об'єм проби  $1 \text{ см}^3$ ; діапазон визначуваних концентрацій для вісмуту(III): 0,02 – 20,90 мг/дм<sup>3</sup>; ванадію(IV): 0,005 – 5,10 мг/дм<sup>3</sup>.



## ПРИМЕНЕНИЕ ИСКУССТВЕННЫХ НЕЙРОННЫХ СЕТЕЙ К РЕШЕНИЮ ЗАДАЧ ИДЕНТИФИКАЦИИ ПРОДУКТОВ ПИТАНИЯ

*Краснянчин Я. Н., Пантелеймонов А. В.*

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

Важной аналитической задачей является идентификация пищевых продуктов, т.е. установление соответствия пищевых продуктов их заявленному наименованию, под которым понимают вид, класс, категорию, сорт, географическое происхождение и другие характеристики, содержащейся в сопроводительных документах и потребительских этикетках.

Сопоставление показателей исследуемого продукта и аутентичных образцов (эталонов), полученных в результате применения аналитических и органолептических методов (различных видов хроматографии и спектроскопических методов, «электронного носа» и «электронного языка»), является быстро развивающейся и актуальной областью качественного химического анализа. Использование вышеназванных физико-химических методов обеспечивает получение многомерных массивов экспериментальных данных, дальнейшую обработку которых проводят с помощью хемометрических методов, среди которых особое значение имеют алгоритмы классификации, распознавания образов, дискриминационного анализа и искусственных нейронных сетей.

Искусственные нейронные сети – современные вычислительные системы. Эти математические модели привлекают к себе внимания большими прикладными возможностями. Целью работы была разработка различных алгоритмов искусственных нейронных сетей (с обучением и без обучения) в статистическом пакете Matlab 6.5 для идентификации объектов по данным многооткликowego эксперимента. Апробация алгоритмов проводилась на модельных данных: характеризующихся отличием в структуре данных (двуиерархические, дугообразные, обладающие набором из двух признаков); 150 образцах цветков трех сортов ириса (классическая задача кластерного анализа), обладающие набором из четырех признаков. Созданные алгоритмы искусственных нейронных сетей применили к идентификации 178 образцов вин (установление сорта вина), характеризующихся набором из 13 свойств. Полученные результаты сравнили с результатами, которые дают широко применяемые методы статистики (метод k-средних, дискриминантный анализ).

Показана адекватная работа алгоритмов искусственных нейронных сетей для классификации тестовых выборок, идентификации образцов ирисов и вин. Также проверена устойчивость алгоритмов к проявлению различных видов экспериментальных погрешностей в исходных данных (использование «модели грубых промахов»).

Авторы выражают благодарность профессору Ю.В. Холину за помощь в реализации и обсуждении результатов работы.

## ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА СТЕКОЛ СОСТАВА $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{CaF}_2-\text{P}_2\text{O}_5$ С ДОБАВКАМИ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

*Кулик Р. С.<sup>1</sup>, Беликов К. Н.<sup>2</sup>, Гребенюк Н. Н.<sup>2</sup>, Егорова Н. Л.<sup>2</sup>*

<sup>1</sup> Харьковский Национальный Университет имени В.Н. Каразина

<sup>2</sup> НТК "Институт монокристаллов" НАН Украины  
*rosekulchem@gmail.com*

Стеклообразные материалы применяются в многочисленных областях науки и техники: в технологиях отображения и передачи информации (панели плазменных дисплеев, оптические волокна и усилители), как лазерные материалы, в радиационной спектрометрии и дозиметрии. Низкая стоимость синтеза, простота изготовления крупногабаритных элементов произвольной формы позволяет рассматривать их как перспективную альтернативу монокристаллам в области твердотельных сцинтилляторов.

В этой работе приведены результаты разработки методики получения и исследования оптических свойств стекол состава  $\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{B}_2\text{O}_3-\text{CaF}_2-\text{PЗЭ}$ . Определены оптимальные условия синтеза. Полученные стёкла характеризовались гомогенностью и удовлетворительной влагостойкостью.

Исследовано влияние отжига (300 °С, 5ч.) на структуру и оптические свойства полученных стёкол. По данным рентгеноструктурного анализа, стёкла, не подвергавшиеся отжигу, не содержат кристаллических фаз.

Изучены фотолюминесцентные характеристики стёкол, допированных одним (Ce, Eu, и Pr), или двумя РЗЭ (Gd: Ce, Eu или Pr; Tb: Ce, Eu или Pr). Определено влияние концентрации РЗЭ на интенсивность фотолюминесценции. Для стёкол, содержащих один РЗЭ (в пределах 0.2 – 1 мас.%), концентрационное тушение фотолюминесценции достигается только для Ce.

Взаимное влияние РЗЭ на люминесцентные характеристики стекла при малых содержаниях выражается главным образом в передаче энергии возбуждения от одного РЗЭ к другому. Присутствие Gd в стёклах, допированных Ce, Eu или Pr существенно увеличивает интенсивность полос люминесценции в длинноволновой области спектра Pr и Eu. Введение Tb способствует увеличению интенсивности полос люминесценции Ce и Eu в коротковолновой области спектра. При этом Tb существенно снижает интенсивность всех полос люминесценции Pr. Максимальная интенсивность люминесценции наблюдается для образца, допированного Gd и Ce одновременно.

Эффекты, наблюдаемые в стёклах, содержащих два РЗЭ, позволяют рассматривать их как перспективные люминесцентные материалы, а присутствие в составе стекла бора и лития, возможно, позволит использовать их в качестве детекторов тепловых нейтронов.

## СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ РУТЕНІЮ(IV), ПАЛАДІЮ(II) ТА ПЛАТИНИ(IV) У ПОТРІЙНИХ СИСТЕМАХ

*Левчакова Ю. В., Худякова С. М., Чмиленко Ф. О.*

Дніпропетровський національний університет ім. О. Гончара

*analyticdnu@mail.ru; yulya\_levchakova@mail.ru*

До цього часу вельми актуальним залишається питання кількісного визначення Рутенію у різноманітних об'єктах, що містять окрім даного елемента інші платинові (ПМ) та кольорові метали. Для зменшення сумарної похибки визначення мікрокомпонента дуже важливим є зменшення стадій аналітичного процесу, пов'язаних з відокремленням цільового мікрокомпонента від матриці та супутніх благородних металів. Вирішити цю аналітичну задачу можна за допомогою вибіркового органічного реагентів, зокрема сульфурвмісних. Серед них важливе місце займають похідні димеркаптотіопірому.

Показана можливість застосування 3-метил-2,6-димеркапто-1,4-тіопірому ( $H_2M$ ) для спектрофотометричного титрування потрійних систем рутенію(IV) з паладієм(II) або платиною(IV) у присутності купруму(II). Розроблено умови кількісного визначення мікрокількостей рутенію(IV) та паладію(II) без їх попереднього розділення у присутності 50-кратного масового надлишку купруму(II). Так, в середовищі 1 М  $H_2SO_4$  на фоні купруму(II) за об'ємом  $H_2M$  першої точки перегину на кривій титрування визначають вміст паладію(II), а в ацетатно-хлоридному середовищі – рутенію(IV). При цьому встановлено, що купрум(II) полегшує індикацію точки перегину, яка відповідає відтитруванню паладію(II), і тим самим виступає як специфічний спектрофотометричний індикатор. Таким чином, результати даного дослідження можна використати для розробки експресних методик визначення даних ПМ на фоні Купруму, наприклад, у сплавах з даним макрокомпонентом.

Найбільш просто можна провести титрування рутенію(IV) у присутності платини(IV) в умовах великого масового надлишку купруму(II) – до 1500-кратного. При цьому завдяки конкуруючому комплексоутворенню купруму(II) з  $H_2M$ , можливе визначення лише рутенію(IV) за об'ємом титранту першої точки перегину, яка відповідає співвідношенню  $Ru(IV) : H_2M = 1 : 1,5$ . Встановлено, що у сумішах, які містять рутеній(IV) та платину(IV) у порівняльних кількостях або у разі не більше 2-кратного надлишку платини(IV) по відношенню до рутенію(IV) та купруму(II) метали титруються послідовно. При цьому молярні співвідношення металу до титранту складають 1 : 1,5 (для  $Ru(IV)$ ) та 1 : 2 (для  $Pt(IV)$ ).

Відносне стандартне відхилення при титруванні 5–60 мкг рутенію(IV) у присутності паладію(II) та платини(IV) на фоні купруму(II) не перевищує 0,02 в 15 мл проби.

## АНАЛІЗ ТАНІНІВ ПРИ ВСТАНОВЛЕННІ ВІКУ ВИТРИМКИ КОНЬЯКІВ

*Левченко Н. Л., Вашкевич О. Ю.*

Державний вищий навчальний заклад «Український державний хіміко-технологічний університет», м. Дніпропетровськ  
*Nata\_lev88@mail.ru*

Коньячні вироби на сьогоднішній день є достатньо популярними у споживачів. А бурштиново-золотавий колір, приємний аромат, з легким ванільним тоном і гармонійний смак коньяків приваблює ще більше прихильників. Як відомо, попит утворює пропозицію, саме тому вибір цього напою на полицях магазинів тільки збільшується з часом.

У зв'язку з великим попитом на коньячну продукцію та обмеженістю сировини у виробників виникає бажання фальсифікації цієї продукції.

Аналіз ринку коньячної продукції дозволяє виділити слідуючи типи її фальсифікації:

I тип – Фальсифікація віку (перевищення строку витримки коньячних спиртів та готової продукції);

II тип – Фальсифікація з використанням речовин (в тому числі ароматизаторів, барвників, дистилятів, виготовлених з не виноградної сировини), заборонених ГОСТ;

III тип – Фальсифікація з імітацією візуально спостережуваних споживачем властивостей продукту (кольоровість, прозорість тощо), а також відхиленнями від ідентифікаційних ознак упаковки продукту, зв'язаних з матеріалом та технологією упаковки, поліграфією.

Якість коньяку здобувається в результаті тривалої витримки коньячного спирту в дубових бочках і завдяки ароматичним речовинам винограду та летким сполукам, що утворені у процесах спиртового та яблунево-молочного бродіння; летким сполукам, що є свідками процесу дистиляції.

Серед різноманітних методів оцінки фальсифікації віку коньяків найпоширенішим є метод візуального контролю, який є дуже суб'єктивним. Тому в роботі досліджена можливість використання спектрофотометрії для визначення віку витримки коньяків.

Зняті спектри поглинання досліджуваних зразків коньяків, стандартного розчину танінів та екстракту отриманого з кори дубу в УФ-діапазоні та видимій області випромінювання. Спектри поглинання коньяків, як і спектр поглинання танінів, мають максимум при довжині хвилі 280 нм та 420 нм. Тому можна зробити висновок, що таніни є основними компонентами, які визначають колір коньяку, адже інших максимумів не спостерігається. Це говорить про відсутність або невелику кількість інших кольоровизначних компонентів, що може бути використано для ідентифікації та кількісного визначення вмісту танінів в коньяках, а згідно з літературними даними, вміст танінів характеризує час витримки коньяку, а також впливає на елітність і, як наслідок, ціну коньяку.

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВАНАДИЯ (V) С 1-(2-ПИРИДИЛАЗО)-2-НАФТОЛОМ В ОБЪЕКТАХ РАСТИТЕЛЬНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ

*Леонова Н. А., Дрозд А. В.*

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

Ванадий – это микроэлемент, который входит в состав микроорганизмов, животных и растений и берет участие в регулировании углеводородного обмена, сердечно-сосудистой деятельности, в процессах формирования костей и зубов, роста и метаболизма жиров, а также стимулирует рост и репродукцию клеток. К числу продуктов, которые содержат ванадий относят: рис, фасоль, редис, ячмень, гречиха, зеленый салат, горох, картошка, укроп, петрушка. Ванадий и его соединения токсичны при избыточном поступлении в организм, содержание которых подлежит обязательному контролю при оценке качества пищевых продуктов и сырья, питьевой воды, лекарственных препаратов. Именно эти свойства обуславливают необходимость аналитического мониторинга соединений ванадия в объектах окружающей среды. Разработка чувствительных, селективных и доступных методик определения микроколичеств этого металла в разных объектах является актуальным.

Для фотометрического определения ванадия используют ряд органических реагентов, таких как 8-оксихинолин и его производные, ксиленовый оранжевый, 4-(2-пиридилазо)-резорцин (ПАР), оксиазосоединения, серосодержащие органические реагенты, производные диантипирилметана. Известно использование и 1-(2-пиридилазо)-2-нафтола (ПАН). Методики характеризуются высокой чувствительностью; комплексы имеют высокие константы устойчивости с ионами d-элементов. Кроме того, максимумы поглощения комплексов имеют заметное смещение один относительно другого и достаточно далеко отстоят от максимума реагента, что дает возможность использовать методики многокомпонентного анализа.

Цель работы – спектрофотометрическое определение ванадия (V) с 1-(2-пиридилазо)-2-нафтолом в объектах растительного происхождения с использованием зависимости выхода комплексов от pH в водно-мицеллярной среде.

Исследовано комплексообразование V(V) с 1-(2-пиридилазо)-2-нафтолом в водно-мицеллярной среде с использованием ПАВ смешанного типа – сульфэтоксилата натрия. Изучены оптимальные условия комплексообразования V(V) с 1-(2-пиридилазо)-2-нафтолом в зависимости от кислотности среды. Зависимость выхода комплексов от pH ограничена диапазоном 6.5-1.5. Изучены зависимости растворимости комплекса от pH при постоянных значениях концентраций реагента и ванадия (V). Полученные результаты использовали для разработки методики определения микроколичеств V(V) в объектах растительного происхождения.

В щелочной области конкурирующие равновесия гидролиза приводит к преобладанию ванадат-иона, а в кислой среде – к иону  $VO^{3+}$ . Измерения

светопоглощения комплексов при разных рН позволяет исключить мешающие влияние других ионов d-элементов, образующих комплексы с ПАН.

Рассматриваемый подход определения имеет преимущества в сравнении с экстракционно-фотометрической методикой определения ванадия с ПАН. Светопоглощение аналитической формы при разных рН можно измерить для одной и той же пробы. Концентрацию ванадия рассчитывают по уравнению:

$$c(V) = (A_{pH=1.5} - A_{pH=6.5}) / \epsilon$$

Разложение анализируемых проб проводили озолением навески в муфельной печи при 400 °С и последующим растворением в 1М щелочи.

Приведены примеры определения ванадия в рисе, картофеле.

Правильность результатов по методике проверена с использованием метода добавок.

## СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧНЕ ТА ЛЮМІНЕСЦЕНТНЕ ВИЗНАЧЕННЯ ТЕТРАЦИКЛІНУ ГІБРИДНИМИ ПЛІВКАМИ НА ОСНОВІ $\text{SiO}_2$ ТА ПОЛІЕЛЕКТРОЛІТІВ, МОДИФІКОВАНИМИ $\text{Eu}(\text{III})$

*Моторіна А. С., Тананайко О. Ю.*

Київський національний університет імені Тараса Шевченка

*asya\_motorina@rambler.ru*

Тетрациклін є одним з найбільш комерційно доступних антибактеріальних препаратів тетрациклінового ряду, що використовується у сільському господарстві. Наявність його залишкових кількостей у продуктах тваринництва є небажаною. Рекомендований залишковий рівень антибіотику у харчових продуктах складає 0,1 мг/кг(л), що робить швидке та чутливе визначення даного препарату важливою аналітичною задачею. Достатньо чутливим і доступним є люмінесцентний метод визначення Тц, що ґрунтується як на люмінесценції самих молекул Тц, так і на їх здатності сенсibiliзувати люмінесценцію іонів рідкоземельних елементів, зокрема  $\text{Eu}(\text{III})$ .

Для експресного визначення мікрокількостей Тц ефективним є застосування оптичних сенсорів. Перспективним підходом до одержання чутливих елементів оптичних сенсорів є плівки на основі  $\text{SiO}_2$ , синтезовані за золь-гель технологією. Введення у золь темплатів – неіонних поверхнево-активних речовин (нПАР) та катіонообмінних поліелектролітів (ПЕ) дозволить одержати гібридне плівкове покриття (ГП), що надаватиме сорбенту структурованості та заряду для більш міцного закріплення позитивно заряджених молекул. Модифікування ГП іонами  $\text{Eu}$  дозволить підвищити чутливість визначення Тц у порівнянні з його прямим спектрофотометричним або люмінесцентним визначенням за рахунок утворення комплексної сполуки  $\text{Eu}$ -Тц.

У даній роботі досліджені умови сорбції тетрацикліну поверхнею ГП, а також ГП, модифікованою  $\text{Eu}(\text{III})$  (ГП- $\text{Eu}$ ), з метою розробки методики сорбційно-спектрофотометричного (СФ) та – люмінесцентного (Люм) визначення даного антибіотику за допомогою плівкових покриттів. Для синтезу плівок застосовували кислотний гідроліз тетраетоксисилану. На стадії гідролізу в золь вводили темплати: Твін 20 та триблок сополімер Pluronic F 127. Для надання плівкам катіонообмінних властивостей в золь вводили суміш ПЕ: полі(вініл сульфокислоти) (ПВСК) та полі(стирол сульфокислоти) (ПССК). Золі наносили на поверхню тонких скляних пластин. Видалення темплатів проводили екстракційно 1 М солянокислим водно-спиртовим розчином та висушували за кімнатної температури. Сорбцію Тц досліджували з водних розчинів. Контролювали зміну оптичної густини та люмінесценції розчинів та поверхні ГП і ГП- $\text{Eu}$  після контакту з розчином Тц.

Показано, що використання у процесі золь-гель синтезу суміші ПЕ, а також суміші Твін 20 и Pluronic F127 значно збільшує сорбцію Тц синтезованими ГП. Максимальна сорбція Тц досягається при молярному співвідношенні Tween 20:Pluronic F127 = 13:1.

Оптимальне рН сорбції Тц на ГП складає 2,0. Час встановлення сорбційної рівноваги Тц на ГП  $\tau = 30$  хв. Ізотерма сорбції Тц на ГП відноситься до  $S_2$  типу. Ємність таких плівок за моношаром Тц склала 1,8 мкмоль/г. Попереднє модифікування ГП іонами Еу сприяє комплексоутворенню (КУ) Тц з Еу(III) на поверхні ГП (ГП-Еу-Тц). Діапазон рН максимального КУ Тц з Еу(III) на поверхні ГП складає рН 6,5-8,0, при якому ступінь вимивання Еу з ГП складає не  $> 2\%$ . Час встановлення сорбційної рівноваги Тц на ГП  $\tau = 15$  хв. Ізотерма сорбції Тц на ГП відноситься до  $L_2$  типу. Ємність таких плівок за моношаром Тц склала  $2,2 \cdot 10^{-6}$  мкмоль/г. Межа виявлення Тц СФ і Люм методами за допомогою ГП –  $3,5 \cdot 10^{-6}$  і  $7 \cdot 10^{-7}$  моль/л; для метода визначення Тц за допомогою ГП-Еу –  $3 \cdot 10^{-6}$  і  $6 \cdot 10^{-7}$  моль/л відповідно. Правильність розробленої методики визначення Тц за допомогою ГП та ГП-Еу перевірена методом «введено-знайдено» і характеризується задовільною правильністю і відтворюваністю.



## ПРИМЕНЕНИЕ АНАЛИЗА ИЗОБРАЖЕНИЙ К РЕЗУЛЬТАТАМ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО РАЗДЕЛЕНИЯ МУЛЬТИКОМПОНЕНТНЫХ СМЕСЕЙ

*Осипов А. В., Бойченко А. П., Дробот А. В.*

Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина

*artur\_osipov@mail.ru*

Развитие современных методов визуализации данных дает возможность представить большие объемы числовых данных в виде многомерных изображений. Сегодня практически все методы анализа обладают возможностью пространственной визуализации химической информации. Анализ изображений широко используется при обработке данных, полученных методами ИК-, Раман-, ЯМР-, ЭПР-, масс-спектропии и рентгеновских исследований [1].

Одним из методов химического анализа, в котором большую роль играет визуальная оценка полученных результатов, является тонкослойная хроматография (ТСХ). Однако, применение ТСХ в анализе сложных мультикомпонентных систем, например, природного происхождения, часто приводит к получению хроматограммы без четко разделенных пятен компонентов. Такую хроматограмму можно представить в виде многомерного массива данных и использовать для дальнейшего анализа. В настоящее время существуют лишь единичные работы по анализу хроматографических изображений. Поэтому создание подходов к анализу изображений в ТСХ для идентификации и классификации мультикомпонентных смесей представляет особый интерес.

В качестве основного инструмента для анализа многомерных изображений мы использовали метод главных компонент (principal component analysis, PCA). Он позволяет уменьшить размерность многомерных изображений, давая возможность убрать шум и выявить наиболее информативные компоненты многомерных данных. Основными этапами анализа RGB-изображений являются: разложение изображения на три канала, развертывание, предварительная обработка данных, проведение PCA анализа, свертывание и визуализация. При проведении PCA исходная матрица данных представляется в виде произведения  $T \times P^T$ , где  $T$  называется матрицей счетов, а  $P$  – матрицей нагрузок. Столбцы матрицы счетов представляют собой счета главных компонент, столбцы матрицы нагрузок – собственные вектора. Каждая колонка счетов и соответствующий собственный вектор отвечают определенному «фактору». Первый собственный вектор соответствует наибольшему собственному значению, из этого следует, что первый фактор несет максимальное количество информации, содержащейся в оригинальной матрице данных. Вторая колонка счетов и собственных векторов соответствует второму по важности фактору и т.д.

В данной работе метод PCA анализа изображений использовался для изучения результатов хроматографического разделения смесей аминокислот.

После проведения хроматографического эксперимента пластины проявлялись раствором нингидрина и сканировались на планшетном сканере HP ScanJet 4050G Photo. Полученные изображения обрабатывались с использованием программ Matlab 7.0 и Evinced 2.2.

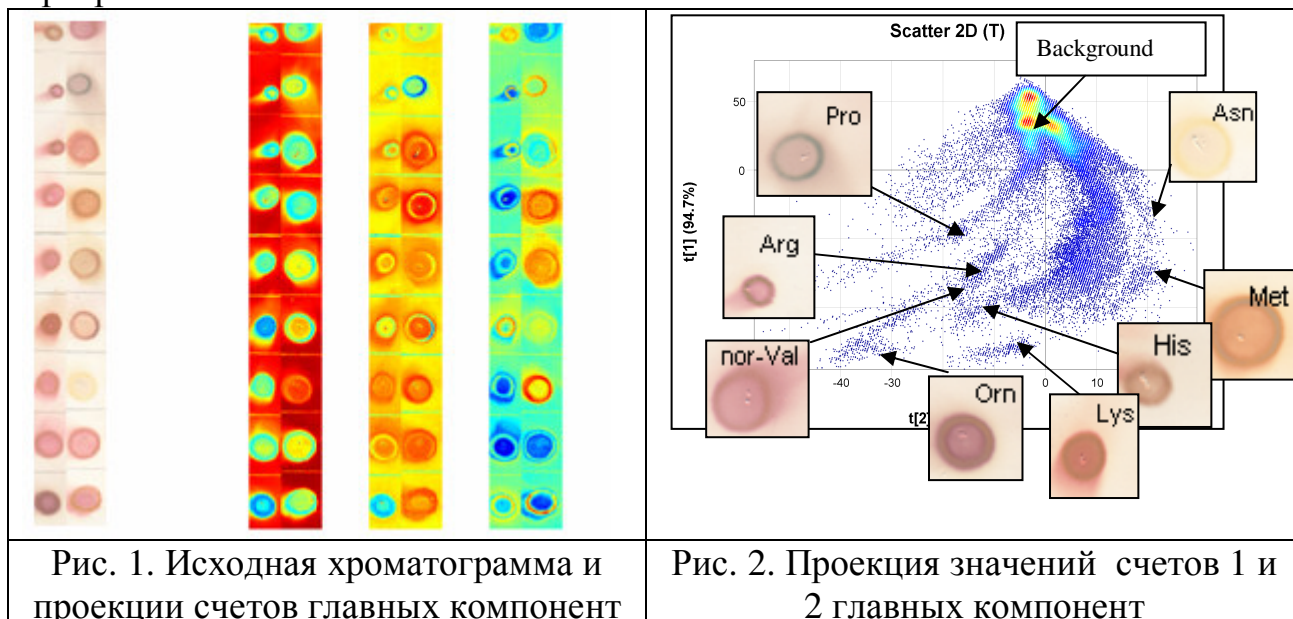


Рис. 1. Исходная хроматограмма и проекции счетов главных компонент

Рис. 2. Проекция значений счетов 1 и 2 главных компонент

На рисунке 1 представлена сканированная хроматограмма с пятнами восемнадцати аминокислот и проекции счетов главных компонент на плоскость хроматограммы. На проекциях четко видны границы пятен аминокислот, области размывания и фон. Анализ проекций значений счетов 1, 2 и 3 главных компонент (рис. 2) позволил выявить группу аминокислот, имеющих близкие значения счетов главных компонент и группу аминокислот с отличающимися значениями счетов: метионин, орнитин, нор-валин и аргинин, аспарагин, лизин, пролин. Метод анализа изображений успешно применили к результатам разделения смеси аминокислот, соответствующей составу гидролизата гормона окситоцина, а также смесей аминокислот, моделирующих присутствие нехарактерных для окситоцина аминокислот.

[1] Uwe Eichhoff. - От спектров к спектральным изображениям. – Методы и объекты химического анализа, 2010, т.5, №1.

**СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПАРАЦЕТАМОЛА**

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

Днепропетровский национальный университет им. О. Гончара  
*galinka83@gmail.com*

Парацетамол (П.), также известный как ацетаминофен обладает анальгезирующим, жаропонижающим и слабым противовоспалительным действием. Он является эффективным заменителем аспирина для пациентов с чувствительностью к этому препарату.

Самое известное и частое осложнение при приеме П. и препаратов, его содержащих – это поражение печени, прием больших доз может привести к летальному исходу. Существуют данные о влиянии парацетамола при приеме высоких доз на эндокринную систему (угнетает функцию щитовидной железы).

П. восстанавливает 18-молибдодифосфат аммония (18-МФК) в щелочной среде до двухэлектронной гетерополисини (ГПС-2). В спектре поглощения восстановленного парацетамолом 18-МФК максимум наблюдается при  $\lambda = 820$  нм вследствие депротонизации гетерополианиона. П. реагирует с 18-МФК при эквивалентных соотношениях при pH 9,8 – 11,0, молярный коэффициент соответствует коэффициенту ГПС-2 и равен  $11500 \text{ моль}^{-1} \text{ см}^{-1} \text{ л}$ .

Для определения парацетамола к раствору 18-МФК прибавляют 8 мл буферного раствора с pH 10,0 и раствор, содержащий П. Измеряют оптическую плотность мгновенно окрашенного в синий цвет раствора при  $\lambda = 820$  нм в течении 6 – 8 минут, поскольку в щелочной среде гетерополисини менее устойчивы, чем в кислой, и со временем разрушаются. Концентрацию рассчитывают по градуировочному графику. ГГ линейен в интервале  $2 \cdot 10^{-6} - 5 \cdot 10^{-5}$  моль/л, предел обнаружения  $10^{-6}$  моль/л.

Определению парацетамола не мешают при соотношении П.:мешающий компонент:  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  (1:1000),  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  (1:500),  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$  (1:500), кофеин (1:200), ацетилсалициловая кислота (1:16), лимонная кислота (1:15). Мешают определению аскорбиновая кислота, метамизол натрия. Правильность результатов, полученных по разработанной методике, проверена методом «введено-найдено», методика апробирована на реальных объектах – фармпрепаратах («Paracetamol», «Цитрамон», «Колдфлю»). Правильность полученных результатов подтверждена стандартной методикой.

Разработанная методика характеризуется достаточно высокой чувствительностью, селективностью, простотой и экспрестностью.

Ведется разработка методики одновременного определения парацетамола и аскорбиновой кислоты в фармацевтических препаратах.

*Работа поддержана Грантовым Агентством APVV (проект SK-UA-0009-09) Словацкой Республики. Петрушина Г.А. благодарит Международный Вишеградский Фонд за возможность стажировки на кафедре аналитической химии Университета Павла Йозефа Шафарика в Кошице.*

## СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ ХЛОРАТІВ(I) N,N-ДІЕТИЛАНІЛІНОМ

*Погребняк О. С.<sup>1</sup>, Запорожець О. А.<sup>2</sup>*

<sup>1</sup> Черкаський національний університет імені Богдана Хмельницького

<sup>2</sup> Київський національний університет імені Тараса Шевченка

*pogrebniak-oleg@ukr.net*

Хлорати(I) широко використовуються у металургійній, лакофарбовій, текстильній, харчовій та фармацевтичній промисловості, сільському господарстві, медицині, при виробництві синтетичних волокон, пластмас, скла, паперу, а також для дезінфекції речей, одягу та води у басейнах. Їх також додають до промислових стічних вод з метою усунення неприємних запахів сірководню і амоніаку.

Враховуючи наведені факти, досить актуальною задачею є контроль вмісту хлоратів(I) на різноманітних виробництвах та об'єктах. Також існує необхідність визначення кількості хлоратів(I) у стічних водах деяких хімічних підприємств, фармпрепаратах та відбілюючих засобах. Стандартною методикою для контролю вмісту хлоратів(I) у різноманітних об'єктах є йодометрична (ГОСТ 11086-76). Ця методика також рекомендується для визначення активного хлору у відбілювачах. Але при відносній простоті і доступності вона недостатньо чутлива і невибіркова, тому для визначення вмісту хлоратів(I) запропоновано ряд альтернативних методик. Незважаючи на різноманітність застосованих індикаторних систем вони характеризуються рядом недоліків: низькою селективністю, недостатньою точністю, чутливістю та екобезпечністю. Отже, проблема розробки простої, експресної і водночас чутливої і екологічно безпечної методики визначення хлоратів(I) у різноманітних об'єктах залишається актуальною.

Раніше для визначення оксоаніонів-окисників нами було запропоновано реакцію окиснення N,N-діетиланіліну в присутності надлишку KBr у середовищі сульфатної кислоти. В даній роботі було досліджено оптимальні умови окиснення N,N-діетиланіліну хлоратом(I) у кислому середовищі та встановлено основні продукти реакції.

На основі проведених досліджень розроблено спектрофотометричну методику визначення ClO<sup>-</sup>-іонів, яка базується на фотометруванні при 475 нм продукту окиснення N,N-діетиланіліну хлоратом(I) при рН=3,0–3,5. Лінійність градувального графіку зберігається у діапазоні 0,1–2,0 мг/дм<sup>3</sup>,  $s_r \leq 0,004$  ( $n = 7$ ). Межа виявлення хлорату(I) (за 3s-критерієм) дорівнює 0,04 мг/дм<sup>3</sup>. Метрологічні характеристики методики було перевірено на модельних розчинах та відбілюючих засобах. Відносна похибка визначення хлорату(I) не перевищує 0,09. Запропонована методика швидка, проста у виконанні та екобезпечна і може бути запропонована для визначення вмісту хлоратів(I) у відбілюючих засобах, стічних водах та фармпрепаратах.

## 4-СУЛЬФО-2(4'-СУЛЬФОНАФТАЛИН-1'-АЗО)НАФТОЛ-1 — НОВЫЙ РЕДОКС-РЕАГЕНТ ДЛЯ СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ СЕЛЕНА (VI)

*Чеботарев А. Н., Рабошвиль Е. В., Ефимова И. С.*  
Одесский национальный университет имени И.И. Мечникова  
*alexch@ukr.net*

Одним из важных, необходимых и наиболее распространенных биоэлементов, который входит в состав множества фармацевтических препаратов и биологически-активных добавок, является Se(VI). С учетом выше сказанного в настоящее время известно большое количество методик определения Se(VI) с использованием органических реагентов (ОР), взаимодействующие с определяемым ионом по донорно-акцепторному механизму и, как правило, требующие маскирования других валентных форм Se, сопутствующих элементов или отделения макроосновы анализируемого образца. Заметная специфичность реакций может быть достигнута в случае окислительно-восстановительных реакций (ОВР) при взаимодействии Se(VI) и органического редокс-реагента (восстановителя) вследствие изменения окислительно-восстановительного потенциала (ОВП) химической системы с последующим образованием в качестве аналитической формы нового комплексного соединения (КС). Поэтому поиск новых редокс-систем "Se(VI)—ОР", изучение их физико-химических особенностей, установление химико-аналитических характеристик продуктов такого взаимодействия, является актуальным и перспективным для повышения селективности спектрофотометрического определения микроконцентраций Se(VI) на фоне его разновалентных форм.

В данной работе в качестве редокс-реагента для определения Se(VI) использовали 4-сульфо-2(4'-сульфонафталин-1'-азо)нафтол-1 (кармоазин – КАН,  $\lambda_{\text{макс}}=530$  нм), который ранее был предложен для определения некоторых ионов металлов в их высших степенях окисления, таких как: Cr(VI), Hg(II), Mn(VII) и Ce(IV) [1, 2].

Методом электронной спектрофотометрии установлено, что при взаимодействии Se(VI) с КАН в водном растворе в присутствии 3 н H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (рН ≈ -0,5): наблюдается гипсохромный сдвиг в коротковолновую область с образованием широкой и интенсивной полосы при 375 нм. Результаты редокс-метрического титрования водного раствора Se(VI) раствором КАН, указывают на значительное изменение ОВП, что свидетельствует о наличии стадии взаимного окисления-восстановления в исследуемой системе, при этом: селен (VI) восстанавливается до селена (IV), а КАН окисляется до азоксисоединения, с последующим их связыванием в прочный комплекс состава 1:4.

Установлено, что реакция взаимодействия Se(VI) с КАН при комнатной температуре (20±1°C) в водных растворах протекает в течении 7-10 часов. Изучено влияние температуры и микроволнового (МВ) излучения на скорость протекания данной химической реакции и установлено оптимальное время: при

нагревании на кипящей водяной бане (70-80°C) – 15-20 мин; при МВ излучении – 3 мин.

Установлено, что при взаимодействии Se(VI) с КАН в водном растворе, в течение 20-30 минут в реакционной системе наблюдается образование конгломератов, вследствие превалирования гидрофобных свойств молекул образованного КС и, как следствие, его выделением из водной среды. С целью гидрофилизации и стабилизации комплекса в растворе изучено влияние дипольных органических растворителей его на химико-аналитические характеристики. Показано, что введение в водный раствор реакционной редокс-системы Se(VI)—КАН 25 об.% этанола после их взаимодействия приводит к сольватированию образованного комплекса и его стабилизации в водно-этанольном растворе. Основные химико-аналитические характеристики образованного комплекса в редокс-системе "Se(VI)—КАН" в водно-этанольном растворе, получены из спектрофотометрических исследований с использованием известных классических методов [3, 4] (табл. 1). Составлены соответствующие уравнения реакции, с учетом электронно-ионного баланса, адекватно описывающие протекающие процессы в изучаемой редокс-системе, а также строение образованного комплексного соединения.

Таблица 1 Химико-аналитические характеристики КС  
в водно-этанольном растворе (n=3, P=0,95)

Аналитическая форма	pH <sub>опт</sub>	Состав	$\lambda_{\text{макс}}$	$\varepsilon_{\text{ср}} \cdot 10^{-4}$	$C_{\text{мин}} \cdot 10^{-4}$ , моль/л	Уравнение градуировочного графика
КС-H <sub>2</sub> O-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	-0,5	1:1	375	1,0	0,1	$y = 0,097c + 0,0096$ $R^2 = 0,9988$

В целом, как следует из результатов эксперимента, вполне перспективно использование кармоазина в качестве достаточно селективного органического реагента при определении Se(VI) в сложных по составу объектах природного и промышленного происхождения.

[1] Чеботарев А.Н. Кислотно-основные свойства функционально-аналитических групп 4-сульфо-2(4'-сульфонафталин-1'-азо)нафтола-1 в водном и водно-органических растворах / Чеботарев А.Н., Ефимова И.С. // Методы и объекты химического анализа. – 2009. – Т. 4, №1. – С. 11 – 17.

[2] Чеботарев А.Н. Компонентный состав и химико-аналитические характеристики редокс-систем при спектрофотометрическом определении ионов металлов переменной валентности / Чеботарев А.Н., Ефимова И.С., Качан С.В. // Вестн. Одес. Нац. ун-та. Химия. – 2009. – Т. 14, Вып. 11-12. – С. 23 – 47.

[3] Шлефер Г.Л. Комплексообразование в растворах. / Шлефер Г.Л. – М.: Химия, 1964. – 379 с.

[4] Бек М. Исследование комплексообразования новейшими методами / М. Бек, И. Надьпал – М.: Мир, 1989. – 413 с.

## ВЛИЯНИЕ МАТРИЦЫ НА ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРИМЕСИ АМИНОКИСЛОТЫ В ЛЕКАРСТВЕННЫХ ПРЕПАРАТАХ НА ОСНОВЕ АМИНОДИФОСФОНОВЫХ КИСЛОТ

*Ренкевич А. Ю., Дробот А. В., Бойченко А. П.*

Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина

*Antonchem88@rambler.ru*

Несмотря на развитие инструментальных методов разделения и количественного определения, таких как высокоэффективная жидкостная хроматография и капиллярный электрофорез, метод тонкослойной хроматографии (ТСХ) продолжает широко использоваться для контроля примесей в различных объектах. Практически каждая монография Европейской фармакопеи содержит ТСХ методику контроля качества лекарственной субстанции. Часто эти же методики используют и при анализе готовых лекарственных форм. Очевидно, что в последнем случае необходима валидация методики, позволяющая подтвердить ее применимость к конкретному объекту анализа.

В нашей предыдущей работе [1] была предложена методика определения примеси 4-аминобутановой кислоты (АБК) в субстанции алендроната натрия методом мицеллярной тонкослойной хроматографии (МТСХ), позволившая в несколько раз сократить время хроматографирования, по сравнению с нормативной методикой нормально-фазовой ТСХ [2].

В этой работе мы исследовали применимость нормативной и предложенной нами ранее методики [1] для контроля содержания примеси АБК в таблетках «Алендронат натрия», а также провели оптимизацию и валидацию последней.

Пробоподготовка пробы включала растирание таблеток «Алендронат натрия», взятие навески и ее растворение в воде или этаноле. Растворы сравнения готовили растворением навесок АБК в соответствующем объеме воды или спирта. Модельные растворы таблеток готовили растворением вспомогательных веществ в воде или спирте. Мицеллярные подвижные фазы готовили по навескам поверхностно-активных веществ. Водно-органическую подвижную фазу готовили смешиванием известных объемов органических растворителей и воды.

Для разделения использовали пластины Sorbfil-ПТСХ-АФ-А размером 10×10 см. Пробу наносили градуированным капилляром. Хроматографирование проводили в стеклянных камерах, насыщенных парами подвижной фазы, в случае НФ-ТСХ, и в камерах без насыщения при использовании мицеллярных подвижных фаз. Хроматограммы проявляли раствором нингидрина в 1-бутаноле и уксусной кислоте.

Сразу после проявления хроматограммы сканировались с оптическим разрешением 900 dpi в True Color режиме (16,7 млн. цветов) с использованием RGB модели цветопередачи в 96-битном режиме (32 бита на один канал) планшетным сканером HP ScanJet 4050G Photo. Сканирование проводилось в

программною оболочке HP Photosmart Essential. Полученные изображения сохранялись в файл с расширением TIFF без сжатия.

При использовании как нормативной, так и МТСХ методики, для контроля содержания 4-аминобутановой кислоты оказалось, что при хроматографирования примесь АБК задерживается на пластине за счет взаимодействия со вспомогательными веществами. В ходе исследования хроматографического поведения вспомогательных веществ установлено, что наибольшее мешающее влияние на движение пятна АБК оказывает лактоза.

На основании данных о значительном снижении растворимости лактозы при переходе от воды к спирту, мы предложили использовать этанол для растворения таблеток «Алендронат натрия» на этапе пробоподготовки, а растворы сравнения готовить растворением в этаноле известных количеств АБК, лактозы и крахмала для нивелирования неполного извлечения АБК из исследуемого образца и растворов сравнения. Кроме того, использование этанола позволило ускорить процесс нанесения пятен на пластину за счет более быстрого испарения с поверхности.

В ходе исследования устойчивости результатов разделения при изменении состава подвижной фазы установлено, что полуколичественное определение АБК в таблетках можно проводить при использовании водной подвижной фазы содержащей  $5 \cdot 10^{-3}$  М неионного ПАВ Бридж 35, рН 2. При этом время хроматографирования сокращается до 20 мин, а форма пятен остается круглой. Оптимизированный состав подвижной фазы значительно снижает стоимость единичного анализа. Водные растворы Бридж 35 нетоксичны и невоспламеняемы в отличие от водно-органических элюентов.

Результаты определения АБК в таблетках «Алендроната натрия» не зависели от производителя НФ пластин и типа подложки, на которой закреплен сорбент (стекло, полимер, алюминий). Внутрिलाбораторное исследование воспроизводимости результатов определения АБК показало применимость оптимизированной методики для определения АБК в таблетках «Алендроната натрия». Методом вколотой пробы установлена возможность контроля содержания АБК при содержаниях в 5 раз ниже и 5 раз выше допустимого, а также отсутствие систематической погрешности при определении АБК. Применение цифровой обработки хроматограм позволило количественно определять АБК с погрешностью 10-15 % в широком диапазоне концентраций.

[1] Ле Конг Х., Бойченко А.П., Дробот А.В., Логинова Л.П. Методы и объекты химического анализа — 2009. — Т. 4, № 2. — С. 130-138.

[2] European Pharmacopoeia 6-th Ed. Monograph No. 1564. Sodium Alendronate. Council of Europe, Strasbourg, 2007.



## МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ СВОЙСТВ И СОСТАВА СМЕСЕВЫХ БЕНЗИНОВ

*Руднев В. А.*

Национальный Технический Университет «ХПИ»  
*vasiliy-rudnev@mail.ru*

В настоящее время известно значительное количество веществ и их смесей, способных влиять на различные физико-химические свойства бензинов и применяющиеся в качестве добавок в бензины для достижения определенного эффекта [1]. Одним из важнейших свойств автомобильных бензинов является октановое число, поэтому значительное количество добавок, используемых в бензинах, являются антидетонационными, то есть повышают октановое число. В зависимости от механизма действия и требуемого эффекта, а также требований стандартов, концентрационный предел применения антидетонационных добавок находится от сотых долей процента (для металлсодержащих добавок) до 10-15% для (кислородсодержащих добавок). В последнее время, учитывая общемировые тенденции к применению топлив, которые позволяют уменьшить количество загрязнений в окружающую среду, актуальным является применение так называемых альтернативных бензинов, обладающих необходимыми технологическими параметрами, но улучшенными экологическими показателями. К одним из таких бензинов относятся этанолсодержащие бензины.

Этанол обладает высокими собственными октановыми числами, может быть получен переработкой из широкого спектра сырья, такого как уголь, газ и биомасса. Применение этанола в составе бензинов позволяет уменьшить количество выбросов в окружающую среду монооксида углерода, углеводородов, улучшить некоторые технологические параметры бензинов [2, 3]. Применение этанола, однако, приводит к увеличению количества выбросов альдегидов, особенно, ацетальдегида [4], что может быть, впрочем, устранено применением каталитического нейтрализатора выхлопных газов.

Учитывая значительно отличающийся состав этанолсодержащих бензинов от классически применяемых, возникает необходимость разработки системы методов исследования этанолсодержащих бензинов. Некоторые методы определения состава этанолсодержащих бензинов присутствуют в стандартах и описаны в литературе [5, 6]. Целью данной работы является разработка системы методов по исследованию состава и свойств этанолсодержащих бензинов, используя физико-химические методы анализа, применительно к конкретным задачам, ставящимся перед исследователем.

Исследование подразделялось на этапы определения параметров этанолсодержащих бензинов и их исследования хроматографическими, спектроскопическими и электрофизическими методами.

Используемые методы исследования основаны на различных свойствах этанола и углеводородных компонентов бензинов [7].

Наилучшие результаты показал газохроматографический метод исследования, однако его применение ограничено длительностью анализа и высокой стоимостью оборудования.

Применение спектроскопии в ИК-диапазоне показало возможность определения содержания этанола в широком диапазоне концентраций с применением минимальной пробоподготовки, причем время самого анализа и его обработка занимали не более 5 минут.

Использование кондуктометрического метода показало возможность его применения для определения содержания этанола, а также воды, оказавшейся в топливе в результате поглощения атмосферной влаги или осадков. В то же время, применение кондуктометрического метода отчасти ограничено высокой чувствительностью последнего к свойствам этанола, применяемого при компаундировании смесей. Данный метод может быть предложен к использованию в производственных условиях при применении сырья одной партии для контроля качества выпускаемой продукции.

Применение диэлектromетрического метода показало высокую чувствительность к содержанию этанола в составе смесевых бензинов наряду со слабым влиянием изменения диэлектрических свойств исходных компонентов на значения диэлектрической проницаемости смесевых бензинов.

[1] Данилов А.М. Применение присадок в топливах для автомобилей: Справ. изд. – М.: Химия, 2000, с.232.

[2] Halim Hamid, Mohammad Ashraf Ali. Handbook of MTBE and other gasoline oxygenates. New York, – Basel, p. 375.

[3] Palmer FH. Vehicle performance of gasoline containing oxygenates. International conference on petroleum based and automotive applications. London: Institution of Mechanical Engineers Conference Publications, MEP; 1986, pp.34–46.

[4] Bekir Onursal, Surhid P. Gautam. Vehicular air pollution: experiences from seven Latin American urban centers. The World Bank Washington, D.G. p.282.

[5] Иванова Л.В. ИК-спектроскопия в анализе нефти и нефтепродуктов. Вестник Башкирского университета. 2008, Т.13, №14.

[6] ASTM D 2624-00 Standard test methods for electrical conductivity of aviation and distillate fuels.

[7] Справочник химика по ред. Никольского Б.П. Т.1, М., «ХИМИЯ», - 1966, с.1072.

## ЛИНЕЙНЫЕ ЗАВИСИМОСТИ ЭНЕРГИЙ СОЛЬВАТАЦИИ В ИССЛЕДОВАНИИ МЕХАНИЗМА УДЕРЖИВАНИЯ В МИЦЕЛЛЯРНОЙ ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

*Сидоренко А. Ю., Марков В. В., Бойченко А. П., Логинова Л. П.*  
Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина  
*optima0722@mail.ru*

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 веществ.

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 данной работе сделана попытка определить характеристики мицеллярной хроматографической системы, влияющие на удерживание аналитов различной гидрофобности. Для моделирования удерживания использовались линейные зависимости энергий сольватации (linear solvation energy relationships, LSER),

$$\log k = A_0 + eE + sS + aA + bB + vV, \quad (1)$$

где  $E$  – избыток молярной рефракции;

$S$  – полярность/поляризованность;

$A$  – обобщенное значение кислотности донора водородной связи;

$B$  – обобщенное значение основности акцептора водородной связи;

$V$  – объем МакГована;

Коэффициенты  $e$ ,  $s$ ,  $a$ ,  $b$ ,  $v$  рассчитывали по стандартному методу наименьших квадратов. Для моделирования использовались ранее полученные экспериментальные данные об удерживании ряда производных бензола при использовании мицеллярных подвижных фаз на основе додецилсульфата натрия, модифицированных алифатическими спиртами (1-бутанол, 1-пентанол) или карбоновыми кислотами (1-бутановая, 1-пентановая) [1], а также данные по удерживанию лекарственных препаратов ряда бенздиазепина и  $\beta$ -блокаторов при использовании подвижных фаз с концентрацией додецилсульфата натрия

от 0.05 до 0.25 моль/л и содержанием 1-пентанола от 0.5 до 3.0 % (по объему) [2].

Результаты моделирования показали, что удерживание группы веществ разной гидрофобности и зарядного типа достаточно точно описываются зависимостями LSER. На основании полученных значений параметров ур. (1) установлено, что мицеллярные подвижные фазы, модифицированные алифатическими карбоновыми кислотами, более чувствительны к способности вещества быть донором водородной связи и имеют большую склонность к удерживанию гидрофобных соединений при использовании. Показано, что мицеллярные хроматографические системы значительно отличаются по свойствам от двухфазной системы 1-октанол-вода. На основании зависимостей коэффициентов ур.(1) от состава подвижной фазы установлено, что уменьшение удерживания веществ при увеличении содержания модификатора в мицеллярном элюенте обусловлено в первую очередь не изменением в свойствах хроматографической системы, а изменением в объемах подвижной и стационарной фазы.

[1] Boichenko A.P., Berthod A. Aliphatic carboxylic acids and alcohols as efficiency and elution strength enhancers in micellar liquid chromatography // J. Chromatogr. A — 2010 — submitted for publication.

[2] Loginova L.P., Boichenko A.P., Kulikov A.Yu Modification of the Murakami Retention Model in Reversed Phase High-Performance Liquid Chromatography for Micellar Liquid Chromatographic Separations // Rus. J. Phys. Chem. — 2008. — Vol. 82, No. 9 — P. 1470-1474.

## МІЦЕЛЯРНО-ЕКСТРАКЦІЙНЕ КОНЦЕНТРУВАННЯ ЛІКАРСЬКИХ РЕЧОВИН МОДИФІКОВАНИМИ ФАЗАМИ ДОДЕЦИЛСУЛЬФАТУ НАТРІЮ

*Старова В. С.*

Київський національний університет імені Тараса Шевченка

*starova\_v@univ.kiev.ua*

Визначення вмісту лікарських речовин та їх метаболітів у фізіологічних рідинах являється основною задачею при проведенні клінічних та судово-медичних досліджень. При цьому визначення мікрокількостей фармацевтичних субстанцій на фоні складної матриці часто потребує проведення процедури попереднього концентрування. Останнім часом міцелярна екстракція фазами неіонної поверхнево-активної речовини (НПАВ) при температурі помутніння широко використовується як раціональна альтернатива класичній екстракції органічними розчинниками. Однак неповне вилучення іонних та гідрофільних речовин, а також необхідність нагрівання системи обмежують застосування фаз НПАВ для концентрування лабільних біологічно-активних субстратів із фізіологічних рідин.

Застосування міцелярних фаз іонних ПАВ для концентрування протилежно заряджених форм фармацевтичних субстратів сприяє підвищенню ефективності метода за рахунок сполучення електростатичних і гідрофобних взаємодій. Для цілей концентрування найбільш часто використовують аніонну ПАВ додецилсульфат натрію (ДДСН). Формування міцелярних фаз відбувається при охолодженні розчинів ДДСН нижче точки Крафта, або при введенні у систему модифікуючих добавок електролітів та гідротропів. Так, було встановлено, що при одночасній присутності хлориду натрію та саліцилової кислоти у розчині аніонної ПАВ утворюється компактна рідка фаза, що забезпечує досягнення високих коефіцієнтів концентрування. При цьому сполучення міцелярної екстракції фазами ДДСН з різними фізико-хімічними методами дослідження сприяє покращенню метрологічних характеристик існуючих та створенню нових гібридних аналітичних методик.

Відомо, що на ефективність міцелярної екстракції впливають заряд, гідрофобність, структура та кислотно-основні властивості органічних речовин. Однак, вплив цих параметрів на міжфазовий розподіл фармацевтичних субстратів в організованому середовищі ДДСН вивчений мало. Також відсутні рекомендації по раціональному застосуванню міцелярно-екстракційних систем на основі ДДСН для концентрування фармацевтичних субстанцій.

Тому, у роботі вивчено міжфазовий розподіл широкої групи лікарських речовин у модифікованій організованій системі на основі ДДСН. Досліджені моделі, що зв'язують параметри вилучення фармацевтичних субстанцій з дескрипторами їх гідрофобності, будови та протолітичних властивостей. Встановлено, що на розподіл фармацевтичних субстратів у модифікованій міцелярно-екстракційній системі на основі ДДСН, найбільш суттєво впливають їх гідрофобність та протолітичні властивості. Показано, що

врахування спільного впливу гідрофобності, будови та протолітичних властивостей субстрату покращує якість запропонованих моделей та забезпечує можливість кількісного прогнозування ефективності вилучення лікарських речовин.

Досліджено вплив ДДСН на значення констант дисоціації використаних у роботі лікарських речовин. Встановлено, що у присутності ДДСН ефективні значення констант дисоціації фармацевтичних субстратів збільшуються. При цьому зміна значень констант дисоціації істотно залежить від гідрофобності субстрату. Показано, що диференціюючий вплив ДДСН обумовлює створення ефективних титриметричних методик визначення фармацевтичних субстанцій різної природи у лікарських препаратах та рослинній сировині. Також у роботі запропонована методика алкаліметричного визначення теофіліну у чаї мате.

Вивчено вплив органічних субстратів різної природи на параметри фазоутворення у системі ДДСН-саліцилова кислота-NaCl. Показано, що зміна температури фазоутворення та об'єму міцелярної фази залежить від природи та концентрації лікарської речовини у модифікованій системі на основі ДДСН. Встановлено, що із збільшенням концентрації та гідрофобності субстрату у системі відбувається істотне підвищення температури фазоутворення.

Знайдені оптимальні кислотність, концентраційні та температурні умови міцелярно-екстракційного концентрування лікарських речовин. Запропоновані умови були апробовані при визначенні вмісту дротаверіну у водних розчинах та сечі. Показана можливість ВСЖХ визначення фармацевтичних субстратів основної природи в фізіологічних рідинах з попереднім їх концентруванням у модифіковану аніонно-активну фазу на основі ДДСН. Розроблено міцелярно-екстракційні спектрофотометричні методики визначення алкалоїдів і солей органічних основ у біологічних рідинах.

## СОЗДАНИЕ МОНОЛИТНЫХ СОРБЕНТОВ И ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ДЛЯ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО РАЗДЕЛЕНИЯ

*Фролова А. М., Коновалова О. Ю., Бойченко А. П., Логинова Л. П.*  
Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина  
*stasjaf@mail.ru*

За последнее десятилетие золь-гель метод активно используется для получения монолитных наноструктурированных материалов, что связано с целым рядом преимуществ монолитных сорбентов по сравнению с традиционными дисперсными. Золь-гель метод позволяет получать гомогенные высокочистые сорбенты, регулировать их структуру и пористость, синтезировать сорбенты заданной формы. В настоящее время отсутствуют методики, обеспечивающие воспроизводимое получение монолитных слоев кремнезема, пригодных для тонкослойной хроматографии (ТСХ). Поэтому целью работы стало систематическое изучение факторов, влияющих на структуру, механические и сорбционные свойства монолитов кремнезема, полученных золь-гель методом использованием тетраэтоксисилана (ТЭОС) как прекурсора.

На этапе приготовления реакционной смеси как влияющие факторы исследовались: 1) кислотность реакционной смеси; 2) соотношение прекурсор : органический растворитель : вода; 3) природа катализатора; 4) вещества темплаты и их количество [1-3].

На этапе формирования монолитного сорбента исследовались: 1) материал и предварительная обработка подложки; 2) время гелеобразования; 3) максимальная температура и режим высушивания; 4) толщина слоя сорбента на подложке; 5) способы очистки монолита от остатков реакционной смеси [1-3].

Структуру полученных монолитных сорбентов изучали методами электронной сканирующей микроскопии и ИК-спектроскопии. Пористость сорбентов исследовали по низкотемпературной сорбции воздуха. Сорбционные свойства изучали по отношению к красителю малахитовый зеленый, при этом установлены границы применимости метода: сорбцию малахитового зеленого не целесообразно в диапазоне pH от 2 до 5 [1-3].

Выбраны условия получения механически стойких монолитов, плотно закрепленных на подложке. Полученные пластины успешно применены для экспрессного разделения тестовой смеси красителей методом ТСХ. Преимуществами новых материалов является малое количество подвижной фазы и возможность повторного использования пластин.

1. Frolova A.M., Chukhlieb M.A., Drobot A.V., Kryshthal A.P., Loginova L.P., Boichenko A.P. *The Open Surface Science Journal* 1 (2009) 40-45.
2. Фролова А.М., Бойченко А.П., Коновалова О.Ю., Логинова Л.П. *Вісник Харк. нац. ун-ту, Серія Хімія* 870, 17(40) (2009) 157-165.
3. Фролова А.М., Чухлеб М.А., Дробот А.В., Крохмаль А.П., Бойченко А.П., Логинова Л.П. Получение тонких монолитных слоев неорганического сорбента методом золь-гель синтеза // *Вісник Харк. нац. ун-ту, Серія Хімія*. Вип. 16(39). –2008. –С. 160-167.

## ОПТИМИЗАЦИЯ СТАДИИ ЭКСТРАКЦИОННОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИХ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ ИЗ ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЙ ЧЕРНОГО МОРЯ

*Цымбалюк К. К.*

Украинский научный центр экологии моря

*kiorgg@yahoo.com*

Полициклические ароматические углеводороды (ПАУ) одни из основных и наиболее распространенных загрязнителей окружающей среды. ПАУ обладают канцерогенным, мутагенным, тератогенным, гепатотоксическим действием и способны аккумулироваться в липидных тканях живых организмов. Возможны синергитические эффекты совместного воздействия ПАУ и тяжелых металлов, радионуклидов и других менее токсичных химических веществ. Ужесточение требований к содержанию ПАУ в объектах окружающей среды вызывает необходимость разработки новых высокочувствительных методов определения этих супертоксикантов. Для этого необходимо сочетание предварительного выделения и концентрирования микроколичеств ПАУ и их конечного хромато-масс-спектрометрического определения с использованием современного хроматографического и хромато-масс-спектрометрического оборудования.

Для извлечения ПАУ из донных отложений используют 2 основных метода: жидкостную экстракцию с помощью Сокслетов и ультразвуковой техники, а также термодесорбцию. Однако Сокслет-экстракция продолжительна (16-24 ч) и требует большого расхода дорогостоящих растворителей, а для УЗ-экстракции и термодесорбции характерны низкие степени извлечения и деструкция определяемых соединений, особенно высокомолекулярных ПАУ.

В этой работе предпринята попытка минимизировать эти недостатки. Исследована кинетика Сокслет-экстракции ПАУ различными растворителями и их смесями. Установлено, что наилучшим экстрагентом для извлечения ПАУ является смесь метанол-дихлорметан. Для очистки экстрактов от серы и серосодержащих соединений при Сокслет-экстракции к пробе грунта добавляли элементную медь, что позволило сократить общее время анализа и расход реактивов. Использование на конечной стадии анализа хромато-масс-спектрометра Agilent 7890/5975С, работающего в режиме селективного мониторинга ионов (SIM), позволило при Сокслет-экстракции сократить навески анализируемых образцов седиментов с 10 г до 1-2 г.



## НИЗЬКОТЕМПЕРАТУРНІ ФАЗИ НА ОСНОВІ КАТІОННОЇ ПОВЕРХНЕВО-АКТИВНОЇ РЕЧОВИНИ ДЛЯ ЦІЛЕЙ КОНЦЕНТРУВАННЯ

*Щербина М. Г.*

Київський національний університет імені Тараса Шевченка

*Shcherbina@chem.univ.kiev.ua*

Міцелярна екстракція фазами на основі неіонних поверхнево-активних (НПАР) є зручною та екобезпечною альтернативою класичній екстракції органічними розчинниками. Однак, іманентним обмеженням традиційної міцелярної екстракції є необхідність нагрівання системи, що звужує можливості застосування фаз НПАР для концентрування біологічно-активних речовин та легкогідролізуючих металів.

Альтернативою високотемпературній екстракції можуть бути низькотемпературні фазові переходи у розчинах іонних поверхнево-активних (ІПАР). Іонні міцелярні фази формуються при охолодженні розчинів іонних ПАР нижче за температуру Крафта. Крім того, фазове розшарування у розчинах ІПАР може відбуватися при додаванні електролітів, органічних розчинників та модифікуючих добавок.

У роботі досліджено основні закономірності фазоутворення у міцелярних розчинах катіонної ПАР цетилпіридиній хлориду (ЦПХ). Встановлено, що із збільшенням концентрації ЦПХ у розчині температура фазоутворення та об'єм фази збільшується. При цьому у системі утворюється не щільний кристалічний осад великого об'єму, який не зручно використовувати для цілей концентрування. Також було досліджено вплив електролітів (NaCl, HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HCl) та органічних ароматичних кислот на параметри фазоутворення у розчинах ЦПХ. Встановлено, що при одночасній присутності у розчині ЦПХ саліцилової і нітратної кислоти (рН=1) у системі формується рідка в'язка фаза малого об'єму. Таку фазу зручно використовувати для цілей концентрування, оскільки вона утворюється при кімнатній температурі, об'єм фази не великий, а також легко проводиться розділення водної та міцелярної фаз. Вивчено основні залежності температури формування фази та об'єму утвореної міцелярної фази від концентрації компонентів у системі. Знайдені оптимальні умови формування компактної фази для концентрування мікрокомпонентів.

Для дослідження ефективності розподілу субстратів різної природи у роботі використовували наступні органічні аналітичні реагенти: сульфофталеїнові індикатори, основні трифенілметанові барвники, азобарвники, реагенти групи арсеназо, ксантенові реагенти. Встановлено, що катіонна фаза на основі ЦПХ найбільш придатна для концентрування високогідрофобних аніонних субстратів. Менш ефективно у міцелярну фазу вилучаються цвітер-іонні реагенти, а катіонні – майже не екстрагуються. Показано, що на ефективність вилучення органічних субстрати великий вплив також має і будова молекули. Реагенти, які мають лінійну структуру найкраще вилучаються фазою на основі ЦПХ.

## ЕКСПРЕС-МЕТОДИКА ВИЗНАЧЕННЯ КАРОТИНОЇДНИХ БАРВНИКІВ МЕТОДОМ ТОНКОШАРОВОЇ ХРОМАТОГРАФІЇ

*Юдич Р. Р., Вашкевич О. Ю.*

ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет»,  
м. Дніпропетровськ  
*88ruslanka88@mail.ru*

Останнім часом каротиноїди широко використовуються в якості харчових барвників з ознаками БАД. При контролі харчових добавок при експертизі та сертифікації продуктів харчування нерідко розкриваються факти фальсифікації, замість декларуємих відносно коштовних натуральних барвників, які мають позитивну біологічну активність та харчову цінність, можуть бути використані синтетичні барвники, наприклад, тартразин замість каротину; коштовне обліпихове масло фальсифікують дешевим масляним екстрактом термічно обробленої моркви та інше. Для експрес-ідентифікації каротиноїдів в теперішній час використовують грубу та неточну методику – каротинвмісний продукт кип'ятять з лугом, якщо жовте забарвлення зникло, розчин став бурим, це означає, що продукт не фальсифікований, тобто в ньому міститься натуральний жовтий барвник.

Для розділення суми каротиноїдів, а також якісного та кількісного визначення індивідуальних компонентів лідируючі позиції займає метод високо-ефективної рідинної хроматографії (ВЕРХ). Разом з тим метод тонкошарової хроматографії (ТШХ) більш економічний та не потребує складного обладнання, володіючи при цьому перевагами хроматографічного аналізу.

В ТШХ на процес хроматографування суттєво впливає розчинник, сорбент, детектуючий реагент та умови аналізу. Слід враховувати, що цей метод не дозволяє розділити відразу на одному сорбенті і за допомогою одного розчинника будь-які суміші каротиноїдів.

Як показали наші дослідження, на гранульованому  $Al_2O_3$  в системі петролейний ефір-ацетон можливе розділення та ідентифікація  $\beta$ -каротину і ксантофілів. За величинами  $R_f$  і стандартним розчином  $\beta$ -каротину на суміші  $CaCO_3:MgO:Ca(OH)_2$  в системі петролейний ефір-бензол-ацетон-хлороформ розділяються ксантофіли.

Підібрані оптимальні умови розділення каротиноїдів методом ТШХ дозволили розробити експрес-методику ідентифікації каротиноїдів, яка апробована на термофілізованих спиртових екстрактах паприки. Так, в екстрактах паприки за допомогою кольорових реакцій ідентифіковані каротиноїди капсантин та капсорубін. Ефірний розчин капсорубіну з концентрованою  $HCl$  дає фіолетове забарвлення, що переходить у темно-синє, а з 25 %-м розчином цієї ж кислоти забарвлення не утворює. Спиртовий розчин капсантину забарвлений у темно-червоний колір, а розчин цього ж пігменту в бензині має забарвлення від лимонно-жовтого до помаранчево-жовтого. Розчин капсантину в хлороформі з концентрованою  $HCl$  забарвлюється в темно-синій колір. Таке ж забарвлення розчин утворює й з  $SbCl_3$

## СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧНА МЕТОДИКА ВИЗНАЧЕННЯ ВМІСТУ АНТОЦΙΑНІВ, ЯК ОСНОВНИХ ПОЛІФЕНОЛІВ ФРУКТОВИХ СОКІВ

*Юдіч Х. Р., Вашкевич О. Ю.*

ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет»,  
м. Дніпропетровськ  
88klubnichka88@mail.ru

Основними показниками якості соків, які часто беруться до уваги в комерційних операціях, є густина, вміст розчинних сухих речовин, а також співвідношення між загальним вмістом цукрів і кислот. Вміст інших речовин в соках не регламентується.

Одним з складових компонентів соків є антоціани, представники поліфенольних сполук, які виконують важливу роль в біохімічних процесах, володіють Р –вітамінною і антиоксидантною активністю.

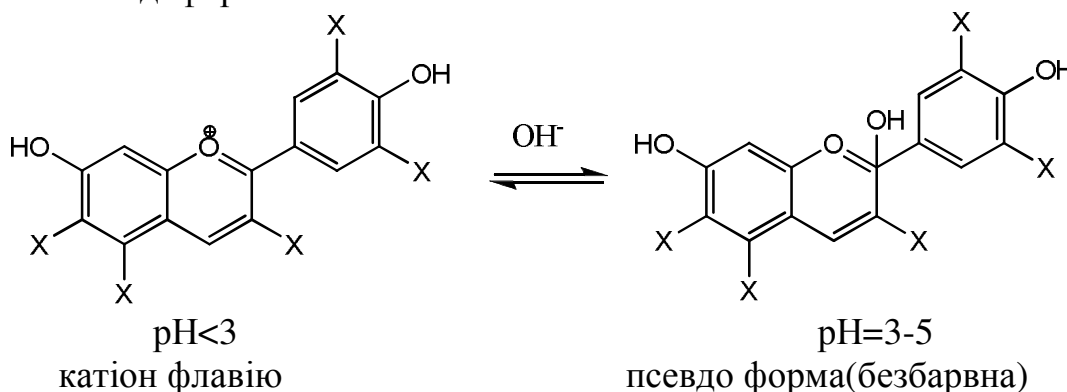
Для ідентифікації та визначення вмісту антоціанів використовують хроматографічні методи, які потребують дорогоцінного обладнання і реагентів.

Тому розробка альтернативних методик оцінювання вмісту антоціанів в соках залишається актуальною.

Антоціани- це барвники від червоного до синього, що належать до представників флавананоїдних структур. За хімічною будовою- це моно- та диглікозиди антоціанідинів. Ці речовини обумовлюють забарвлення таких соків, як вишневий, виноградний, гранатовий, сливовий, рожевого грейпфруту, чорної смородини та інше.

Наприклад, для соку чорної смородини характерна присутність наступних антоціанів: ціанідин-3-глюкозид, дельфінідин-3-глюкозид, ціанідин-3-рутинозид, дельфінідин-3-рутинозид, ціанідин-3-глюкозид та діглюкозид, дельфінідин-3-глюкозид та діглюкозид.

Для розробки спектрофотометричної методики визначення вмісту антоціанів використовували їх здатність змінювати величину світло поглинання в залежності від рН середовища. Зміна максимумів поглинання обумовлена рівноважним переходом однієї форми антоціанів в іншу. У кислому середовищі існують дві форми: при рН<3 катіон флавію червоного кольору та при рН=3-5- безбарвна псевдоформа.



де X-замісники(H, OH, OR), R- залишок вуглеводу.

Тобто при  $\text{pH} < 3$ , на фоні відповідного буферного розчину, соки, що містять антоціани інтенсивно забарвлені в червоний колір і мають інтенсивну полосу поглинання при  $\lambda = 540\text{-}550$  нм, при  $\text{pH} = 4$  знаходиться на постійному певному значенні.

Враховуючи різницю оптичних густин, при різних  $\text{pH}$  можливо розрахувати вміст антоціанів в різних соках.

Таким чином, результати проведених досліджень дали можливість розробити спектрофотометричну методику визначення вмісту антоціанів в соках. Запропонована методика апробована на різноманітних соках.

## ВЗАЄМОДІЯ Cr(III) З АРСЕНАЗО I ТА АРСЕНАЗО III ЗА НАЯВНОСТІ Cr(VI)

*Яцків О. С., Пацай І. О.*

Львівський національний університет імені Івана Франка  
*osyatskiv@yandex.ru*

Дві основні природні форми Хрому, Cr(III) та Cr(VI), суттєво відрізняються своїм впливом на людське здоров'я. Як відомо, тривалентний хром – необхідний мікронутрієнт для регуляції рівня холестеролу та глюкози у крові, а також для процесів обміну [1]. Хром(VI), навпаки, вважається канцерогенним, мутагенним та дуже токсичним [2]. Потрапляючи у довкілля переважно як результат діяльності людини, Хром міститься у цих двох формах, які, залежно від умов, можуть взаємно перетворюватися [3].

Спектрофотометрія, як досить простий і доступний метод визначення окремих форм елементів, має певні обмеження щодо визначення Cr(III) за наявності Cr(VI). У роботі [4] вказано, що визначенню Cr(III) з арсеназо I (ArsI) та арсеназо III (ArsIII) заважають навіть 10-ти кратні кількості Cr(VI). Ціль нашої праці – спектрофотометрично дослідити взаємодію Cr(III) з арсеназо I та арсеназо III за наявності Cr(VI) та з'ясувати умови використання цих реагентів для визначення хрому(III) за наявності значного вмісту хромату.

Через кінетичну інертність хрому(III) у водних розчинах необхідно активувати його взаємодію з фотометричними реагентами [5]. Ми використовували термічну активацію реакції Cr(III) з арсеназо I та арсеназо III шляхом нагрівання розчинів тривалий час (до 60 хв) у киплячій водяній бані. Тому спершу дослідили термічну стійкість розчинів ArsI та ArsIII. Для цього порівнювали спектри поглинання розчинів до термічної обробки і через деякий час нагрівання. Нами встановлено, що розчини реагентів термічно стійкі упродовж 60-ти хв у діапазоні рН 3-6.

Далі вивчали стійкість реагенту за наявності Cr(VI) упродовж нагрівання. Ми показали, що за таких умов причиною заважаючого впливу хромату є його окисно-відновна взаємодія з реагентом. При цьому, Cr(VI) відновлюється до Cr(III), який взаємодіє з рештою реагенту, утворюючи продукти Cr<sup>(III)</sup>ArsI та Cr<sup>(III)</sup>ArsIII відповідно. При аналізі хрому(III) в об'єктах, що містять і хромат, таким чином отримують завищені результати визначення. ArsIII, як виявилось, сильно окиснюється навіть хроматом у 10-ти кратній кількості. Натомість, ArsI помітно розкладається за наявності 100-кратного вмісту Cr(VI) у кислому середовищі (рН 3,0-4,5), однак термічно стійкий при рН 5,4-6,0.

Взаємодія Cr(III) з ArsI при вищих рН (зокрема рН 5,6) відбувається дещо повільніше (30 хв), але ще цілком задовільно, як для такого інертного аналіту. З'ясовано, що 80-ти кратні вмісти хромату практично не заважають визначенню Cr(III) з ArsI. Чутливість визначення хрому(III) становить  $5 \cdot 10^{-6}$  моль/л у фотометрованому розчині (V=25,0 мл). Нами встановлено також, що продукт Cr<sup>(III)</sup>ArsI залишається стійким у сильно кислому середовищі (рН $\approx$ 1). Тому для покращення селективності визначення хрому(III) стосовно низки інших іонів

(залізо, алюміній тощо), варто застосовувати прийом підкислення розчинів перед фотометруванням.

Використання взаємодії Cr(III) з арсеназо I за наявності значних кількостей Cr(VI) при вищих рН (рН 5,6 – оптимальне) та підкислення розчинів перед фотометруванням є перспективними для селективного щодо Cr(VI) спектрофотометричного визначення хрому(III) в об'єктах, що містять хромат, а також деякі інші сторонні йони (технологічні розчини та стічні води гальванічних цехів хромування, дубильної промисловості тощо).

- [1] Kotaś, J., Stasicka, Z.: Chromium occurrence in the environment and methods of its speciation. *Environ. Pollut.* 107, 263–283 (2000).
- [2] International Agency For Research on Cancer (IARC). (1997). Vol. 49. Chromium, Nickel and Welding. Available via DIALOG. <http://monographs.iarc.fr/ENG/Monographs/vol49/volume49.pdf>.
- [3] Negra, C., Ross, D. S., Lanzirrotti, A. Oxidizing Behavior of Soil Manganese: Interactions among Abundance, Oxidation State, and pH. // *Soil Sci. Soc. Am. J.* – 69, P. 87–95 (2005).
- [4] Татаев О.А., Гусейнов В.К. Арсеназо и его аналоги как реагенты для спектрофотометрического определения хрома (III) // *Журн. аналит. хим.* 30(№5), 935-938 (1975).
- [5] Morosanova, E. I., Kozlov, M. A., Kuz'min, N. M.: Continuous Flow Analysis: Photometric Determination of Cr(III) with Chrome Azurol S Using Microwave Treatment. *J. Anal. Chem.* 55, 182–187 (2000).

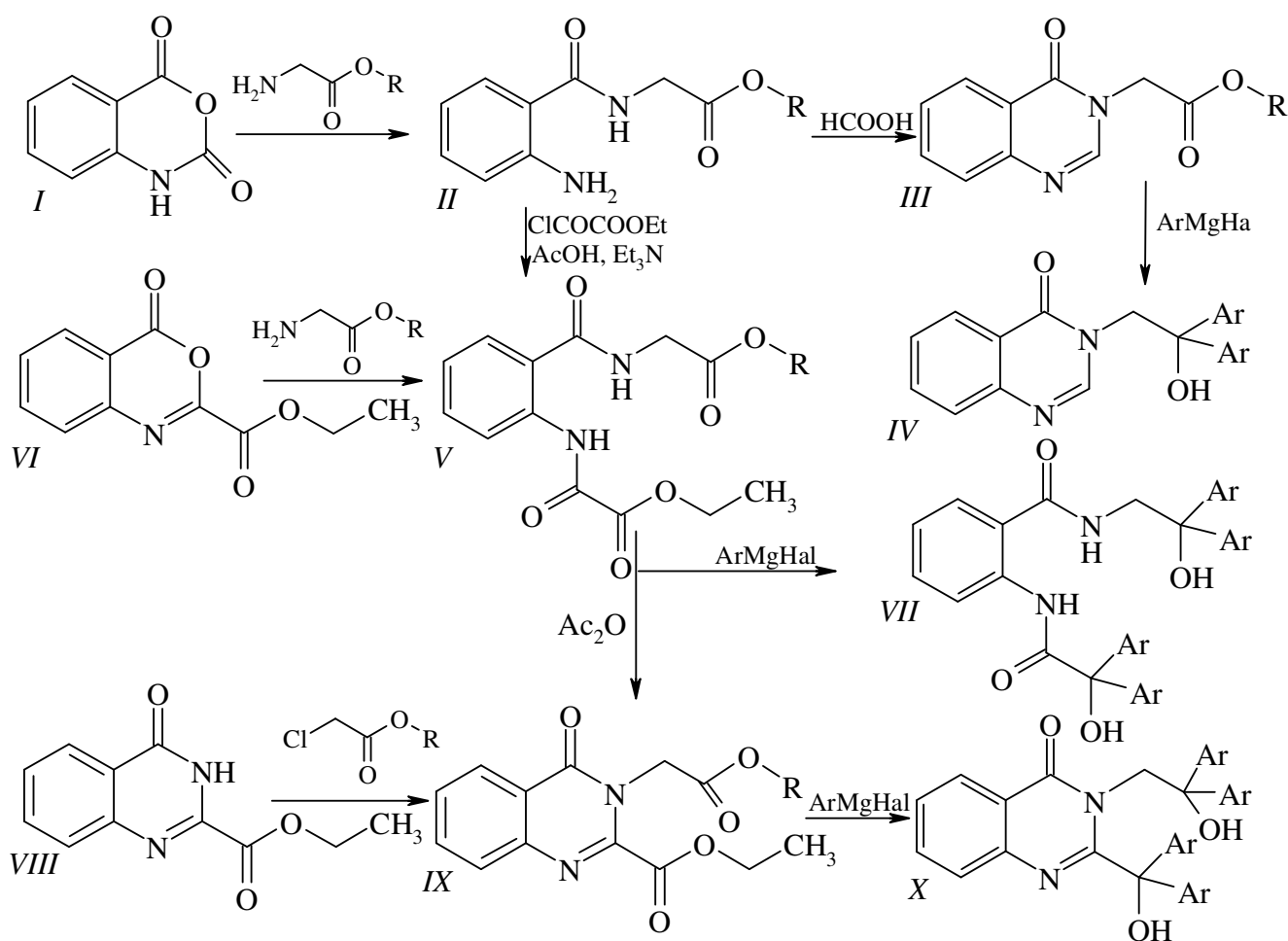
# ОРГАНІЧНА ХІМІЯ

## SYNTHESIS OF NEW 3,4-DIHYDROQUINAZOLIN-4-ONES BASED ON ANTHRANILIC ACID DERIVATIVES AND GLYCINE

*Al-Asri Jamil M., Levashov D. V., Arzumanov P. S., Shemchuk L. A.*  
National University of Pharmacy, Organic Chemistry Department  
*jamilu44@yahoo.com*

Метою роботи є синтез похідних 2,3-дигідро-4-оксохіназоліну, що містять залишок гліцину в якості фармакофору та дослідження їх взаємодії з арилмагнійгалогенідами. Показано, що така взаємодія відбувається лише за участю естерних груп незалежно від кількості реагенту з утворенням сполук, що містять «вбудовані» залишки бензилової (дифенілгідроксіоцтової) кислоти.

Due to the well known biological activity of quinazolinone and glycine individually, we have achieved our aim by inserting glycine fragment in quinazolinone structure and obtaining new derivatives with anticipated biological activity.



We have started by using isatoic anhydride (I) which was converted into N-(o-aminobenzoyl) alkyl glycinate (II) through treatment with alkyl glycinate. Compound (II) has been shown to be suitable precursor of a number of novel quinazolinone



derivatives. Accordingly, compound (II) was subjected to cyclization by boiling it in formic acid yielding the first desired quinazolinone (III). Meanwhile, diester (V) was afforded by two different methods i.e. on the one hand, acylation of compound (II) with ethyl oxalyl chloride and on the other hand, reaction of 2-carbethoxy-(4*H*)-3,1-benzoxazin-4-one (VI) with alkyl glycinates. Then, intramolecular condensation of compound (V) was taken place in acetic anhydride in the presence of anhydrous sodium acetate to obtain the second required product (IX). Additionally, the latter was produced from the reaction between 2-carbethoxy-(3*H*)-3,4-dihydroquinazolin-4-one (VIII) with alkylchloro acetate.

An interesting reaction was taken place between Grignard reagent and compounds (III), (V) and (IX) yielding compounds (IV), (VII) and (X) respectively.

## ТРИФТОРАЦЕТИЛВМІСНІ МЕТИЛЕНДІОКСАЛАНИ – СИНТЕЗ ТА ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

*Балабон О. О.<sup>1</sup>, Герус І. І.<sup>2</sup>, Кондратов І. С.<sup>2</sup>*

<sup>1</sup> Київський національний університет імені Тараса Шевченка

<sup>2</sup> Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України, м. Київ

*volha@meta.ua*

Доступний  $\beta$ -етоксивініл(трифторометил)кетон (EVTFK) є хімічним еквівалентом трифторацетилацетальдегіду та широко застосовується у синтезі трифторометилвмісних енамінокетонів, кетоацеталів та різноманітних гетероциклічних сполук: піразолів, піримідинів, ізоксазолів, піридинів, піронів, амінокислот та ін. (Схема 1) [1-3].

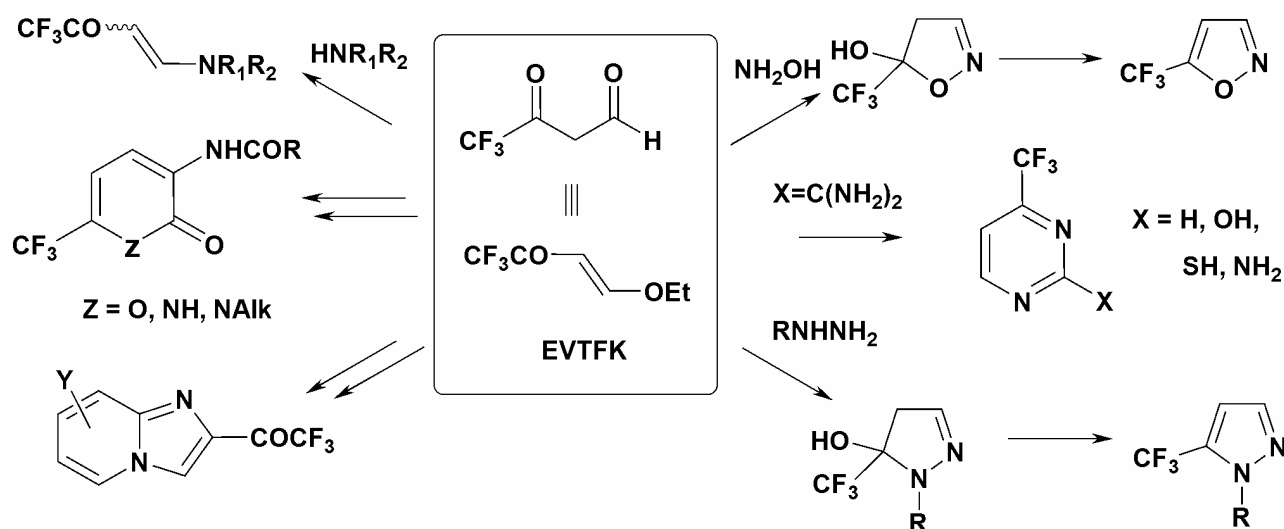


Схема 1.

Тому актуальною задачею є синтез нових більш функціоналізованих  $\beta$ -алкоксивініл(трифторометил)кетонів AVTFK, які мають бути перспективними синтонами.

Метою нашої роботи було отримання раніше невідомих AVTFK **1** з замаскованою гідроксиметильною групою в  $\beta$ -положенні та дослідження їх властивостей (Схема 2).

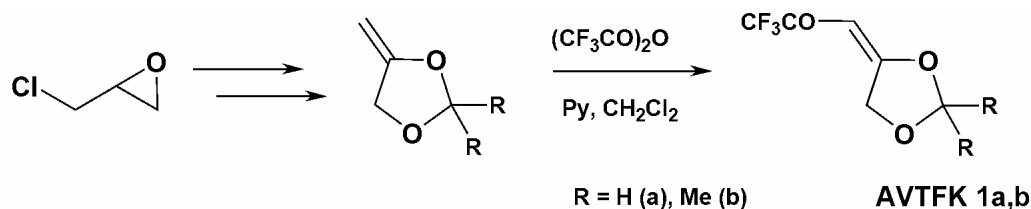
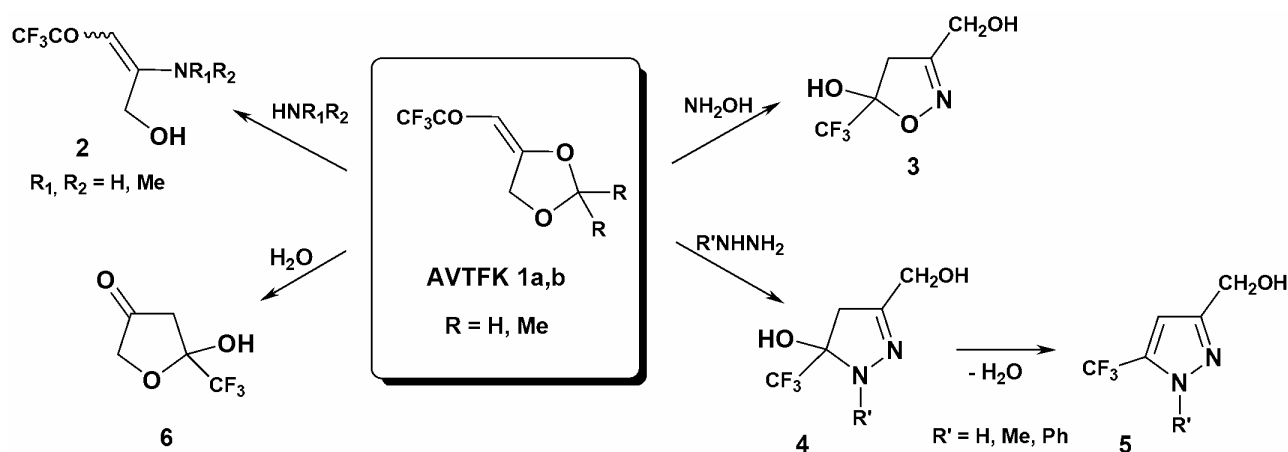


Схема 2.

Нами був розроблений зручний та ефективний метод отримання сполук **1**, заснований на трифторацетилюванні доступних метилендіоксаланів, які одержуються в результаті двостадійного синтезу з епіхлоргідрину.

Синтезовані AVTFK **1** можуть бути використані для отримання нових трифторометилвмісних сполук з додатковою гідроксильною групою. Модифікація такого гідроксилу за допомогою загальнозживаних методів дозволяє урізноманітнити будову та функціональність одержаних сполук.

Нами було встановлено, що реакції AVTFK **1** з амінами призводять до утворення енамінокетонів **2**, просторова будова яких залежить від структури вихідного аміну та полярності розчинника. З біфункціональними реагентами, такими як гідроксиламін та різні гідразини, отримуються п'ятичленні гетероциклічні сполуки **3** та **4**. Сполуки **4** легко дегідратуються до відповідних піразолів **5**. Гідроліз AVTFK **1** призводить до сполуки **6** (Схема 3).



Будова отриманих сполук була доведена на основі даних  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{19}\text{F}$  ЯМР, ІЧ спектроскопії та хроматомас-спектрометрії.

- [1] S. V. Druzhinin, E. S. Balenkova, V. G. Nenajdenko, Recent advances in the chemistry of  $\alpha,\beta$ -unsaturated trifluoromethyl ketones. *Tetrahedron*, 63 (2007) 7753–7808.
- [2] S. Z. Zhu, Y. L. Wang, W. M. Peng, L. P. Song and G. F. Jin, Synthesis of Fluoroalkyl Substituted Heterocycles Using Fluorine-containing Building Blocks. *Curr. Org. Chem.* 6 (2002) 12, 1057-1096.
- [3] I. I. Gerus, M. G. Gorbunova, V. P. Kukhar.  $\beta$ -Ethoxyvinyl polyfluoroalkyl ketones - versatile synthones in fluoroorganic chemistry. *J. Fluorine Chem.*, 69 (1994) 195-198.

## СИНТЕЗ ТА ВЛАСТИВОСТІ ГІДРОЛІЗОВАНИХ КОПОЛІМЕРІВ ДЕКСТРАН-ПОЛІАКРИЛАМІД

*Безуглий М. Ю., Куцевол Н. В.*

Київський національний університет імені Тараса Шевченка  
*nikolay\_bezugliy@ukr.net*

Розгалужені полімери є не тільки цікавими об'єктами фундаментальної науки, але завдяки керованій внутрішньомолекулярній структурі можуть бути новими перспективними технологічними матеріалами для нанотехнологій. Структура таких сполук є досить лабільною і визначається не лише їх хімічною природою, але й архітектурою полімеру та термодинамічними факторами (термодинамічна сумісність компонентів полімеру, термодинамічна якість розчинника, тощо). Наявність заряду на полімерних ланцюгах призводить до появи додаткових факторів (рН, іонна сила розчину), які впливають на поведінку та властивості таких сполук у розчині.

Методом радикальної кополімеризації з використанням окисно-відновної системи  $\text{Ce(IV)/HNO}_3$  було синтезовано дві серії розгалужених кополімерів, які відповідають теоретичній моделі сферичної полімерної щітки з декстрановим ядром та поліакриламідною короною. Поліакриламід (ПАА) прищеплювали на Декстриани з  $M_w = 2 \times 10^4$  та  $M_w = 7 \times 10^4$  г/моль (далі Д20 та Д70). Згідно умов синтезу, кількість щеплень складала 5, 10, 15 та 20 для кожної серії кополімерів. Для порівняльних досліджень застосовували поліакриламід.

Для ідентифікації визначення молекулярних параметрів зразків застосували  $^1\text{H}$  ЯМР-спектроскопію, гель-проникну хроматографію, в поєднанні з пружним розсіювання світла, та віскозиметрію. Показано, що компактність внутрішньомолекулярної структури ( $R_g^2/M_w$ ) залежить не лише від кількості прищеплених ланцюгів, але і від їх конформації (грибоподібної, чи черв'якоподібної).

Аніонні похідні синтезованих кополімерів та лінійного ПАА були отримані шляхом лужного гідролізу. Вміст йоногенних ланок в складі макромолекул модифікованого полімеру визначали потенціометричним титруванням. Показано, що ступінь конверсії амідних груп в карбоксилатні залежить від початкової внутрішньомолекулярної структури полімеру і є значно вищим для розгалужених полімерів у порівнянні з лінійним ПАА. Це може бути зумовлено вищою локальною концентрацією функціональних груп в розгалуженому полімері.

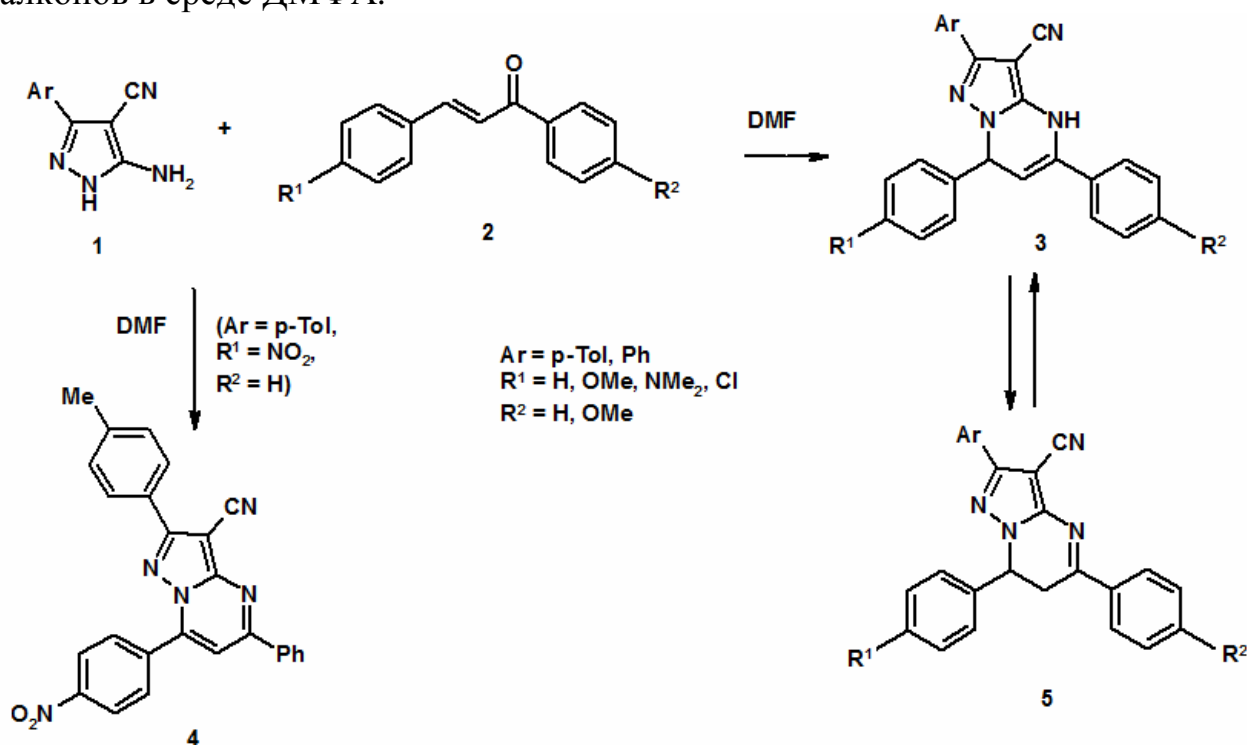
Було досліджено вплив компактності розгалужених полімерів на процес флокуляції полідисперсної суспензії каоліну. Показано, що на параметри флокуляції: швидкість осадження суспензії, оптичну густину супернатанту, впливає конформація прищеплених ланцюгів. Найбільшою флокуляційною активністю за всіма параметрами характеризуються розгалужені зразки з найменш компактною структурою макромолекули.

## СИНТЕЗ И СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА 3-ЦИАНОДИГИДРОПИРАЗОЛО[1,5-а]ПИРИМИДИНОВ

*Белобородов Д. А., Кулык О. Г., Колосов М. А., Орлов В. Д.*  
Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина  
*beloborodov@univer.kharkov.ua*

Многие соединения на основе дигидропроизводных пиразоло-пиримидинов проявляют ярко выраженную биологическую активность, что позволяет сказать о перспективности синтеза соединений данного ряда.

Одним из эффективных способов получения дигидро-пиразолопиримидиновых систем является взаимодействие енонов с аминазолами. Целью данной работы является получение производных 3-цианодигидропиразоло[1,5-а]пиримидинов **3**. Для этого мы использовали простую методику, которая заключается в взаимодействии производных 5-амино-3-арилпиразола **1**, содержащих в положении 4 цианогруппу, и халконов в среде ДМФА.



Структура всех синтезированных продуктов была доказана с помощью ЯМР-спектроскопии и масс-спектрометрии.

Также в результате анализа спектров <sup>1</sup>H ЯМР полученных соединений было обнаружено, что:

1) в растворе ДМСО они находятся в двух таутомерных формах – енаминой **3** и иминной **5**;

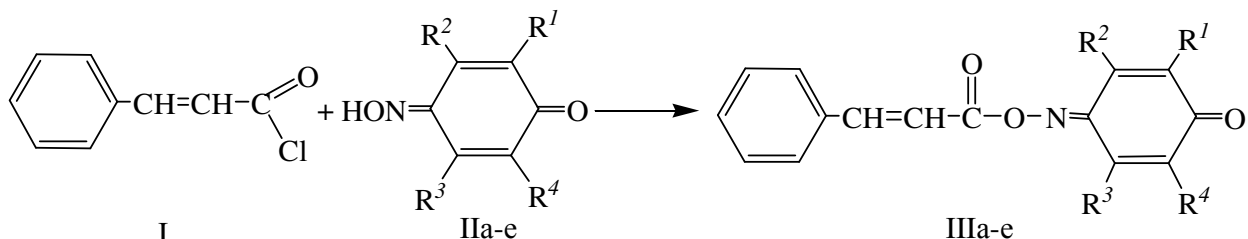
2) продуктом реакции аминопиразола с 4-нитрохалконом является ароматическое производное **4**, что согласуется с литературными данными.

## СИНТЕЗ И БРОМИРОВАНИЕ N-БЕНЗИЛИДЕНАЦЕТИЛОКСИМИНО- 2,5-ЦИКЛОГЕКСАДИЕН-1-ОНОВ

Авдеенко А. П., Коновалова С. А., Васильева В. М.

Донбасская государственная машиностроительная академия, г. Краматорск  
*chimist@digma.donetsk.ua*

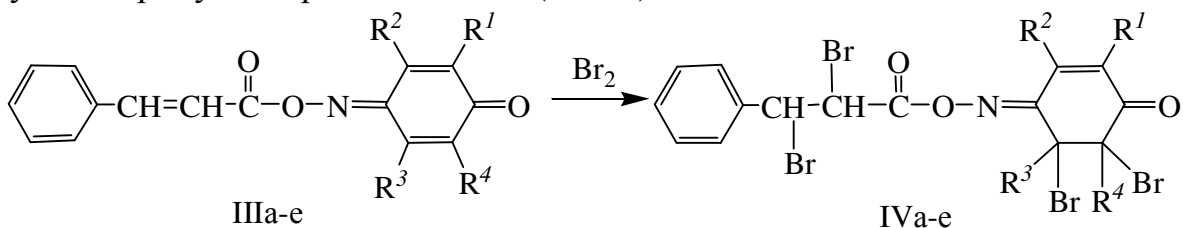
В результате взаимодействия хлорангидрида коричной (бензилиденуксусной) кислоты (I) с различными *n*-хинонмонооксимами (II) в диэтиловом эфире в присутствии триэтиламина получены новые N-бензилиденацетилоксимино-2,5-циклогексадиен-1-оны (III).



II, III:  $R^2=R^3=R^4=H, R^1=Me$  (а),  $R^1=R^3=R^4=H, R^2=Me$  (б),  $R^3=R^4=H, R^1=R^2=Me$  (в),  
 $R^2=R^4=H, R^1=R^3=Me$  (г),  $R^2=R^3=H, R^1=R^4=Me$  (д),  $R^1=R^4=H, R^2=R^3=Me$  (е).

Строение синтезированных эфиров *n*-хинонмонооксимов (IIIa–e) подтверждено данными ИК, ЯМР  $^1H$  и ЯМР  $^{13}C$  спектроскопии. Как и в случае N-ароил(арилсульфонил)оксимино-2,5-циклогексадиен-1-онов N-бензилиденацетилоксимино-2-метил-2,5-циклогексадиен-1-он (IIIa) согласно данным спектров ЯМР  $^1H$  находится в растворе в виде смеси *Z*- и *E*-изомеров относительно связи C=N хиноидного ядра.

Бромирование эфиров *n*-хинонмонооксимов (III) проводили в ледяной уксусной кислоте с соотношением исходное вещество–бром, 1:5. В результате получены продукты присоединения (IVa–e).

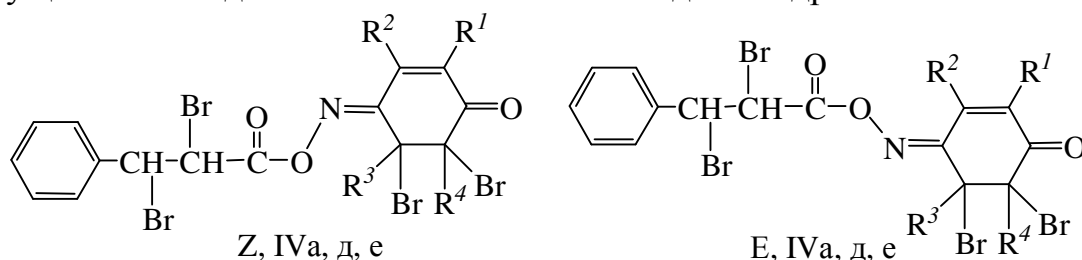


IV:  $R^2=R^3=R^4=H, R^1=Me$  (а),  $R^1=R^3=R^4=H, R^2=Me$  (б),  $R^3=R^4=H, R^1=R^2=Me$  (в),  
 $R^1=R^3=H, R^2=R^4=Me$  (г),  $R^2=R^3=H, R^1=R^4=Me$  (д),  $R^1=R^4=H, R^2=R^3=Me$  (е).

В случае эфиров *n*-хинонмонооксимов (IIIa–в) присоединение молекулы брома идет только по свободной *син*-связи C=C хиноидного ядра, в случае N-бензилиденацетилоксимино-2,5-диметил-2,5-циклогексадиен-1-она (IIIг) – только по *син*-связи C<sup>2</sup>=C<sup>3</sup>.

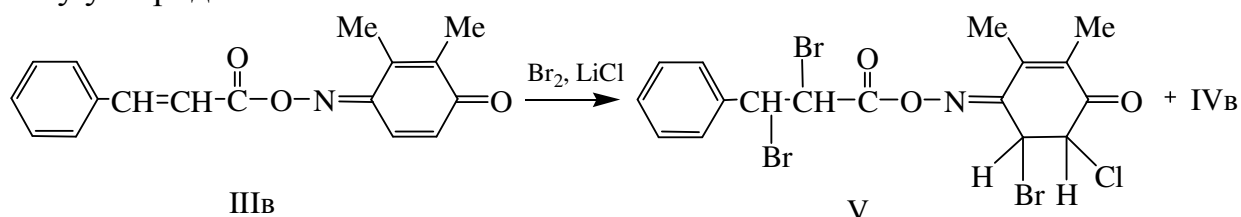
При бромировании эфиров *n*-хинонмонооксимов (IIIa, д, е) получены смеси изомеров, существование которых обусловлено высоким значением

барьера *Z*-, *E*-изомеризации относительно связи C=N хиноидного ядра. Процентное соотношение *Z*- и *E*-изомера составляло 44:56 (IVa), 58:42 (IVд), 66:34 (IVe), то есть в случае симметрично замещенных в хиноидном ядре эфиров *n*-хинонмонооксимов (IIIд, е) присоединение молекулы брома также преимущественно идет по *син*-связи C=C хиноидного ядра.



Следует отметить, что во всех случаях бромирования эфиров *n*-хинонмонооксимов (IIIа–е) обнаружено также присоединение молекулы брома к двойной связи C=C арильного фрагмента.

С целью определения механизма галогенирования *O*-эфиров *n*-хинонмонооксимов (IIIа–е) было выполнено бромирование *N*-бензилиденацетилоксимино-2,3-диметил-2,5-циклогексадиен-1-она (IIIв) в присутствии LiCl. В результате получена смесь двух продуктов – соединения (IVв), полученного при обычном бромировании, и соединения (V), в котором атом хлора присоединился в *орто*-положение по отношению к карбонильному атому углерода.



На основании строения полученных соединений можно сделать вывод, что механизмы галогенирования *N*-бензилиденацетилоксимино-2,5-циклогексадиен-1-онов (IIIа–е) и соответствующих 4-арил-, 4-арилсульфонил- и 4-ариламинокарбонилоксиимино-2,5-циклогексадиен-1-онов, исследованных ранее, являются аналогичными, то есть на первом этапе образуется бромониевый ион, а затем происходит *транс*-присоединение аниона хлора.

## СИНТЕЗ НОВИХ ПОХІДНИХ 1,3-ІНДАНДІОНУ

Вінник А. О.<sup>1</sup>, Пантилеева Ю. В.<sup>1</sup>, Замігайло Л. Л.<sup>2</sup>, Колос Н. М.<sup>1</sup><sup>1</sup> Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна<sup>2</sup> Харківський національний медичний університет

Alla\_vinnik@mail.ru

Відомо, що деякі похідні 1,3-індандіону, зокрема, фенілін і метиндіон, є антикоагулянтами непрямой дії, які пригнічують синтез факторів згортання крові в печінці, наприклад, протромбіну. Ці препарати використовують для тривалої профілактики венозних тромбозів та тромбоемболітів.

Метою даної роботи став синтез нових похідних спіропіримідину при проведенні трикомпонентної конденсації за участю 1,3-індандіону, арилглюксалів та сечовин.

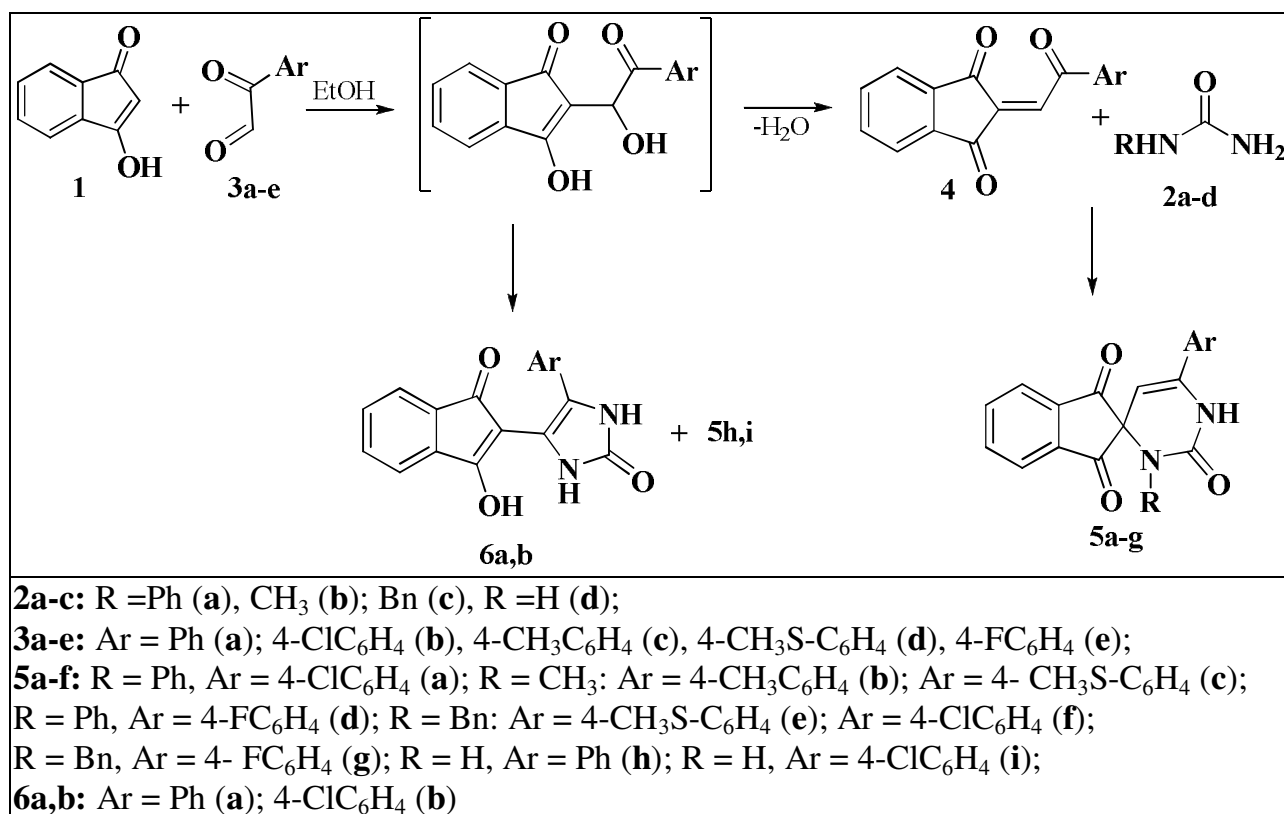


Схема синтезу спіропіримідинів

Встановлено, що у випадку однореакторної взаємодії β-дикетону **1**, N-заміщених сечовин **2a-b** та арилглюксалів **3a-c** утворюються відповідні спіропіримідини **5a-g** з високими та задовільними виходами, тоді як в реакції з сечовиною, в аналогічних експериментальних умовах, виділено суміші спіропіримідинів **5** і імідазолів **6**. Синтез останніх можна пояснити уповільненням стадії дегідратації інтермедіата **A** в фенациліденопохідне **4**. У випадку ж N-арилсечовин нуклеофільність азотовмісних реакційних центрів знижена, тому стадія елімінування передуює нуклеофільній атаці, що сприяє утворенню спіропіримідинів **5**. Ця гіпотеза підтверджена взаємодією



попередньо виділеного фенациліденопохідного **4a** з сечовиною. Продуктом реакції виявився спіропіримідини **5h** без домішки імідазолін-2-ону **6a**.

Будова вперше синтезованих сполук підтверджена ЯМР<sup>1</sup>H, мас-спектрами та даними елементного аналізу. Для ряду отриманих сполук проведено віртуальний скринінг фармакологічної активності за програмою PASS.

## ПОЛУЧЕНИЕ N1-ЗАМЕЩЕННЫХ 2,5-ДИОКСО-1,2,5,6,7,8-ГЕКСАГИДРОХИНОЛИН-3-КАРБОНИТРИЛОВ В ВОДЕ

*Водолаженко М. А.<sup>1</sup>, Горобец Н. Ю.<sup>2</sup>, Десенко С. М.<sup>2</sup>*

<sup>1</sup> Харьковский национальный университет им. В.Н. Каразина

<sup>2</sup> ГНУ «НТК «Институт монокристаллов» НАН Украины  
*ya-dragonchik@yandex.ru*

Соли 2-(3-амино-2-циано-3-оксопроп-1-енил)-3-оксоциклогекс-1-енолятов **5** являются продуктами взаимодействия легкодоступных енаминов **3** и N-замещенных цианацетамидов **4**. Такие соли имеют множество путей реализации своего синтетического потенциала, поскольку являются полифункциональными соединениями. При исследовании реакционной способности солей **5** было выявлено, что одним из возможных продуктов циклизации являются производные N1-замещенных 3-цианопиридонов **6** [1].

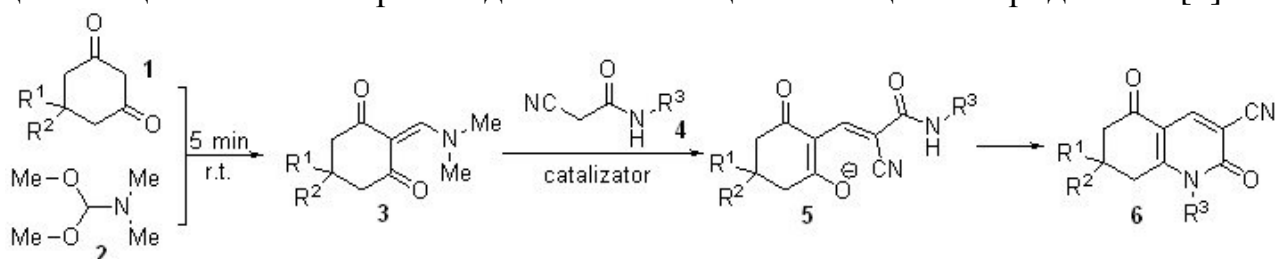


Рис 1. Схема синтеза N1-замещенных 2,5-диоксо-1,2,5,6,7,8-гексагидрохинолин-3-карбонитрилов

Было найдено, что вода в реакционной смеси существенно влияет на селективность превращения солей **5** в продукты **6**. В связи с большим интересом ученых к использованию воды в качестве реакционной среды для органических реакций, в данной работе проведен пошаговый поиск оптимальных условий реакции в этой среде с применением по возможности наименее токсичных катализаторов на всех стадиях проведения реакции.

[1] Yermolayev S. A., Gorobets N. Yu., Desenko S. M. // J. Comb. Chem. – 2009/ – Vol. 11. – P. 44-46.

## СИНТЕЗ ТА ПРОТИВІРУСНА, АНТИОКСИДАНТНА АКТИВНІСТЬ ПРОХІДНИХ 1,3,5-ТРИАЗИНІВ

*Геращенко І. В., Кравченко А. В., Барчина О. І.*

Чернігівський національний педагогічний університет імені Т.Г.Шевченка  
Інститут фармакології та токсикології АМН України

*InnaGer@bk.ru*

З метою утилізації неможливих для використання за прямим призначенням гербіцидів нами було виділена діюча речовина гербіциду СИМАЗИН (1). По відомим методикам був напрацьований 2-метилтио-4,6-бис-етиламинотриазин-1,3,5 (3). Показано, що в лужному середовищі останній з високими виходами алкілується заміщеними фенацилбромідами та хлорацетанілідами з утворенням прохідних (4) и (5) відповідно.

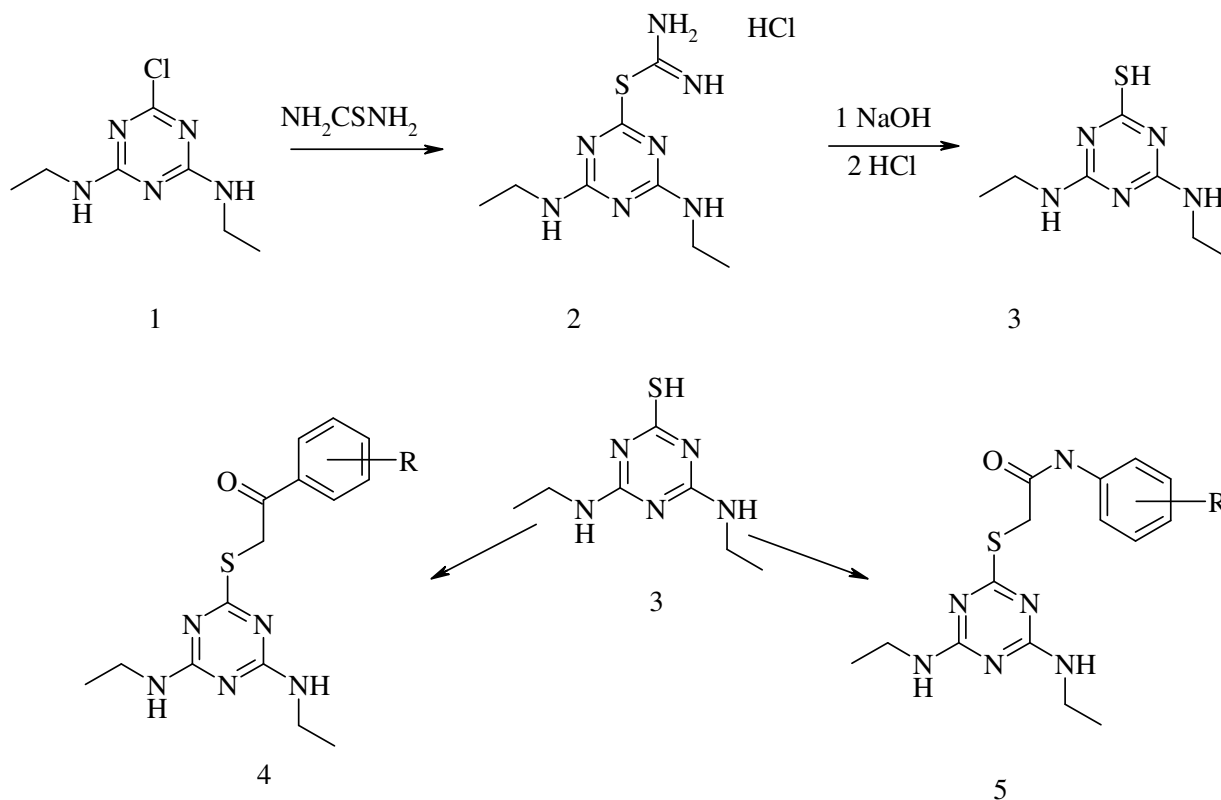


Рис. 1 Схема хімічних перетворень гербіциду симазин, де R = H, CH<sub>3</sub>, OC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, Cl

Будова одержаних продуктів доведена на основі даних ПМР-спектроскопії.

Вивчені противірусні властивості синтезованих сполук по відношенню до вірусів H1N1, H3N2, H5N1, Flu B та вірусу атипічної пневмонії. Серед сполук цього ряду знайдені сполуки, які подавляють розвиток вірусу атипічної пневмонії в концентрації EC50=0.6μg з індексом селективності Si >170.

Антиоксидантну активність визначали на моделі ферментативного утворення нітроген (II) оксиду в дослідах *in vitro* за умов штучного окисного

стресу. Ефективність гальмування утворення активних форм NO визначали за мірою інгібування окиснення аскорбінових кислоти шляхом реєстрації оптичної густини розчину при 265 нм на спектрофотометрі СФ-26. вивчався вплив серії похідних 4,6-біс-диетиламіно – 2 – ацилтіотриазинів – 1,3,5. Встановлено, що серед досліджуваних сполук виявлені представники, які проявляють як антиоксидантні, так і прооксидантні властивості.

## ВЛИЯНИЕ N,N-ДИЭТИЛДИТИОКАРБАМАТА МЕДИ(II) НА АКТИВНОСТЬ ИНИЦИАТОРОВ РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ ПРИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ВИНИЛОВЫХ МОНОМЕРОВ

*Грекова А. В., Нечепоренко О. А.*

Одесский национальный университет  
им. И.И. Мечникова, г. Одесса

Разработка новых иницирующих систем с участием растворимых внутрикомплексных соединений переходных металлов для полимеризации виниловых мономеров в мягких условиях является одним из перспективных направлений полимерной химии.

Задача данной работы состояла в изучении кинетических закономерностей полимеризации виниловых мономеров в блоке в присутствии систем на основе инициаторов различной природы и N,N-диэтилдитиокарбамата меди(II) /CuL<sub>2</sub>/, в температурном диапазоне 333 - 363 К.

В качестве инициаторов были использованы гидропероксид кумола /ГПК/, гидропероксид третичного бутила /ГПТБ/, третбутилпербензоат /ТБПБ/, пероксид бензоила /ПБ/ и азоизобутиронитрил /АИБН/. Содержание инициатора и катализатора в полимеризационной системе составляло  $5 \cdot 10^{-2}$  и  $5 \cdot 10^{-4}$  моль/л, соответственно.

Кинетические результаты, полученные с помощью метода дилатометрии, позволили установить, что скорость полимеризации виниловых мономеров, иницированной ГПК, ГПТБ и ТБПБ при совместном использовании с CuL<sub>2</sub>, можно повысить в 1,5-3 раза. Повышение активности этих инициаторов, очевидно, обусловлено предварительным комплексообразованием с катализатором CuL<sub>2</sub>, снижающим их устойчивость и облегчающим разрыв О-О-связи с образованием свободных радикалов.

Для полимеризации виниловых мономеров в присутствии систем ПБ - CuL<sub>2</sub> и АИБН - CuL<sub>2</sub> в области низких температур характерно наличие индукционных периодов, которые уменьшаются и полностью исчезают с повышением температуры. По истечению индукционного периода полимеризация протекает почти с такой же скоростью, как при использовании индивидуальных инициаторов.

Методом вискозиметрии измерены молекулярные массы полимеров, полученных при применении иницирующих систем на основе ГПК, ГПТБ, ТБПБ с CuL<sub>2</sub>.

Установлено, что молекулярные массы образующихся полимеров увеличиваются линейно с конверсией мономера. Наблюдаемая зависимость подтверждена результатами хроматографического анализа полимерных образцов (хроматограф GPCV 2000 фирмы «Waters»), выделенных на различных стадиях полимеризации.

Обнаруженные факты свидетельствуют о возможности совместного использования CuL<sub>2</sub> с указанными инициаторами для осуществления полимеризации виниловых мономеров в режиме «живых» цепей.

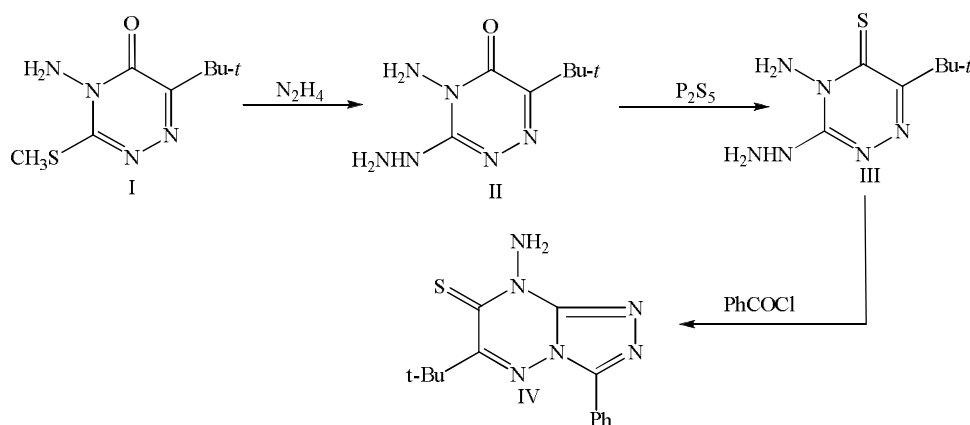
## ПОХІДНІ 1,2,4-ТРИАЗИНІВ. СИНТЕЗ ТА РЕАКЦІЙНА ЗДАТНІСТЬ

Єфіменко С. М., Диченко Т. В., Миронович Л. М.

Сумський державний університет

triazin@rambler.ru

Різноманітний спектр біологічної активності похідних 1,2,4-триазинів, у тому числі конденсованих систем на їх основі [1] привертає до себе увагу хіміків. З метою одержання нових похідних 1,2,4-триазину проведено заміщення функціональних груп з наступною гетероциклізацією похідного 1,2,4-триазину за гідразиновою групою. Як вихідна сполука використаний 4-аміно-6-*трет*-бутил-3-метилмеркапто-5-оксо-1,2,4-триазин (I), отриманий за методикою [2] (т. пл. 125.6 – 126.6 °С). Гідразиноліз сполуки I гідразингідратом (100%) у кип'ячому пропанолі-2 призводить до 4-аміно-6-*трет*-бутил-3-гідразино-5-оксо-1,2,4-триазину (II).



Заміщення оксогрупи у положенні 5 гетероциклу сполуки II проводили пентасульфідом фосфору у середовищі піридину при кип'ятінні і виділили 4-аміно-6-*трет*-бутил-3-гідразино-5-тіоксо-1,2,4-триазин (III) – кристалічну речовину жовтого кольору з т. пл. 206-207 °С. Виділення сполуки III супроводжується смолоутворенням, що і ускладнює її отримання. Ацилювання сполуки III хлористим бензоїлом у середовищі піридину при кип'ятінні призводить до 1-аміно-3-*трет*-бутил-2-тіоксо-5-феніл[1,2,4]триазоло[4,5-*b*][1,2,4]триазину (IV). Аміногрупа сполуки III за вказаних умов не підлягає ацилюванню. В ЯМР <sup>1</sup>H сполуки IV є синглет протонів при 5.8 м.ч. (2H, NH<sub>2</sub>), 1.29 м.ч. (9H, *t*-Bu); при 7.8-8.1 м.ч. розташований мультиплет протонів фенільної групи. В ІЧ спектрі сполуки III відсутнє характеристичне коливання карбонільної групи, яке є в наявності у вихідних сполук I, II (1660-1680 см<sup>-1</sup>) Будова сполук II – IV встановлена за сукупністю даних елементного аналізу, ІЧ- та ЯМР <sup>1</sup>H спектроскопії.

[1] Миронович Л. М., Промоненков В. К. 1,2,4-Триазини. // Итоги науки и техн. ВИНТИ. Сер. Органическая химия. - 1990. - 22.- 267с.

[2] Пат. 3897429 США, МКИ C07D 55/10 / Haglid F. R.; E. I. Du Pont de Nemours and Co.- № 474436; Заявл. 29.05.74; Опубл. 29.07.75.

**(Z)-4-(2-ОКСОІНДОЛІН-3-ІЛІДЕН)-2-ФЕНІЛОКСАЗОЛ-5(4Н)-ОН.  
СИНТЕЗ ТА РЕАКЦІЇ ЗА ПІДТРИМКОЮ УЛЬТРАЗВУКОВОГО  
ОПРОМІНЮВАННЯ**

*Іцетовкіна К. В., Панасенко І. А., Догадайло А. В., Папонов Б. В.*

Харківський національний університет імені В.Н.Каразіна

*Ilya-Panasenko@mail.ru, paponov@univer.kharkov.ua*

В контексті пошуку нових вискоєфективних низькомолекулярних інгібіторів кіназ нами був синтезований ряд сполук, що містять залишок (Z)-2-бензамідо-2-(2-оксоіндолін-3-іліден) оцтової кислоти. Усі ці сполуки були синтезовані із (Z)-4-(2-оксоіндолін-3-іліден)-2-фенілоксазол-5(4Н)-ону **1** (4-оксоіндоліденилазлактону) через розкриття оксозалонового циклу. Азлактон **1** був синтезований з гіпурової (N-бензоїламінооцтової) кислоти та ізатину (2,3-диоксіндолу) шляхом модифікації класичної реакції Ерленмейєра-Плехля через використання ультразвукового опромінювання.

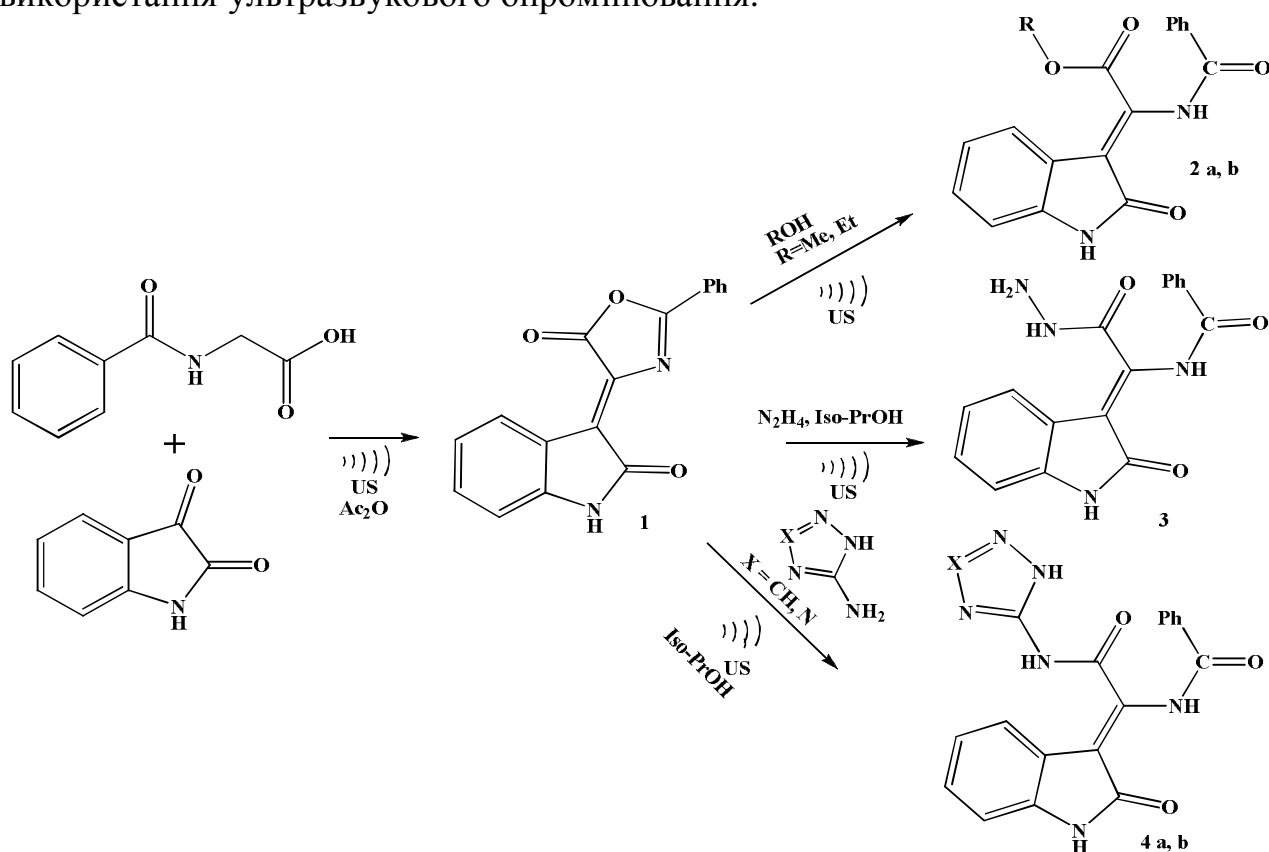


Схема 1. Синтез і хімічні перетворення (Z)-4-(2-оксоіндолін-3-іліден)-2-фенілоксазол-5(4Н)-ону

Синтез цільових сполук також проводився з використанням ультразвукового опромінювання. Так, естери **2a, b** були отримані алкохолізом вихідного азлактону **1**, гідразид **3** - гідразинолізом сполуки **1**. Сполуки **4a, b** були отримані взаємодією азлактону **1** з 3-аміно-1,2,4-триазолом та 5-аміно-тетразолом відповідно. У всіх випадках використання ультразвукового опромінювання призводило до значного збільшення виходу цільового продукту та підвищення його чистоти.

## СИНТЕЗ В РЯДУ ПРОИЗВОДНЫХ 2-(5-(2-(3-МЕТИЛ-2,6-ДИОКСО-2,3,6,7-ТЕТРАГИДРО-1Н-ПУРИН-8-ИЛ)ЭТИЛ)-4Н-1,2,4-ТРИАЗОЛ-3-ИЛТИО)УКСУСНОЙ КИСЛОТЫ

*Казунин М. С., Прийменко А. О., Васильев Д. А., Прийменко Б. А.*

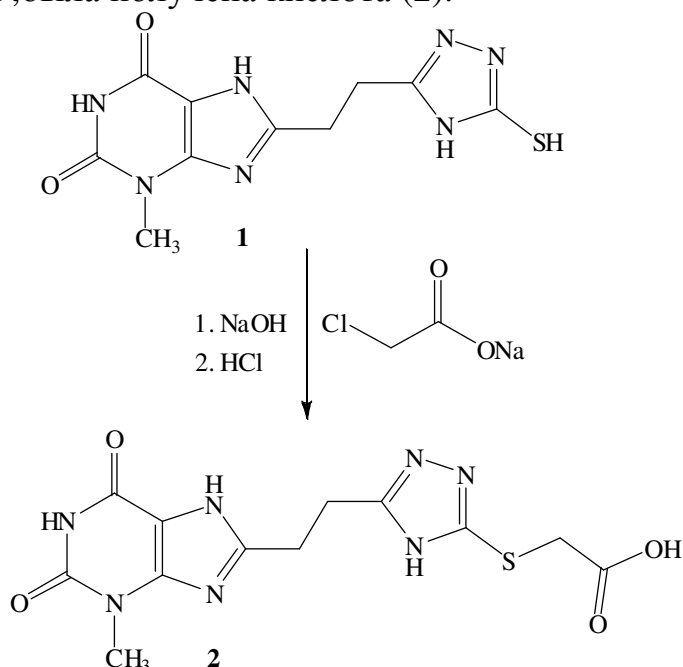
Запорожский государственный медицинский университет

*aethoxy@mail.ru*

Современный этап научно-технического прогресса тесно связан с развитием целенаправленного синтеза биологически активных веществ и созданием на их основе новых высокоэффективных и малотоксичных лекарственных препаратов. При этом важную роль играет установление зависимости между структурой и фармакологической активностью.

С целью поиска новых, ранее не описанных в литературе потенциальных биологически активных веществ в ряду производных ксантина, нами был осуществлен синтез 2-(5-(2-(3-метил-2,6-диоксо-2,3,6,7-тетрагидро-1Н-пурин-8-ил)этил)-4Н-1,2,4-триазол-3-илтио)уксусной кислоты. Сочетание ксантинового и триазольного гетероциклических систем представляет определенный интерес в плане изучения реакционной способности и различных видов биологической активности.

Алкилированием соединения 8-(2-(5-меркапто-4Н-1,2,4-триазол-3-ил)этил)-3-метил-1Н-пурин-2,6(3Н,7Н)-диона (1) в присутствии NaOH водным раствором натриевой соли монохлоруксусной кислоты с последующим подкислением HCl, была получена кислота (2).



Нами установлено, что алкилирование хлоруксусной кислотой протекает по SH кислотному центру триазольного цикла.

Строение полученного соединения установлено с помощью ИК-, ПМР-спектроскопии.



## ДОСЛІДЖЕННЯ ТРИКОМПОНЕНТНОЇ КОНДЕНСАЦІЇ АРИЛГЛЮКСАЛІВ, 3-АМІНО-4-КАРБОКСАМІДОПІРАЗОЛІВ ТА N,N'-ДИМЕТИЛБАРБІТУРОВОЇ КИСЛОТИ

*Кібкало Б. В., Замісайло Л. Л., Колос Н. М.*

Харківський національний університет ім. В.Н. Каразіна

*kibbogd@ukr.net*

Продовжуючи дослідження реакційної здатності  $\alpha$ -ароїлметиленапохідних циклічних  $\beta$ -дикарбонільних сполук, нами був знайдений варіант підходу до синтезу 2,3,7-тризаміщеної імідазо[1.2-*b*]піразольної системи. Він полягає у конденсації Кневенагеля арилглюксалу та N,N'-диметилбарбітурової кислоти з утворенням ариліденпохідного **3** і подальшою взаємодією одержаної сполуки з 3-аміно-4-карбоксамідопіразолом. Цей синтез може проводитися як двостадійно (із виділенням сполуки **3**), так і однореакторною трикомпонентною конденсацією, причому останній варіант не тільки зручніший препаративно, але і характеризується більшими виходами.

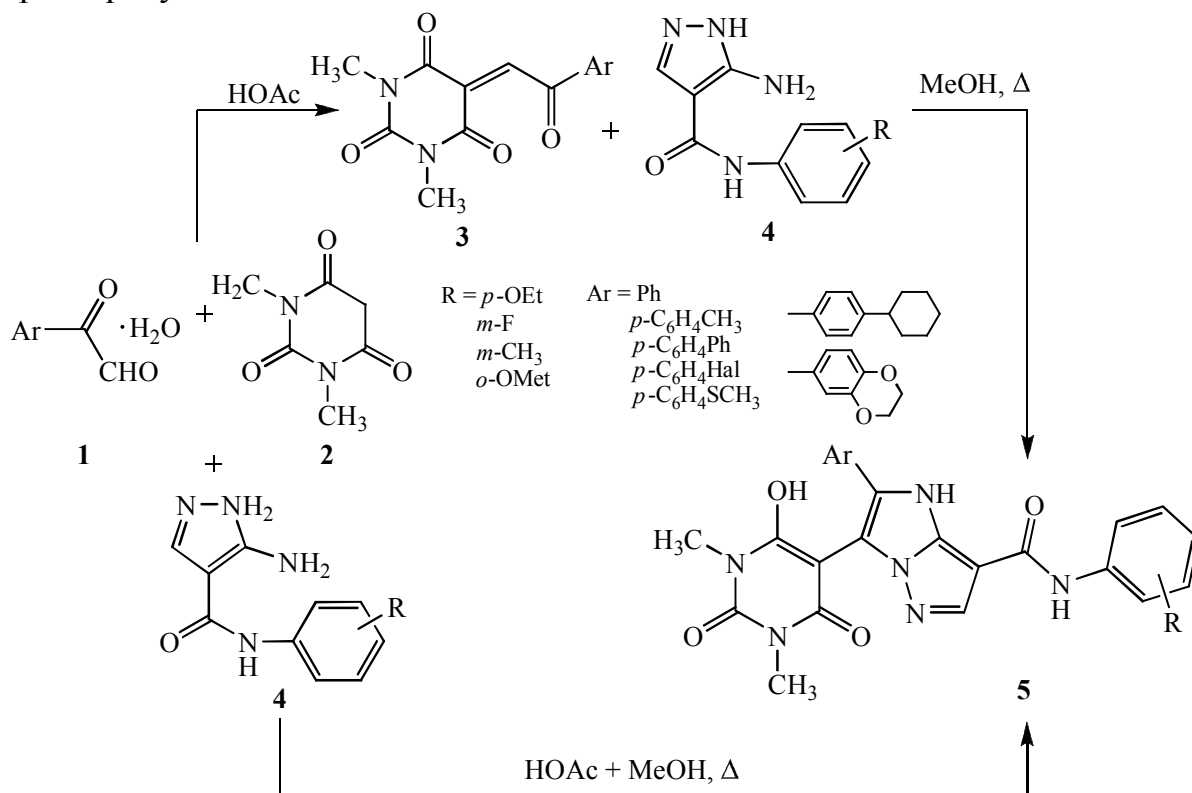


Рис. 1 Схема синтезу нових імідазо[1.2-*b*]піразолів

Вихід трикомпонентних конденсацій коливається в межах 30-70%, час синтезу – від 30 хв до 5 год залежно від природи замісників.

Будову одержаних сполук було доведено за допомогою методів ЯМР <sup>1</sup>H та <sup>13</sup>C, мас-спектрометрії та ІЧ-спектроскопії.

[1] A rapid and facile synthesis of new spiroimidazopyrazoles 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.

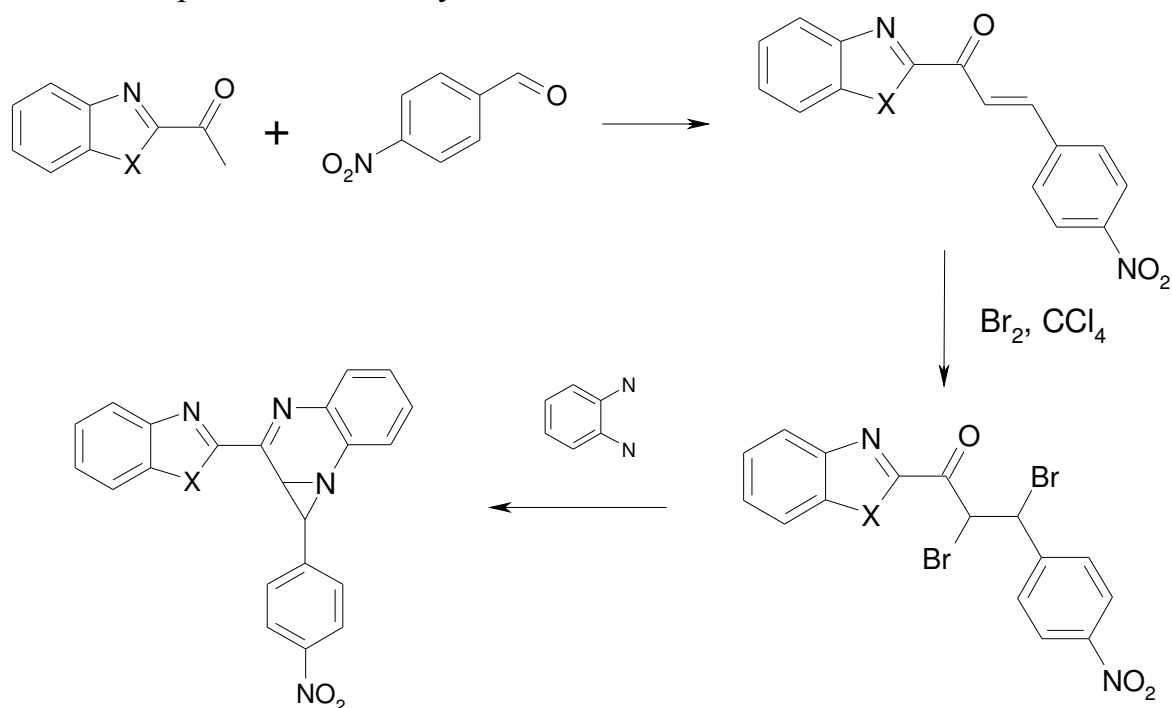
## АЗИРИДИНХИНОКСАЛИНЫ БЕНЗАЗОЛЬНОГО РЯДА

*Кудря В. И., Пушкарев П. А., Котляр В. Н., Орлов В. Д.*  
Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина  
*kudryavladimir@email.ua*

$\alpha$ - $\beta$  ненасыщенные кетоны (халконы) являются основой для создания различных гетероциклических систем. Среди них особое место занимают азиридинхиноксалины, привлекающие внимание, прежде всего благодаря своим фотохромным свойствам и хотя эти системы были получены сравнительно давно синтез новых и исследование свойств является актуальной задачей.

В качестве ацетильной компоненты в реакции конденсации Кляйзена-Шмидта были выбраны 2-ацетилбензимидазол, его N-метильный аналог и 2-ацетилбензтиазол.

Синтез проходил по следующей схеме:



X=NH, NMe, S

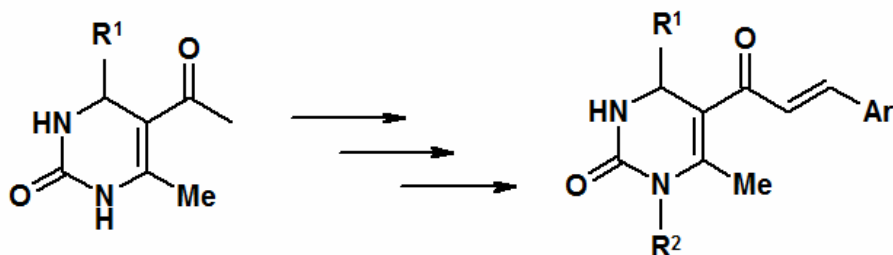
Строение полученных соединений подтверждено с помощью спектроскопии ЯМР <sup>1</sup>H.

## СИНТЕЗ И СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА 5-ЦИННАМОИЛПРОИЗВОДНЫХ 3,4-ДИГИДРОПИРИМИДИН-2(1H)-ОНОВ

*Кулык О. Г., Белобородов Д. А., Колосов М. А., Орлов В. Д.*  
Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина  
*olesia.kulyk@yahoo.com*

1,3 Диарилпропеноны (халконы) являются удобными полупродуктами для получения различных азотосодержащих гетероциклов. Поэтому синтез гетероциклических аналогов халконов, содержащих 4-арил-3,4-дигидропиримидиновый фрагмент, является перспективным направлением как с точки зрения синтеза новых функциональных веществ, так и с позиции исследования их строения, реакционной способности и биологической активности.

Несмотря на многочисленность данных о синтезе 4-арил-3,4-дигидропиримидин-2(1H)-онов, достоверных работ, в которых сообщалось бы о синтезе их 5-циннамоилпроизводных, мало. Особый интерес к данной теме обусловлен «енамидным» характером ацетильной группы исходных соединений, а также тем, что указанные вещества должны обладать определенным спектром биологической активности.



$R^1 = \text{Alk, Ar}; R^2 = \text{H, Alk}$

В настоящей работе рассмотрены различные способы получения 5-циннамоилпроизводных 4-арил(алкил)-3,4-дигидропиримидин-2(1H)-онов.

Известно, что активность ацетильной группы принципиально зависит от наличия заместителя в положении 1 дигидроцикла, поэтому отдельно изучался вопрос получения как 1-замещенных (Me, Et, Bn, MeOCH<sub>2</sub>) 5-циннамоилпроизводных, так и соединений, не содержащих заместителя в положении 1.

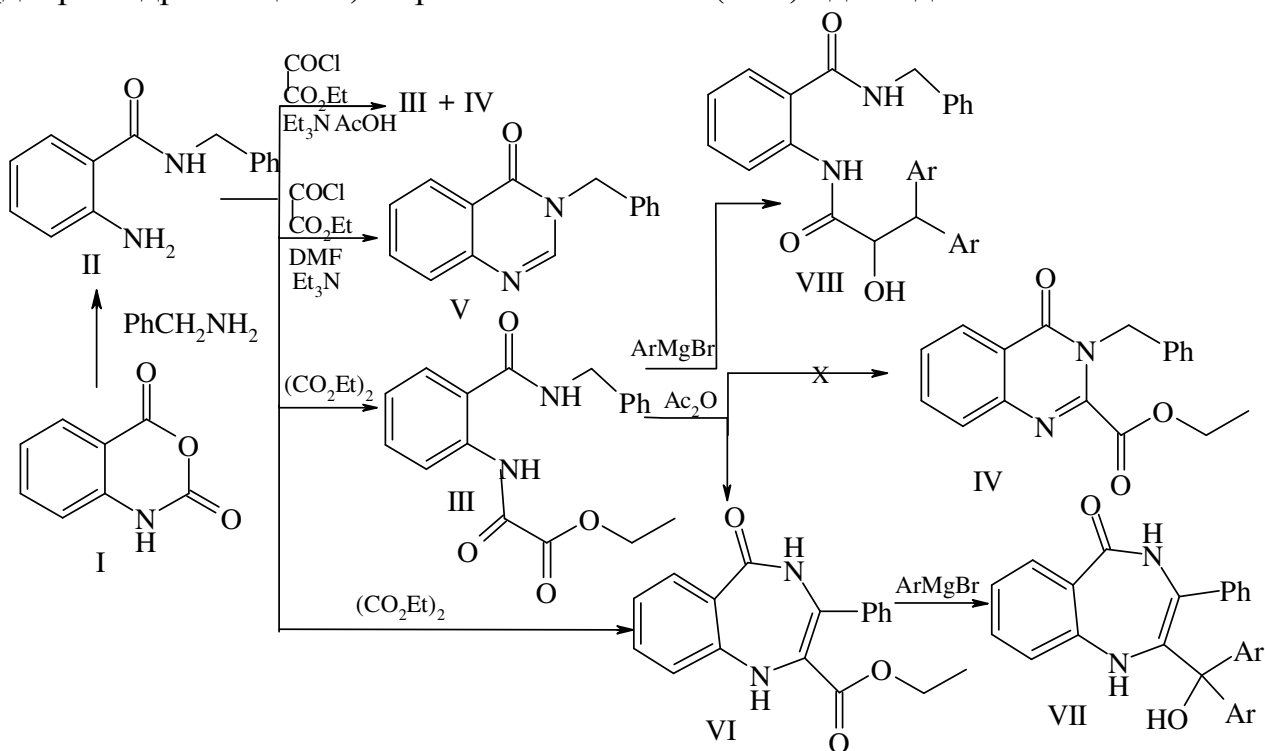
Индивидуальность всех продуктов контролировалась с помощью ТСХ. Строение полученных соединений подтверждено данными ПМР-спектроскопии, а также масс-спектрометрии.

## ВИВЧЕННЯ ВЗАЄМОДІЇ З АРИЛМАГНІЙГАЛОГЕНІДАМИ ПРОДУКТІВ ГЕТЕРОЦИКЛІЗАЦІЇ БЕНЗИЛАМІДУ N-ЕТОКСАЛІЛАНТРАНІЛОВОЇ КИСЛОТИ

*Лега Д. О., Левашов Д. В., Шемчук Л. А.*  
Національний фармацевтичний університет  
*legus.88@mail.ru*

З метою синтезу нових БАР було заплановано синтез похідних 2-карбетоксі-3-*R*-4-оксо-3,4-дигідрохіназолінів, у тому числі 2-карбетоксі-3-бензил-4-оксо-3,4-дигідрохіназоліну, та вивчення їх взаємодії з магнійорганічними сполуками.

Вихідний бензиламід антранілової кислоти (II) одержували дією бензиламіну на ізатовий ангідрид (I). При взаємодії сполуки (II) з етоксалилхлоридом в присутності триетиламіну утворювалась суміш цільового хіназолінону (IV) та нециклічного естероаміду (III). У більш жорстких умовах процес ускладнювався відщепленням естерної групи з утворенням похідного (V). При дії на амід (II) диетилкоксалату утворювались або естероамід (III) або 2-карбетоксі-3-феніл-5-оксо-1,4-бензодіазепін (VI), який також був виділений при нагріванні бензиламіду N-етоксалилантранілової кислоти (III) в оцтовому ангідриді замість очікуваного 3-бензил-2-карбетоксі-3,4-дигідро-4-оксохіназоліну (IV). Сполуки (VI) та (III) в реакції з арилмагнійгалогенідами реагували складноестерною групою з утворенням 2-(диарилгідроксиметил)-3-феніл-5-оксо-1,4-бензодіазепінів (VII) та бензиламідів N-(диарилгідроксіяцетил)антранілової кислоти (VIII) відповідно.



## НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ БРОМИРОВАНИЯ N-АЦЕТИЛ(АРОИЛ)-1,4-БЕНЗОХИНОНМОНОИМИНОВ

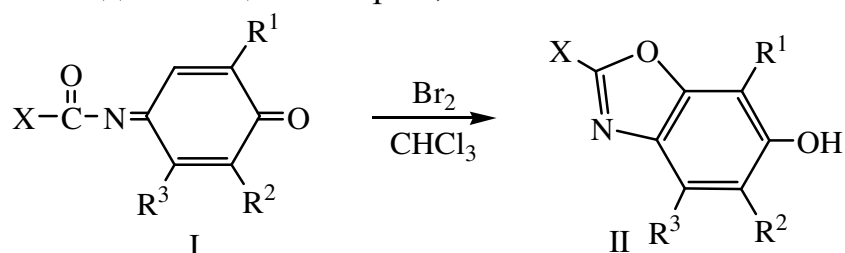
Авдеенко А. П.<sup>1</sup>, Коновалова С. А.<sup>1</sup>, Леденёва О. П.<sup>1</sup>,  
Паламарчук Г. В.<sup>2</sup>, Шишкин О. В.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Донбасская государственная машиностроительная академия, г. Краматорск

<sup>2</sup> ГНУ НТК «Институт монокристаллов» НАН Украины  
chimist@dgma.donetsk.ua

Ранее довольно подробно изучено галогенирование N-ароил-1,4-бензохинонмоноиминов и их восстановленных форм [1] и незамещенных в ядре N-ацетил-4-аминофенолов [2]. Получено большое количество различных производных данных соединений – галогенсодержащих хинонмоноиминов, аминофенолов, циклогексеновых структур, бензохинонов, 2-циклогексен-1,4-дионов.

В настоящей работе в результате попытки бромирования N-ацетил(ароил)-1,4-бензохинонмоноиминов (I) выделены 2-метил(арил)-1,3-бензоксазол-6-олы (II). Бромирование проводили в хлороформе с соотношением исходное вещество–бром, 1:5.



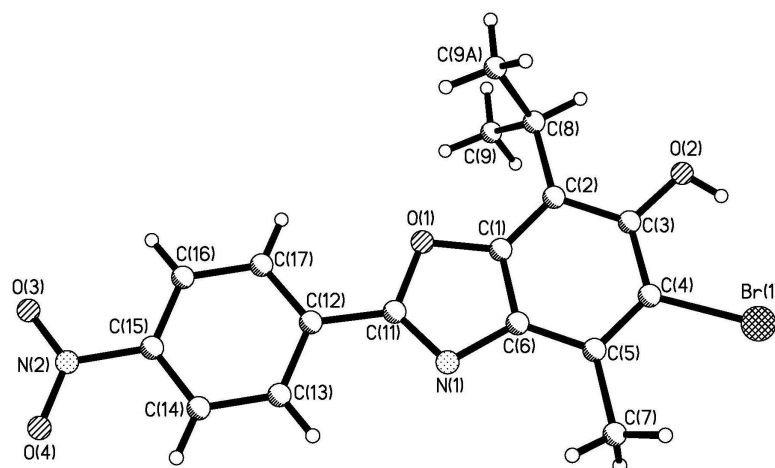
X = Me, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, 4-CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 4-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 4-NO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>; R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> = Alk, Hlg.

Следует отметить, что бензоксазолы выделены только в тех случаях, когда исходные хинонмоноимины имели только одно свободное положение в хиноидном ядре – 3 или 5. При наличии двух или трех свободных положений, а также при использовании в качестве растворителя уксусной кислоты или ДМФА наблюдалось бромирование хиноидного ядра.

Ранее подобное образование бензоксазолов было выявлено при бромировании 2,4-диацетиламинофенола [3], при окислении 1,4-добензамидоантрахинона [4], при кипячении 2-ацетиламида-3-хлор-1,4-нафтохинона с уксусным ангидридом и следами серной кислоты [5].

Строение 2-метил(арил)-1,3-бензоксазол-6-олов (II) доказано с помощью данных ИК, ЯМР <sup>1</sup>H и ЯМР <sup>13</sup>C спектроскопии.

С целью подтверждения строения полученных соединений выполнен РСА 2-(4-нитрофенил)-4-метил-7-изопропил-5-хлор-1,3-бензоксазол-6-ола



Таким образом, в настоящей работе найден новый довольно простой способ получения бензоксазолов при действии брома на N-ацетил(ароил)-1,4-бензохинонмоноимины.

- [1] Авдеенко А.П., Коновалова С.А., Лудченко О.Н., Паламарчук Г.В., Шишикин О.В. *ЖОрХ*. 2009. Т.45. Вып.11. С.1660–1670; Авдеенко А.П., Коновалова С.А., Лудченко О.Н. *ЖОрХ*. 2009. Т.45. Вып.12. С.1804–1817.
- [2] Авдеенко А.П., Марченко И.Л., Юсина А.Л., Коновалова С.А., Лудченко О.Н., *ЖОрХ*. 2005. Т.41. Вып.12. С.1824–1829.
- [3] Heller G. *J. Prakt. Chem.* 1931. V.129. P.211–256.
- [4] Ullmann F., Junghans W. *Lieb. Ann. Chem.* 1913. V.399. N2-3. P.330–345.
- [5] Fries K., Ochwat P. *Ber.* V.56. N6. P.1291–1304.

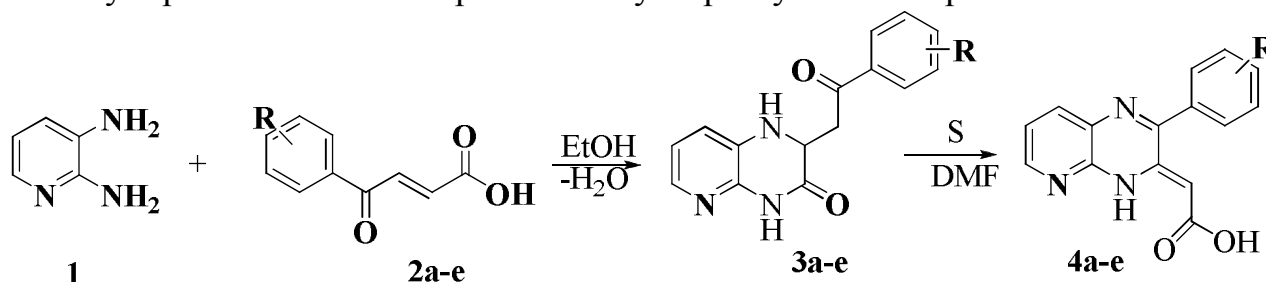
## СИНТЕЗ 1,4-ДИГІДРО-2Н-ПІРИДО[2,3-Ь]ПІРАЗИНОНІВ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ ЇХ ПЕРЕГРУПУВАННЯ

*Мілютіна М. Б., Колос Н. М.*

Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна  
*miamasha@mail.ru*

Останнім часом зростає цікавість до  $\beta$ -ароїлакрилових кислот, як до порівняно простих будівельних блоків, що можуть бути вихідними сполуками у синтезі шестичленних азотовмісних гетероциклів [1,2]. Відомо, що *o*-фенілендіамін в реакціях з  $\beta$ -ароїлакриловими кислотами утворює похідні 3-фенацилхіноксалін-2-онів, серед яких перспективним є пошук антидискінетиків, респіраторних аналептиків, антагоністів інтерлейкіна, вазодилаторів та антипротозоїків [2].

Метою даного дослідження стало вивчення продуктів взаємодії  $\beta$ -ароїлакрилових кислот **2a-e** з 2,3-діамінопіридином **1**. Нами встановлено, що нетривале нагрівання вихідних компонент в етанолі приводить до утворення 2-(2-оксо-2-фенілетил)-1,4-дигідро-2Н-піридо[2,3-Ь]піразин-3-онів **3a-e**, будову яких підтверджено фізико-хімічними методами. Оптимізовано методику синтезу піразинонів **3** з використанням ультразвукового опромінення



**2-4a-e**; a R= 4-Me, b R=4-Br, c R= 4-SO<sub>2</sub>Me, d R=2-Cl, e R=2-F

Рис. 1. Синтез та перегрупування 2-(2-оксо-2-(R-феніл))-1,4-дигідро-2Н-піридо[2,3-Ь]піразин-3-онів

Показано, що сполуки **3** при нагріванні в ДМФА в присутності окисників – молекулярного бромю або сірки перегруповуються в кислоти **4** з високими виходами. Запропоновано ймовірний механізм такого перегрупування.

За допомогою комп'ютерної програми PASS проведено віртуальний скринінг біологічної активності отриманих сполук. Зокрема, вказані сполуки є перспективними інгібіторами ряду ферментів: глікозилфосфатидилінозитол фосфоліпаз, карбоксипептидаз та фталат 4,5-діоксигеназ.

[1] Берьозкіна Т. В. Формування шестичленних азагетероциклів в реакціях  $\beta$ -ароїлакрилових кислот з бінуклеофілами: дис. канд. хім. наук : 02.00.03 / Берьозкіна Тетяна Володимирівна. - Харків, 2003. – 144 с.

[2] Коваленко Л. Ю. Естери та амідн β-ароїлакрилових кислот в реакціях з 1,3- та 1,4-бінуклеофілами: дис. канд. хім. наук : 02.00.03 / Коваленко Людмила Юріївна. – Харків, 2008. – 132 с.

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



ПОЛУЧЕНИЕ 1-ХЛОР  $C_5$ -ТРИСГОМОКУБАНА

*Митленко А. Г., Шарана Д. И., Гайдай А. В., Левандовский И. А., Шубина Т. Е.*

Национальный технический университет Украины «КПИ»

*lia@xtf.ntu-kpi.kiev.ua*

Каркасные моногалогенпроизводные, с заместителем у третичного атома углерода, являются важными синтетическими соединениями для получения амидов, аминов (реакция Риттера), кислот (реакция Коха), спиртов (гидролиз). Также существует возможность обмена одного атома галогена на другой.

Несмотря на существование большого количества производных  $C_5$ -трисгомокубана до сих пор не было синтезировано ни одного его 1-монопроизводного.

Были рассчитаны относительные устойчивости образования катионов и радикалов в шести возможных положениях  $C_5$ -трисгомокубана. Результаты расчетов приведены в таблице.

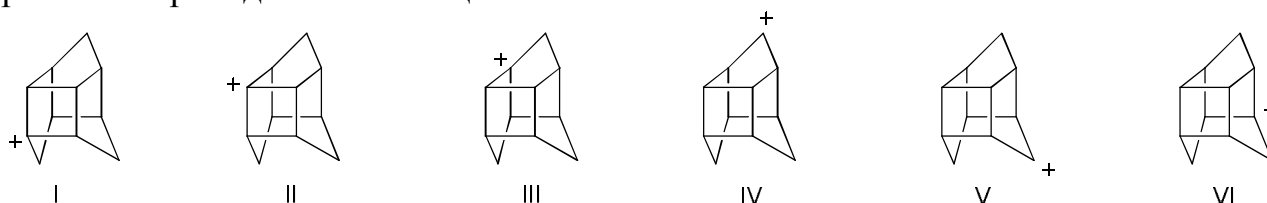


Таблица 1. Расчетные значения относительных устойчивостей различных катионов и радикалов  $C_5$ -трисгомокубана

Структура	Положение	Относительная устойчивость катиона, MP2/cc-pVDZ и B3PW91/6-31G(d), ккал/моль	Относительная устойчивость радикала, MP2/cc-pVDZ, ккал/моль
I	1	+13.0 (+8.1)	+4.5
II	2	+14.6 (+9.1)	+5.0
III	3	+17.1 (+10.2)	+7.0
IV	4	TS (+8.6)	+3.3
V	8	0.0 (0.0)	0.0
VI	9	+8.9 (+5.1)	+3.7

Результаты расчета свидетельствуют о не возможности получения 1-замещенного  $C_5$ -трисгомокубана методами прямой функционализации углеводорода. Поэтому соответствующее производное было получено с 50%-ным выходом синтезом аддукта замещенного хинона с циклопентадиеном [1], последующей его фотоциклизацией и восстановлением кетогрупп.

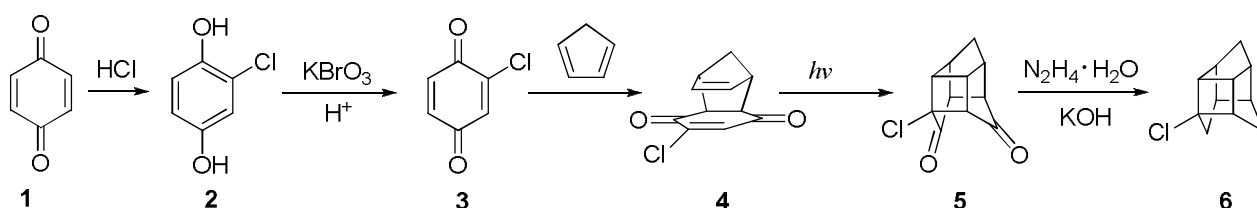


Рис 1. Схема синтеза 1-хлор- $C_5$ -трисгомокубана

Также существует вероятность, что удастся подобрать условия, в которых удастся провести замену атома галогена на другие функциональные группы.

Соединения **5** и **6** ранее не описаны в литературе. Вещества выделены в чистом виде, их строение подтверждено спектрами GC/MS, ЯМР  $^1\text{H}$  та  $^{13}\text{C}$ .

[1] Rakoff H, Miles BH. *J. Org. Chem.* 1961; **26**: 2581

*Грант Президента України для молодих вчених для підтримки наукових досліджень  
Ф 27/54-2010*

**РЕАКЦИИ N-ТРИФТОРМЕТИЛСУЛЬФОНИЛ-1,4-  
БЕНЗОХИНОНМОНОИМИНОВ  
С АРИЛСУЛЬФИНАТАМИ НАТРИЯ И АЗИДОМ НАТРИЯ**

*Авдеенко А. П.<sup>1</sup>, Коновалова С. А.<sup>1</sup>, Шеляженко С. В.<sup>2</sup>, Михайличенко О. Н.<sup>1</sup>*

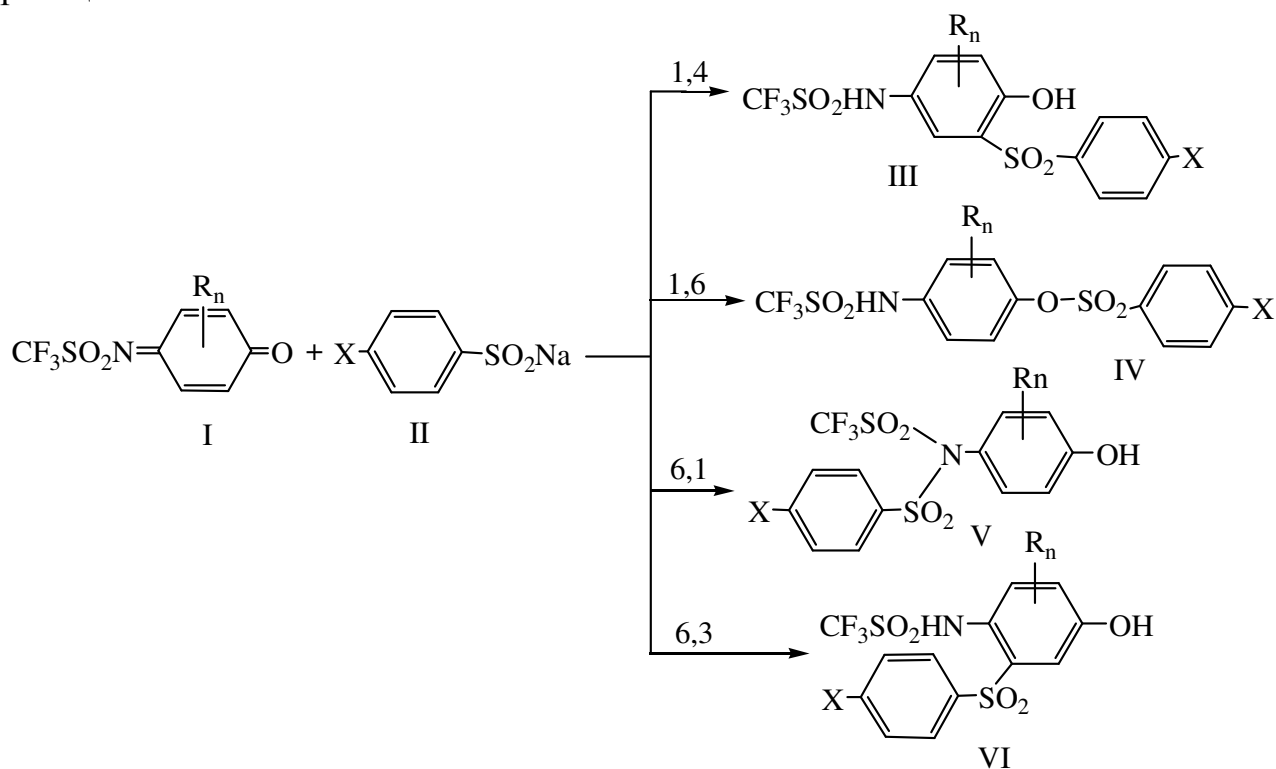
<sup>1</sup>Донбасская государственная машиностроительная академия, Краматорск

<sup>2</sup>Институт органической химии НАН Украины, Киев

*chimist@dgma.donetsk.ua*

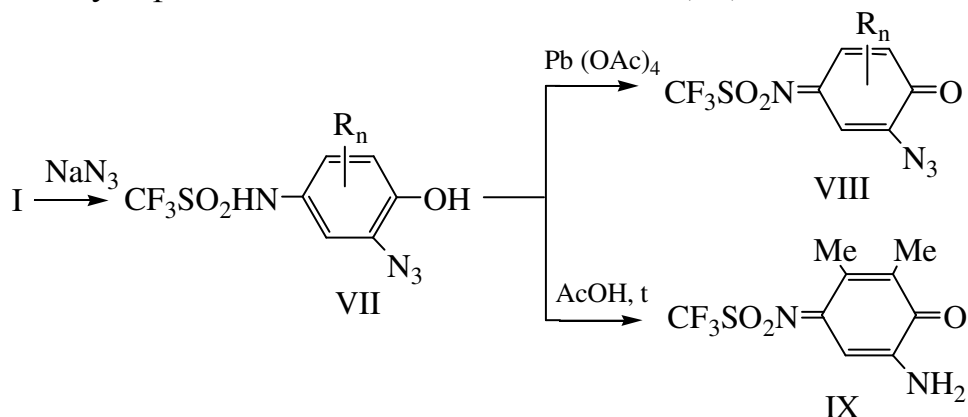
В результате взаимодействия различных *n*-аминофенолов с ангидридом трифторметансульфонокислоты получены N-трифторметилсульфонил-4-аминофенолы, последующее окисление которых дает N-трифторметилсульфонил-1,4-бензохинонмоноимины. Исследовано взаимодействие полученных 1,4-бензохинонмоноимinov с арилсульфинатами натрия и азидом натрия.

В результате реакции хинонмоноимinov (I) с арилсульфинатами натрия (II) получены продукты 1,4-, 1,6-, 6,1- и 6,3-присоединения (III–VI). В большинстве случаев выделены продукты 1,4-присоединения. Продукты 1,6- и 6,1-присоединения получены в результате реакции N-трифторметилсульфонил-3,5(2,6)-диалкил-1,4-бензохинонмоноимinov с арилсульфинатами натрия (II), а продукты 6,3-присоединения – только в случае N-трифторметилсульфонил-2,6-диметил-1,4-бензохинонмоноимinov. Следует отметить, что наличие донорных заместителей в *n*-положении арилсульфината натрия увеличивает процентное содержание продуктов 1,6- и 6,1-присоединения в реакционной смеси.



I, III–VI, R=Me, *i*-Pr, *t*-Bu, *n*=0, 1, 2; II, X=Me, MeO, Cl;

В результате реакции N-трифторметилсульфонил-1,4-бензохинонмоноиминов (I), имеющих алкильные заместители в хиноидном ядре, с азидом натрия выделены продукты 1,4-присоединения азидо-группы (VII), которые при дальнейшем окислении дают соединения (VIII). При наличии заместителей в обоих *орто*-положениях к карбонильной группе взаимодействие с азидом натрия не происходит. При кипячении 2-азидо-2,3-диметил-N-трифторметилсульфонил-4-аминофенола в уксусной кислоте наблюдается внутримолекулярное окисление-восстановление, в результате чего выделяется азот, и образуется 2-амино-2,3-диметил-N-трифторметилсульфонил-1,4-бензохинонмоноимин (IX).



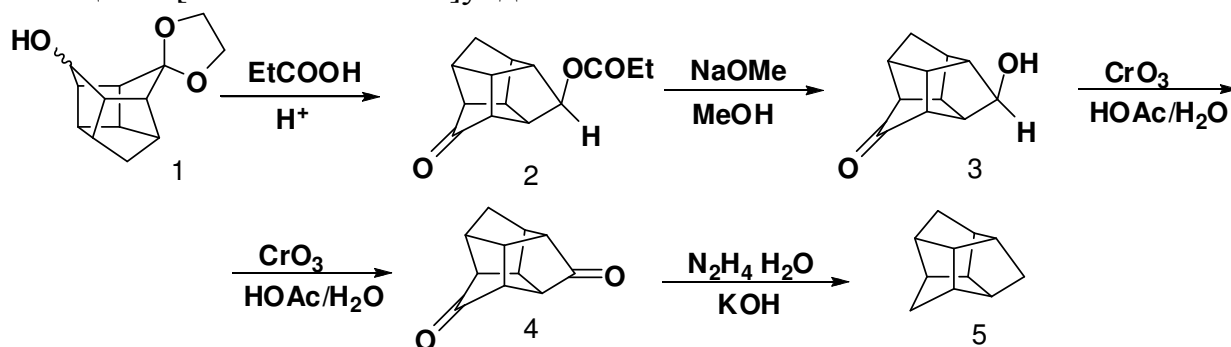
Строение синтезированных продуктов доказано с помощью ИК, ЯМР  $^1\text{H}$ , ЯМР  $^{13}\text{C}$  спектроскопии и элементного анализа.

## НОВЫЙ СПОСОБ СИНТЕЗА $D_3$ -ТРИСГОМОКУБАНА

*Мишура А. М., Шамота Т. В., Склярова А. С.,  
Нгуен Дик Лан Ань, Родионов В. Н.*

Национальный технический университет Украины  
«Киевский политехнический институт»  
*vshamota@rambler.ru*

Полициклические каркасные углеводороды являются потенциальными носителями разных видов биологической активности и широко используются для создания новых лекарственных препаратов. Наиболее удобным синтетическим путем к генерации пентацикло[6.3.0.0<sup>2,6</sup>.0<sup>3,10</sup>.0<sup>5,9</sup>]ундеканового ( $D_3$ -трисгомокубанового) каркаса является перегруппировка производных пентацикло[5.4.0.0<sup>2,6</sup>.0<sup>3,10</sup>.0<sup>5,9</sup>]ундекана, катализируемая сильными кислотами [1,2]. По четырехстадийной схеме исходный этиленкеталь 11-гидроксипентацикло[5.4.0.0<sup>2,6</sup>.0<sup>3,10</sup>.0<sup>5,9</sup>]-ундекан-8-она (**1**) превращается в пентацикло[6.3.0.0<sup>2,6</sup>.0<sup>3,10</sup>.0<sup>5,9</sup>]ундекан:



Перегруппировку проводили кипячением соединения (**1**) в пропионовой кислоте в присутствии каталитических количеств серной кислоты в течении 72 часов (выход 92%). Гидролиз кетоэфира (**2**) в метиловом спирте в присутствии метилата натрия проходил с препаративным выходом 95%. Полученный кетоспирт (**3**) окисляли реактивом Джонса, получая дикетон (**4**) с препаративным выходом не ниже 87%. Восстановление дикетона (**4**) до пентацикло[6.3.0.0<sup>2,6</sup>.0<sup>3,10</sup>.0<sup>5,9</sup>]ундекана (**5**) проводили по Кижнеру-Вольфу (модификация Хуанг-Минлона [3]) с препаративным выходом 70-80%. Общий препаративный выход целевого углеводорода (**5**) в расчете на исходный окискеталь (**1**) не ниже 55%. Необходимо также отметить, что промежуточный 7-гидроксипентацикло-[6.3.0.0<sup>2,6</sup>.0<sup>3,10</sup>.0<sup>5,9</sup>]ундекан-4-он (**3**) может быть использован как исходное соединение для получения  $D_3$ -трисгомокубанона.

[1] Smith, E.C.; Barborak, J.C. J.Org.Chem. 1976, 41, 1433.

[2] Marchand, A.P.; Madhava Sharma, G.V.; Annapurna, G.S.; Pednekar, P.R. J.Org.Chem. 1987, 52, 4784.

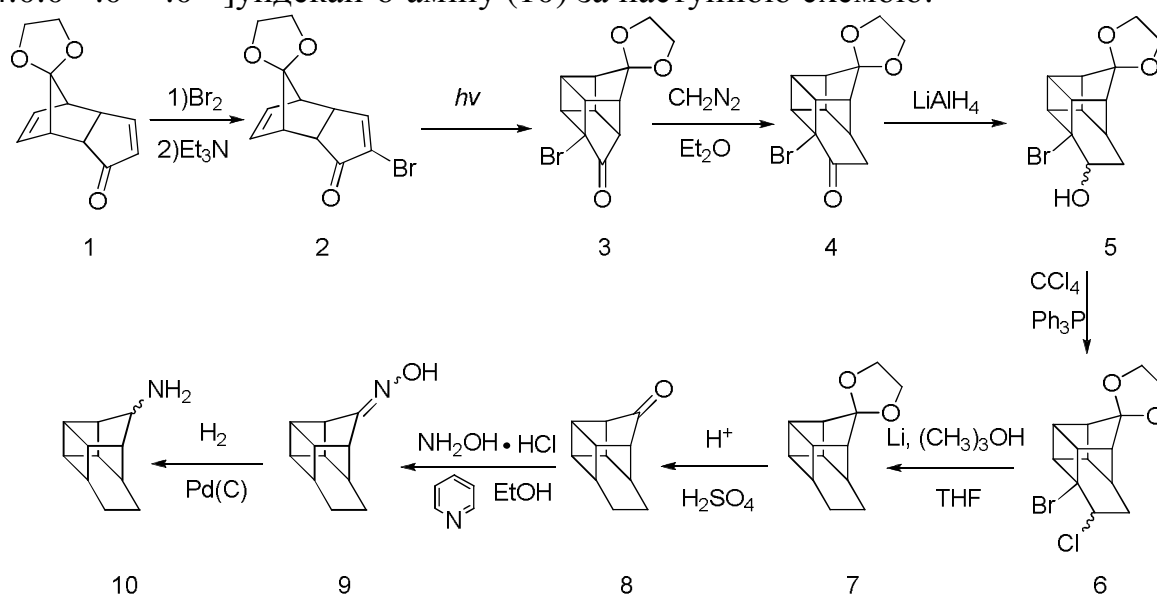
[3] Nakazaki M., Naemura K. J.Org.Chem., 1977, 42, 18, 2985.

## СИНТЕЗ ПЕНТАЦИКЛО[5.4.0.0<sup>2,5</sup>.0<sup>3,11</sup>.0<sup>4,8</sup>]УНДЕКАН-6-АМІНУ

*Мішура А. М., Склярова Г. С., Шамота Т. В., Кіяшко В. Д.,  
Бортнік О. О., Родіонов В. М.*

Національний технічний університет України  
„Київський політехнічний інститут”  
*vshamota@rambler.ru*

Поліциклічні каркасні вуглеводні широко застосовуються для створення нових лікарських препаратів з комплексом специфічних фізіологічних функцій. Особливу увагу варто приділити каркасним амінам як потенційним біологічно активним речовинам. Похідні гомокубанів не є винятком, однак вони є малодоступними. Нами розроблена методика синтезу пентацикло[5.4.0.0<sup>2,5</sup>.0<sup>3,11</sup>.0<sup>4,8</sup>]ундекан-6-аміну (10) за наступною схемою:



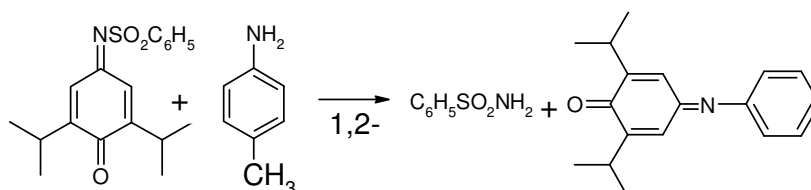
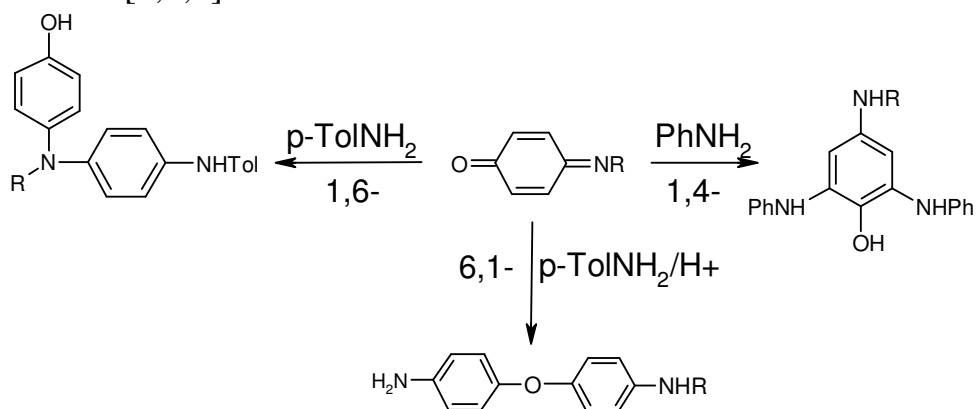
10-етиленкеталь 5-бромпентацикло[5.3.0.0<sup>2,5</sup>.0<sup>3,9</sup>.0<sup>4,8</sup>]дека-6,10-діону (3) одержували фотоциклізацією 8-моноетиленкеталю 2-бром-ендо-дициклопентадієн-1,8-діону (2). Взаємодією 5-бром-пентацикло[5.3.0.0<sup>2,5</sup>.0<sup>3,9</sup>.0<sup>4,8</sup>]дека-6,10-діону (3) з діазометаном одержували 6-етиленкеталь 11-бромпентацикло[5.4.0.0<sup>2,5</sup>.0<sup>3,11</sup>.0<sup>4,8</sup>]ундекан-6,10-діону (4). Бромкетокеталь (4) відновлювали алюмогідридом літія до 6-етиленкеталю 11-бром-10-гідроксипентацикло[5.4.0.0<sup>2,5</sup>.0<sup>3,11</sup>.0<sup>4,8</sup>]ундекан-6-ону (5). Бромоксикеталь (5) кип'ятили у чотирьохлористому вуглецеві у присутності трифенілфосфіну і одержували 6-етиленкеталь 11-бром-10-хлорпентацикло[5.4.0.0<sup>2,5</sup>.0<sup>3,11</sup>.0<sup>4,8</sup>]ундекан-6-ону (6). Відновленням дигалогенкеталю (6) літієм та *трет*-бутанолом у тетрагідрофурані одержували етиленкеталь (7), який гідролізували сумішшю 10%-ї сірчаної кислоти та тетрагідрофурану у об'ємному співвідношенні 4:1 при 80°C та одержували пентацикло[5.4.0.0<sup>2,5</sup>.0<sup>3,11</sup>.0<sup>4,8</sup>]ундекан-6-он (8). Реакцію добування оксиму вели в абсолютному етиловому спирті солянокислим гідроксиламіном в присутності піридину. Оксим (9) відновлювали алюмогідридом літію в тетрагідрофурані з утворенням пентацикло[5.4.0.0<sup>2,5</sup>.0<sup>3,11</sup>.0<sup>4,8</sup>]ундекан-6-аміну (10).

## НЕОБЫЧНАЯ РЕАКЦИЯ НЕКОТОРЫХ N-ЗАМЕЩЕННЫХ ХИНОНИМИНОВ С ПИПЕРИДИНОМ

*Мурашев Б. В., Бурмистров К. С., Торопин Н. В.*

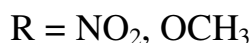
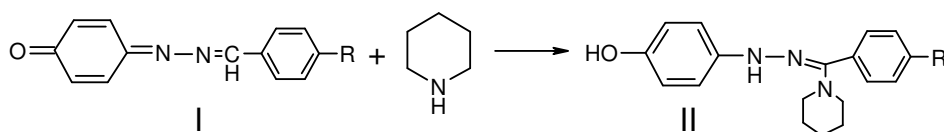
ГВУЗ «Украинский Государственный Химико-технологический Университет»  
*murashevich@yahoo.com*

Известно, что хинонмоно- и диимины легко вступают в реакции с различными аминами, образуя, в зависимости от строения исходных веществ, продукты 1,4-, 1,6-, 6,1 - присоединения и 1,2 - присоединения-элиминирования [1,2,3]:

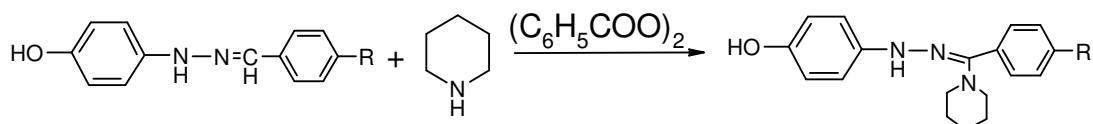


Другие направления реакции в научной литературе до настоящего времени не были описаны.

При реакции некоторых аренальaziнов хинониминов (I) с пиперидином нами был впервые обнаружен новый путь ароматизации хиноидной системы:



Реакция протекает, вероятно, по механизму 1,8-присоединения. Следует отметить, что исходные замещенные гидразоны также вступают в данную реакцию в присутствии перекисей, т.е. возможно получение продукта (II) в одну стадию:



Строение продуктов (II) доказано данными ЯМР, ИК-спектроскопии и элементного анализа.

- [1] Adams R., Reifschneider W. Bull. Chem. Soc. France, 1958, N1, p. 23-64.
- [2] Бурмистров К.С. Синтез и реакционная способность хинониминов и их аналогов: Дис. докт. хим. Наук: 02.00.03. – Днепропетровск, 1990. – 444с., с. 189-198.
- [3] Титов Е.А., Бурмистров С.И., Подобуев Г.А. Взаимодействие N-аренсульфонилхинониминов с первичными аминами. ЖорХ, 1972, 38 (I), с.73-6.



## ОСОБЛИВОСТІ ПАРОФАЗНОГО ГІДРОАМІНУВАННЯ ОКТАНОЛУ НА МІДЬВМІСНИХ КАТАЛІЗАТОРАХ

*Оненко К. А., Кухарук Я. П., Білов В. В., Герасименко В. О.*

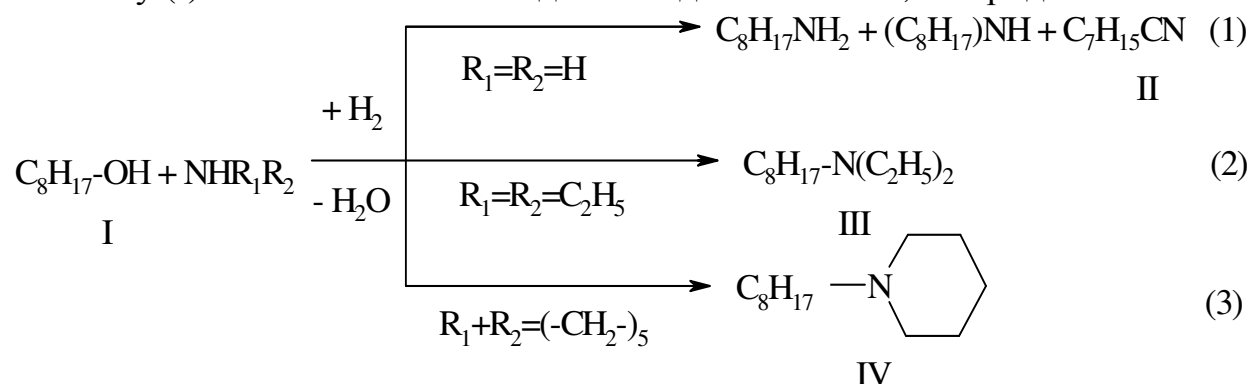
ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет»

*bvv1956@rambler.ru*

Відомо, що аміни відносяться до найважливішого класу N-вмісних органічних сполук з вельми обширними галузями застосування.

Одним з універсальних методів їх синтезу, який можна віднести до процесів «зеленої» хімії, є каталітичне гідрогенізаційне амінування кисеньвмісних сполук.

Мета даної роботи полягала в дослідженні реакцій гідроамінування октанолу (I) аміаком та його похідними – диетиламіном, піперидином:



Досліди проводились у паровій фазі на установці проточного типу при температурах 200-280 °С та атмосферному тиску на каталізаторах на основі CuO.

Встановлено, що в реакції (1) співвідношення між основними продуктами - моно- та диоксиламинами і октанонітрилом (II) суттєвим чином залежить від молярного співвідношення реагентів та температури. Знайдено умови, в яких можливе одержання нітрилу (II) з виходом понад 99% при практично повній конверсії (I).

В реакції (2) крім цільового N-октил-N,N-диетиламіну (III), вихід якого досягає 40-60%, у реакційних масах присутні моно- та триетиламіни, а також N-етил-N-октил-, N-етил-N,N-диоктил-, диоктил- та триоктил- аміни. Побічна, можливо, обмінна реакція алкільних груп перебігає при більш низькій температурі (~ 200°C), ніж основна реакція (2).

Взаємодія (I) з піперидином у присутності водню (реакція 3) при температурі до 240°C призводить до одержання в якості основного продукту N-октилпіперидину (IV) з виходом понад 80%. При подальшому її підвищенні посилюються побічні реакції піперидину, насамперед, це дегідрування в піридин та міжмолекулярні перетворення.

## ЗАВИСИМОСТЬ ПРОЦЕССОВ ВСАСЫВАНИЯ ОТ ВИДА МОНОСАХАРИДОВ, ИХ ВЛИЯНИЕ НА КОНЦЕНТРАЦИЮ ГЛЮКОЗЫ В КРОВИ

*Онопченко А. В.*

Луганский национальный университет им. Тараса Шевченко

*misspatinson@mail.ru*

Углеводы занимают важное место в питании человека. Их доля в наших продуктах питания составляет 50-60% (по калорийности), а у населения развивающихся стран – до 80-85%. С пищей в организм за сутки поступает 400-500 г углеводов.

Основным источником углеводов в питании являются растительные продукты. Углеводы по усвояемости в организме условно можно разделить на две группы: неусвояемые организмом человека — пищевые волокна или балластные вещества (целлюлоза, гемицеллюлоза и пектиновые вещества) и усвояемые (основные — глюкоза, фруктоза, галактоза, сахароза, мальтоза, декстрины, крахмал, гликоген).

Говоря о первой группе углеводов, человек непосредственно не усваивает пищевые волокна (целлюлозу, гемицеллюлозу и др.), т.к. не продуцирует ферментов, необходимых для их расщепления. Частичное расщепление этих веществ происходит под действием ферментов, выделяемых микроорганизмами кишечника.

Из углеводов второй группы легче всего усваивается фруктоза и глюкоза, затем сахароза, мальтоза, лактоза, гликоген и крахмал после их гидролиза ферментами пищеварительного тракта до соответствующих моноз.

Переваривание пищевых углеводов начинается в ротовой полости. Под действием фермента слюны амилазы крахмал и гликоген подвергаются неглубокому расщеплению с образованием низкомолекулярных полисахаридов - декстринов. Дальнейший распад декстринов, а также нерасщепленного крахмала и гликогена протекает в тонкой кишке с участием амилазы поджелудочного сока. В результате образуется дисахарид мальтоза, состоящая из двух остатков глюкозы. Завершается переваривание углеводов превращением образовавшейся мальтозы и других пищевых дисахаридов (сахароза, лактоза) в моносахариды (глюкоза, фруктоза, галактоза), главным из которых является глюкоза.

Крахмал и декстрины усваиваются медленнее, т.к. предварительно должна пройти их деполимеризация— гидролиз до глюкозы. Поэтому потребление крахмала в отличие от моно- и дисахаридов не приводит к быстрому увеличению содержания глюкозы в крови.

Образовавшиеся моносахариды всасываются по системе воротной вены. Всасывание углеводов представляет собой сложный биохимический процесс транспорта моносахаридов через мембраны клеток тонкой кишки. Принято считать, что оно может осуществляться по нескольким путям:

- путем диффузии преимущественно всасываются маннозы, ксилозы и арабинозы
- за счет активного транспорта происходит всасывание большинства других моносахаридов. Так щеточная каемка энтероцитов содержит системы переносчиков. Установлено существование переносчика, способного связывать различными своими участками глюкозу и  $\text{Na}^+$  и переносить их через плазматическую мембрану кишечной клетки.

Всасывание различных моносахаридов в кровь осуществляется не с одинаковыми скоростями. Так, если скорость всасывания глюкозы принять за 100 %, то скорость всасывания галактозы будет 110%, фруктозы — 43, маннозы — 19, ксилозы — 15, арабинозы — 9%. Во время всасывания моносахариды фосфорилируются и частично таутомеризуются (галактоза, фруктоза, манноза) в глюкозу.

Соответственно, чем меньше скорость всасывания, тем медленнее повышается уровень содержания сахара в крови, что используется в таких сферах, как диетология и лечение сахарного диабета. Из усвояемых сахаров большее значение принадлежит сахарозе, её содержание в употребляемом сахаре 99,8 %.

Широко распространены также глюкоза и фруктоза. В питании применение фруктозы предпочтительнее, чем глюкозы. Фруктоза слаще глюкозы. Для получения продуктов определенной сладости необходимо меньшее количество фруктозы, чем глюкозы. Отсюда целесообразность использования фруктозы в рационах с пониженной калорийностью. Фруктоза переходит в глюкозу в процессах обмена веществ, но увеличение концентрации глюкозы в крови происходит очень плавно и постепенно, не вызывая, например, обострения диабета. Из дисахаридов необходимо отметить лактозу. Она способствует развитию молочнокислых бактерий в пищеварительном тракте, антагонистов гнилостных микроорганизмов. Для нормальной жизнедеятельности человека в 100 мл крови (натошак) должно содержаться 80-100 мг глюкозы. Избыток сахара накапливается в печени и мышцах в виде гликогена. Емкость углеводного депо небольшая, поэтому сахара должны непрерывно поступать с пищей. Избыток углеводов способствует нарушению нервной системы (особенно у детей), аллергии организма. При определенных условиях часть глюкозы, а иногда значительная, превращается в собственный жир организма. Связано это, в первую очередь, с нарушением гормонального баланса и с избыточным поступлением самой глюкозы.

Наименьший рост концентрации глюкозы в организме вызывают бобовые, которые по этой причине часто используются при лечении сахарного диабета. Важная роль в регулировании обмена глюкозы в крови принадлежит гормону поджелудочной железы – инсулину. Если организм вырабатывает его в недостаточном количестве, то процессы использования глюкозы замедляются. Уровень глюкозы в крови повышается. В таком случае следует резко ограничить в питании употребление простых сахаров, особенно сахарозы и галактозы, которые из выше сказанного обладают наибольшей скоростью всасывания в кровь.

## ОДЕРЖАННЯ КАРКАСНИХ ДІАМІНІВ НА ОСНОВІ ТРИСГОМОКУБАНІВ

*Павлов В. О., Гайдай О. В., Левандовський І. А., Шубіна Т. Є.*

НТУУ «Київський політехнічний інститут»

*lia@xf.ntu.kpi.kiev.ua*

Присутність в клітинах живих організмів природних поліамінів (путресцину, сперміну, спермідину та інших) необхідна для регуляції їх росту та розвитку. Експериментальні [1] та теоретичні [2] роботи показали, що регуляція росту клітин поліамінами відбувається за рахунок утворення комплексів між протонуваними формами амінів та молекулами ДНК і РНК. Крім того поліаміни стимулюють ініціацію синтезу ДНК в клітинах ссавців та впливають на реплікацію ДНК [3].

В останні роки активно використовуються синтетичні каркасні аналоги природних поліамінів для дослідження механізму їх дії в живих клітинах організму. Так, було показано, що 1,12-діамінододекан та деякі інші його гомологи інгібували ріст клітин С6 гліоми [4]. При цьому було виявлено, що зменшення ліпофільності молекули спричиняє зменшення її біологічної активності.

З метою більш детального дослідження механізму дії природних поліамінів на вищезгадану активність було синтезовано ряд конформаційно-жорстких каркасних діамінів, на основі похідних пентациклоундеканів:

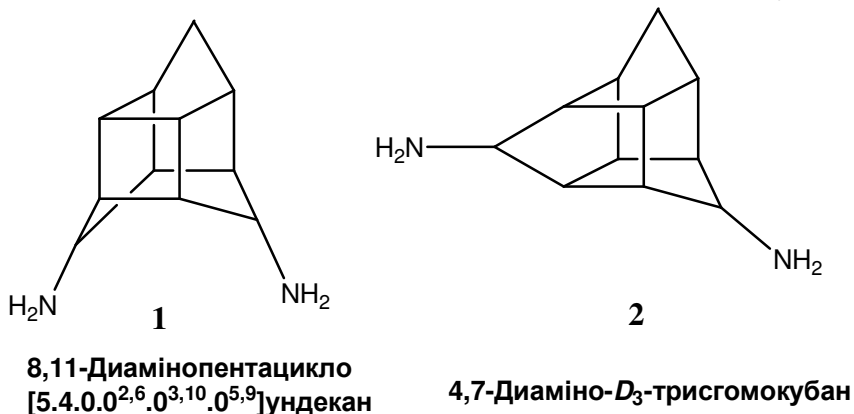


Рис. 1 Каркасні аналоги природних поліамінів.

[1]. R. Beauchemin, C. N. N'soukpoé-Kossi, T. J. Thomas, T. Thomas, R. Carpentier, and H. A. Tajmir-Riahi *Biomacromolecules*, 2007, 8 (10), pp 3177–3183

[2]. Navneet Kaur, Jean-Guy Delcros, Jennifer Archer, Nathan Z. Weagraff, Bénédicte Martin and Otto Phanstiel IV *J. Med. Chem.*, 2008, 51 (8), pp 2551–2560

[3]. C. N. N'soukpo-Kossi, A. Ahmed Ouameur, T. Thomas, A. Shirahata, T. J. Thomas and H. A. Tajmir-Riahi *Biomacromolecules*, 2008, 9 (10), pp 2712–2718

[4]. Naunyn-Schmiedeberg's Archives of Pharmacology 361 2000 235-246

*Робота виконується за підтримки гранту НТУУ «КПІ» №6/11*

*Робота виконується при підтримці гранту Президента України для підтримки наукових досліджень молодих вчених №Ф27/54-2010*

## НОВЫЙ СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ИНДОЛОВ

Анищенко А. А.<sup>1</sup>, Штамбург В. В.<sup>1,2</sup>, Плетенец А. В.<sup>1</sup>, Успенский Б. В.<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Днепропетровский национальный университет;

<sup>2</sup> ГВУЗ «Днепропетровский химико-технологический университет»

<sup>3</sup> Национальный Технический Университет

«Харьковский Политехнический Институт»

В уксусной кислоте арилглиоксали присоединяют по альдегидной группе аренсульфонамиды, амиды кислот и уретан (схема 1).

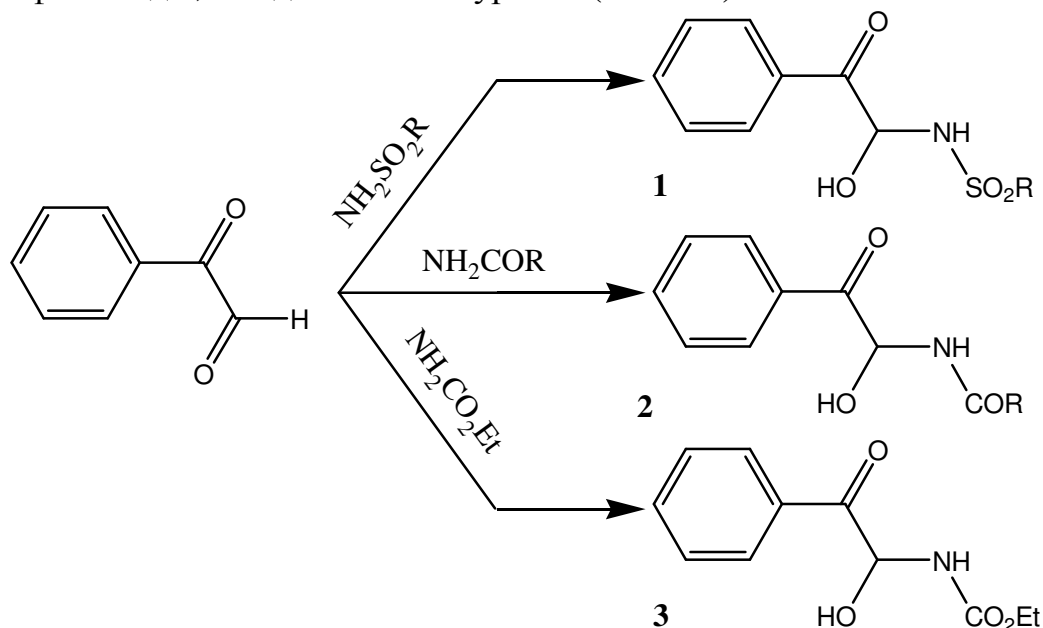


Схема 1. R = 4-MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (1a), R = Ph (1b), R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>(2)

Соединения **1-3** селективно хлорируются избытком *tert*-бутилгипохлорита по атому азота. В результате получены продукты соответствующего *N*-хлорирования (схема 2).

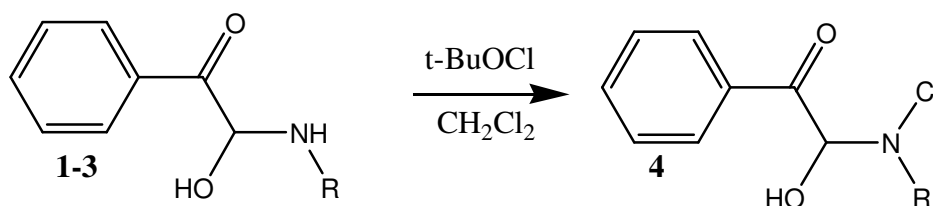


Схема 2. R = SO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub> (1a,4a), R = SO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (1b,4b),  
R = COC<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (2,4c), R = CO<sub>2</sub>Et (3,4d)

Соединения **4** подвергаются внутримолекулярной циклизации в производные индола **5** под действием трифторацетата серебра при низких температурах (схема 3).

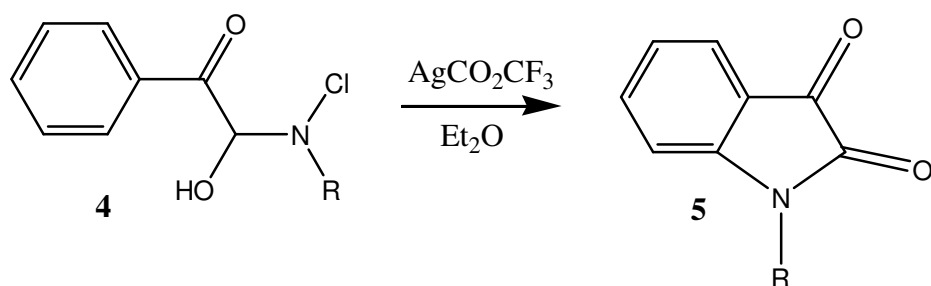


Схема 3. R = SO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub> (4a,5a), R = SO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (4b,5b),  
R = COC<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (4c,5c), R = CO<sub>2</sub>Et (4d,5d)

Строение полученных соединений **5** подтверждено данными ЯМР <sup>1</sup>H спектроскопии и масс-спектрометрии.

## СИНТЕЗ В РЯДУ 8-ТИОЗАМЕЩЕННЫХ 3,7-ДИГИДРО-1Н-ПУРИН-2,6-ДИОНА

*Прийменко А. О., Васильев Д. А., Прийменко Б. А., Просяник А.В.*

Запорожский государственный медицинский университет  
*artem555\_86@mail.ru*

Значение пурина и его соединений в жизнедеятельности живых организмов и растений общеизвестно, поэтому изучению биологической активности производных пуриндиона-2,6 посвящены многочисленные исследования.

Производные 3-метил-1Н-пурин-2,6(3Н,7Н)-диона и 1,3-диметил-1Н-пурин-2,6(3Н,7Н)-диона являются перспективным классом соединений для создания новых лекарственных препаратов.

Следует особо отметить 7 и 8 производные пуриндиона-2,6, которые содержат разнообразные фармакофорные группировки.

Широкое применение нашли теокор (диуретическое действие), сплантин (бронхолитическое действие), этофиллин (ноотропное действие), теофибрат (гиполипидемическая активность).

Нами изучена реакция 3-метил-8-(метилтио)-1Н-пурин-2,6(3Н,7Н)-диона, 7-бензил-3-метил-8-(метилтио)-1Н-пурин-2,6(3Н,7Н)-диона, 3-метил-8-(метилсульфонил)-1Н-пурин-2,6(3Н,7Н)-диона с аминами, которая протекает в высококипящих растворителях (этиленгликоль, диэтиленгликоль) или в автоклаве в среде этанола при 170-200 °С с образованием 8-аминопроизводных 3-метил-1Н-пурин-2,6(3Н,7Н)-диона.

Полученные соединения представляют определенный интерес, в плане поиска биологически активных веществ и могут найти применение в практической медицине.

## О СИНТЕЗЕ ПРОИЗВОДНЫХ ТИАЗОЛО[2,3-f]-ПУРИН- 2,4(1H,3H)ДИОНА

*Прийменко А. О., Казунин М. С., Прийменко Б. А., Просяник А. В.*

Запорожский государственный медицинский университет

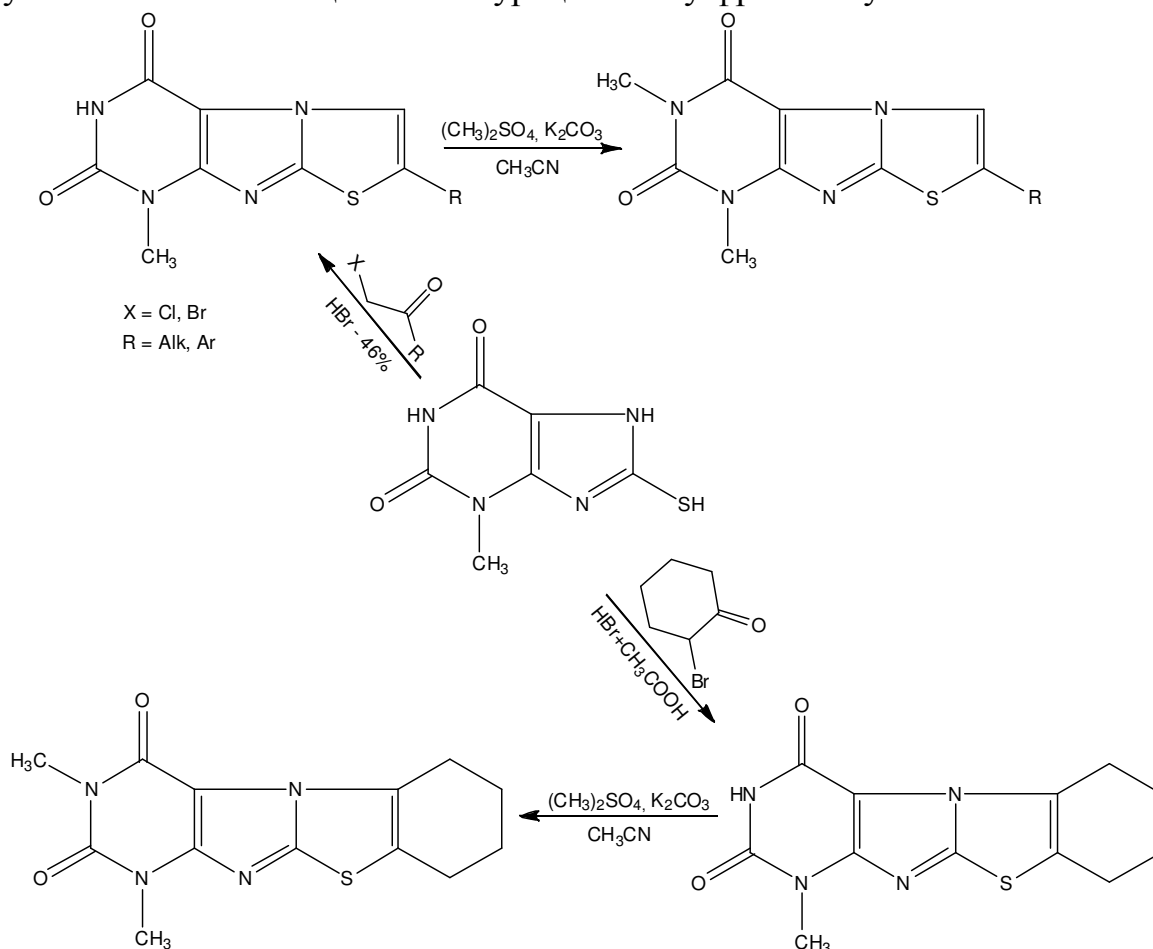
*artem555\_86@mail.ru*

Высокая и разносторонняя физиологическая активность пуринов, особенно их конденсированных систем, содержащих кольцо имидазола и тиазола, привлекает внимание биологов и химиков.

Интерес к химии пурина обусловлен тем, что пурин выступает как структурный фрагмент ряда природных биологически активных веществ и синтетических препаратов.

В связи с этим изыскание малотоксичных и высокоэффективных соединений в ряду конденсированных производных пуриндииона-2,6, представляет определенную значимость для практической медицины.

Установлено, что реакция 3-метил-8-меркаптопуриндииона-2,6 с  $\alpha$ -галогенкетонами в концентрированной HBr (или смесь HBr+CH<sub>3</sub>COOH) приводит к производным тиазоло[2,3-f]пурин-2,4(1H,3H)-дииона. В трициклической системе имеется NH-кислотный центр, который позволил получить N-метилзамещенные по урациловому фрагменту.



Строение полученных соединений подтверждено данными ИК-, ПМР-спектроскопии и масс-спектрометрии.

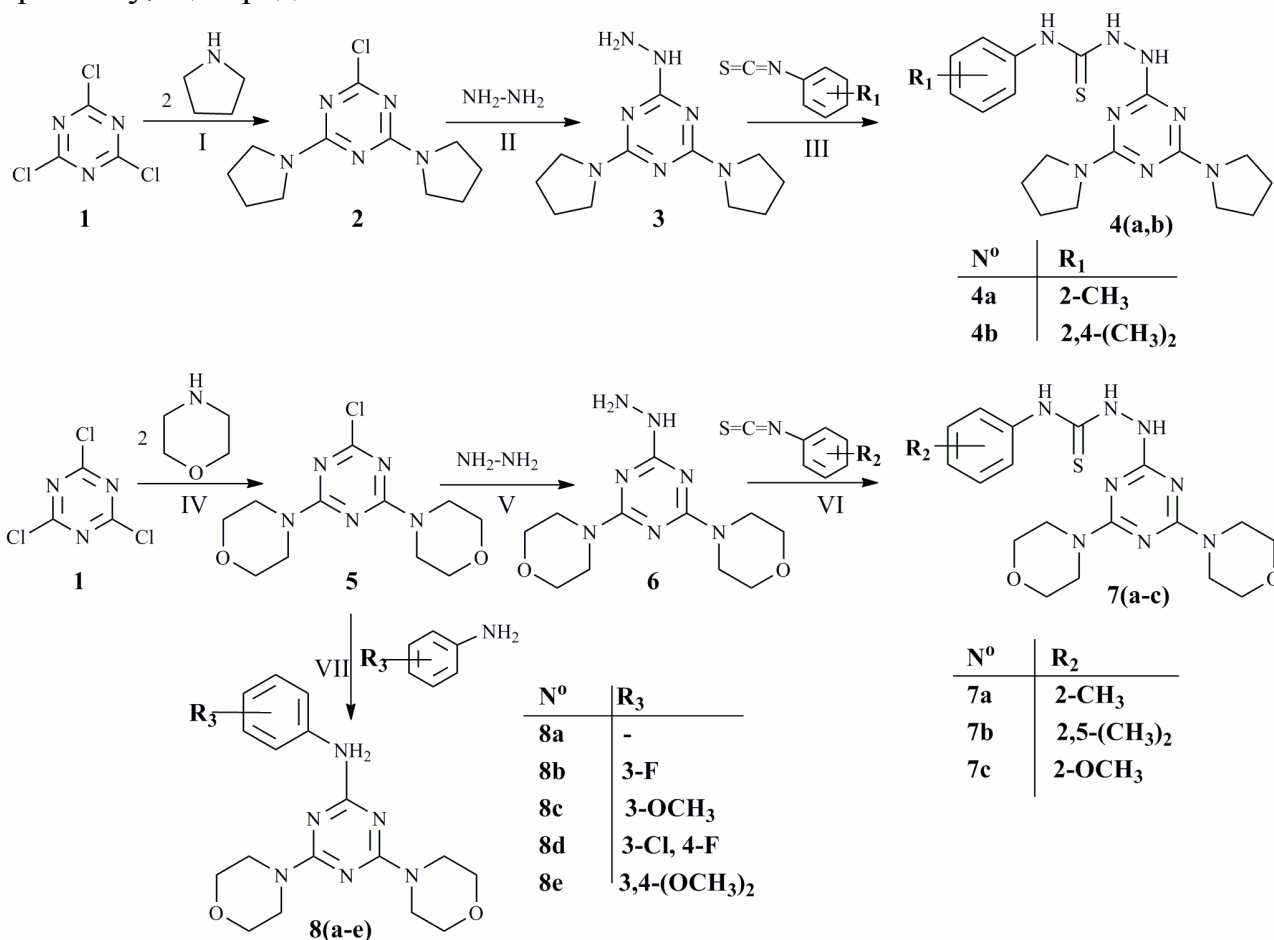


## СИНТЕЗ ТА ПРОТИВІРУСНА АКТИВНІСТЬ ПОХІДНИХ 1,3,5-ТРИАЗИНУ

*Ренькас Ю. В.*

Інститут фармакології та токсикології АМН України  
*yuliya.coordinator@gmail.com*

2,4,6-трихлор-1,3,5-триазин здатний до ступінчатого нуклеофільного заміщення атомів хлору різноманітними замісниками, зокрема ароматичними амінами, піролідином чи морфоліном. Нами синтезовані ряди похідних 1,3,5-триазину, що представлені на схемі.



Одержані сполуки були досліджені в Національному Інституті Здоров'я США на предмет наявності у них противірусної активності на штамів вірусів VEE, Yellow Fever, Flu A (H1N1), Flu A (H3N2), Rhinovirus Type 2, SARS, Urbani та ін. Дослідження показало, що вказані похідні проявляють помірну противірусну активність, і це свідчить про перспективність подальшого пошуку противірусних препаратів серед похідних 1,3,5- триазину.

## СИНТЕЗ І ЦИКЛОПРИЄДНАННЯ 5-(АЗИДОМЕТИЛ)-3-ФЕНІЛ-1,2,4-ОКСАДІАЗОЛУ ДО ТЕРМІНАЛЬНИХ АЛКІНІВ

*Савка Р. Д., Походило Н. Т.*

Львівський національний університет імені Івана Франка  
savka.roman@gmail.com

1,3-Біполярне циклоприєднання азидів до алкінів за методологією “click-хімії” – один з найбільш зручних підходів до конструювання гетероциклічної системи 1,2,3-триазолу [1]. “Click”-протокол успішно використаний в синтезі лікоподібних сполук [2], супрамолекулярній хімії [3], для функціоналізації поверхні електродів [4] тощо. Циклоприєднання азидів до симетричних ацетиленів відбувається з утворенням лише одного продукту (Рис. 1, шлях А), проте у випадку несиметричних ацетиленів можлива суміш регіоізомерів (Рис. 1, шлях В). Контроль регіоселективності реакції для термінальних алкінів може бути здійснений вибором відповідних каталітичних систем, зокрема, Cu(I)-каталіз застосовують для одержання 1,4-регіоізомерів (Рис. 1, шлях D), а Ru(II)-каталіз – 1,5-регіоізомерів (Рис. 1, шлях C).

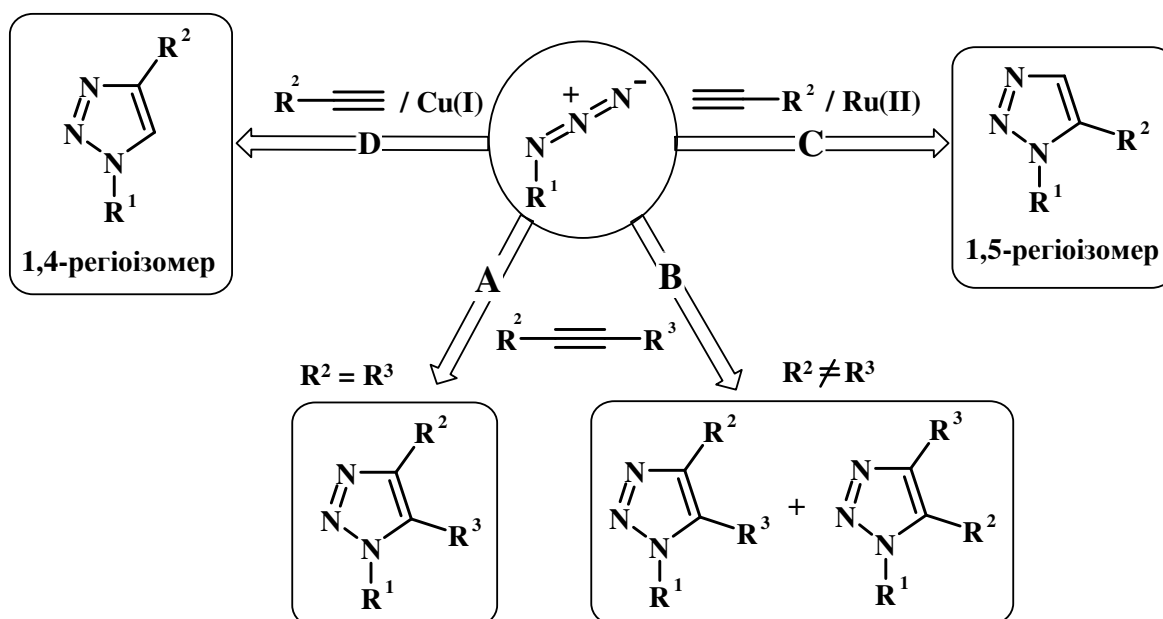


Рис. 1. Циклоприєднання азидів до симетричних і несиметричних алкінів

Зважаючи на зростаючий інтерес до хімії триазольних сполук, синтез і використання нових азидів в “click”-реакціях є актуальною задачею. В даній роботі описаний синтез 5-(азидометил)-3-феніл-1,2,4-оксадіазолу (4) нуклеофільним заміщенням атома хлору в 5-(хлорметил)-3-феніл-1,2,4-оксадіазолі (3) на азидогрупу. Сполуку (3) одержали конденсацією N'-гідроксibenzenкарбоксіаміду (1) з хлорацетилхлоридом (2) (Рис. 2).

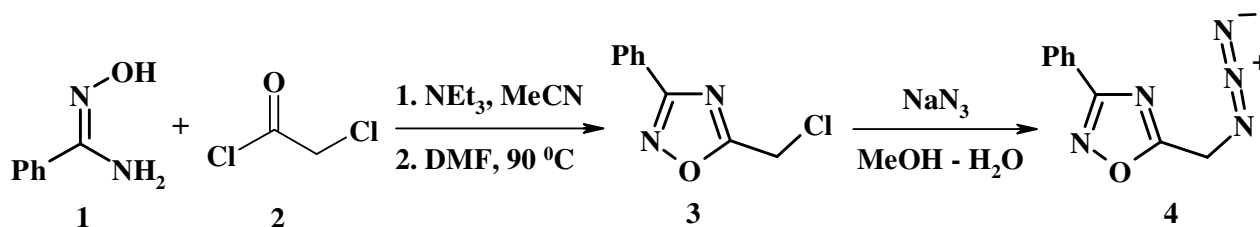


Рис. 2. Синтез 5-(азидометил)-3-феніл-1,2,4-оксадіазолу (4)

1,3-Біполярним циклоприєднанням 5-(азидометил)-3-феніл-1,2,4-оксадіазолу (4) до фенілацетилену (5) і 2-(проп-2-ін-1-ілокси)бензальдегіду (6) в присутності купрум (I) йодиду отримано нові 1,2,3-триазоли (7, 8) (Рис. 3). Обговорено особливості спектрів  $^1\text{H}$  ЯМР синтезованих сполук, а також механізм впливу  $\text{Cu(I)}$  на регіоселективність реакції циклоприєднання.

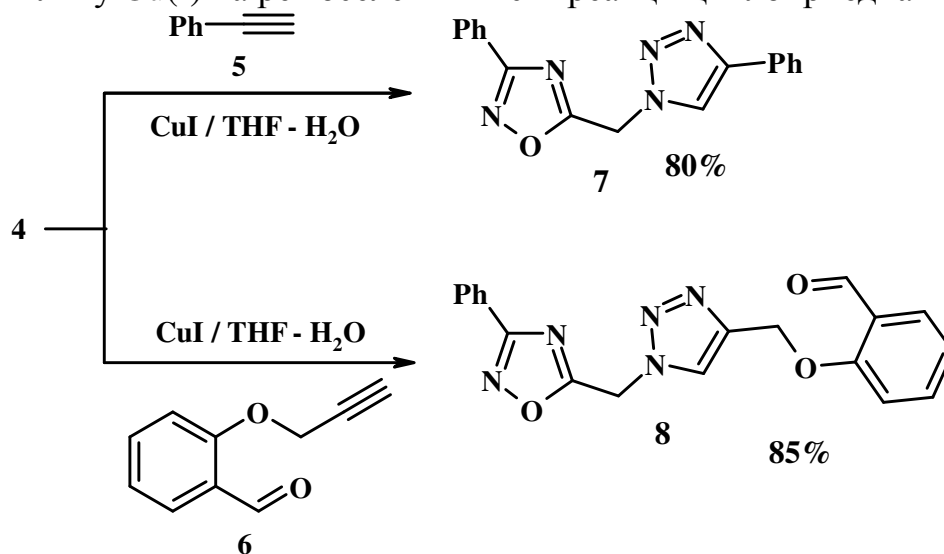


Рис. 3. “Click” – реакції 5-(азидометил)-3-феніл-1,2,4-оксадіазолу (4)

Перевагою запропонованої нами методики є високі виходи, легкість виділення, відсутність потреби в додатковій очистці продуктів та можливість проведення синтезу при кімнатній температурі за відсутності амінів чи фосфінів, які часто використовують як співкаталізатори.

[1] Wu P., Fokin V.V. // *Aldrichimica Acta*. – 2007. – Vol. 40. – N. 1. – P. 7–17.

[2] Kolb H.C., Sharpless K.B. // *Drug Discovery Today*. – 2003. – Vol. 8. – N. 24. – P. 1128–1137.

[3] Miljanić O.Š., Dichtel W.R., Aprahamian I., Rohde R.D., Agnew H.D., Heath J.R., and Stoddart J.F. // *QSAR Comb. Sci.* – 2007. – Vol. 26. – N. 11–12. – P. 1165–1174.

[4] Devaraj N.K., Dinolfo P.H., Chidsey C.E.D., and Collman G.P. // *J. Am. Chem. Soc.* – 2006. – Vol. 128. – P. 1794–1795.

## СИНТЕЗ 1-АРИЛ- И 1-ГЕТАРИЛ-ЦИННОЛИН-4-ОНОВ

Сирый Д. Ю.<sup>1</sup>, Савченко Т. И.<sup>2</sup><sup>1</sup> Харьковский национальный университет им. В.Н. Каразина<sup>2</sup> Национальный фармацевтический университет  
dmitriysiriy@mail.ru

Циннолины являются наименее исследованными представителями класса бензодиазинов. Отчасти это связано с трудностями их синтеза, отчасти, с малой доступностью необходимых исходных соединений.

В работе [1] был предложен удобный метод синтеза этил 1-арил-циннолин-4-он-3-карбоксилатов (7) (R=Ar) из этил о-фторбензоилацетата (3) и анилинов (4) (Рис. 1). Нами была модифицирована литературная методика, это позволило сократить время проведения заключительного превращения с 6ч до 1ч и повысить выходы циннолин-4-онов. В частности, вместо бутан-2-она в качестве среды для циклизации гидразонов (6) был использован ДМФА, а вместо K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> были опробованы другие основания, была изменена и процедура выделения продуктов (7). Предложенный протокол был распространен на соли диазония (5) на основе аминокетероциклов, в результате был получен ряд новых 1-гетарил-циннолин-4-онов (7) (R=Het). Сложноэфирная группа в циннолин-4-онах (7) легко омылялась при нагревании в растворе NaOH (10%). Амидирование циннолин-4-он-3-карбоновых кислот в ДМФА с использованием КДИ приводило с высокими выходами к соответствующим амидам.

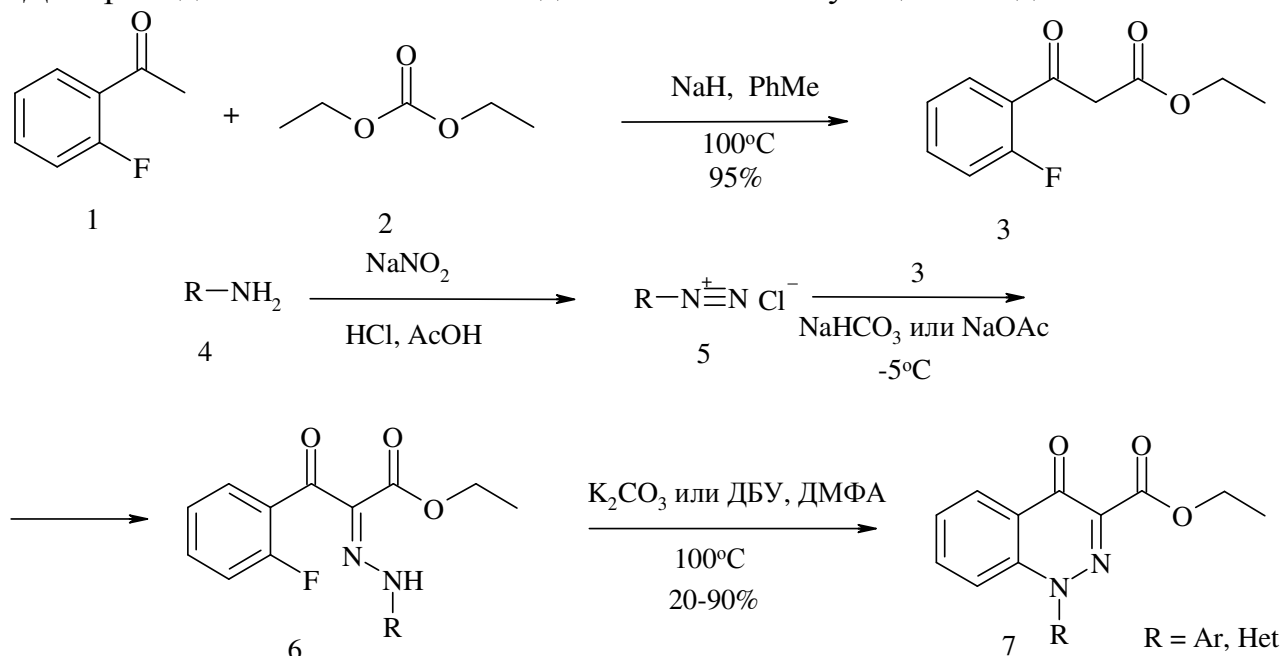


Рис 1. Схема синтеза этил циннолин-4-он-3-карбоксилатов

[1] D.E.Ames, O.T. Leung, A.G.Singh, *Synthesis* 1983(1), pp 52-53

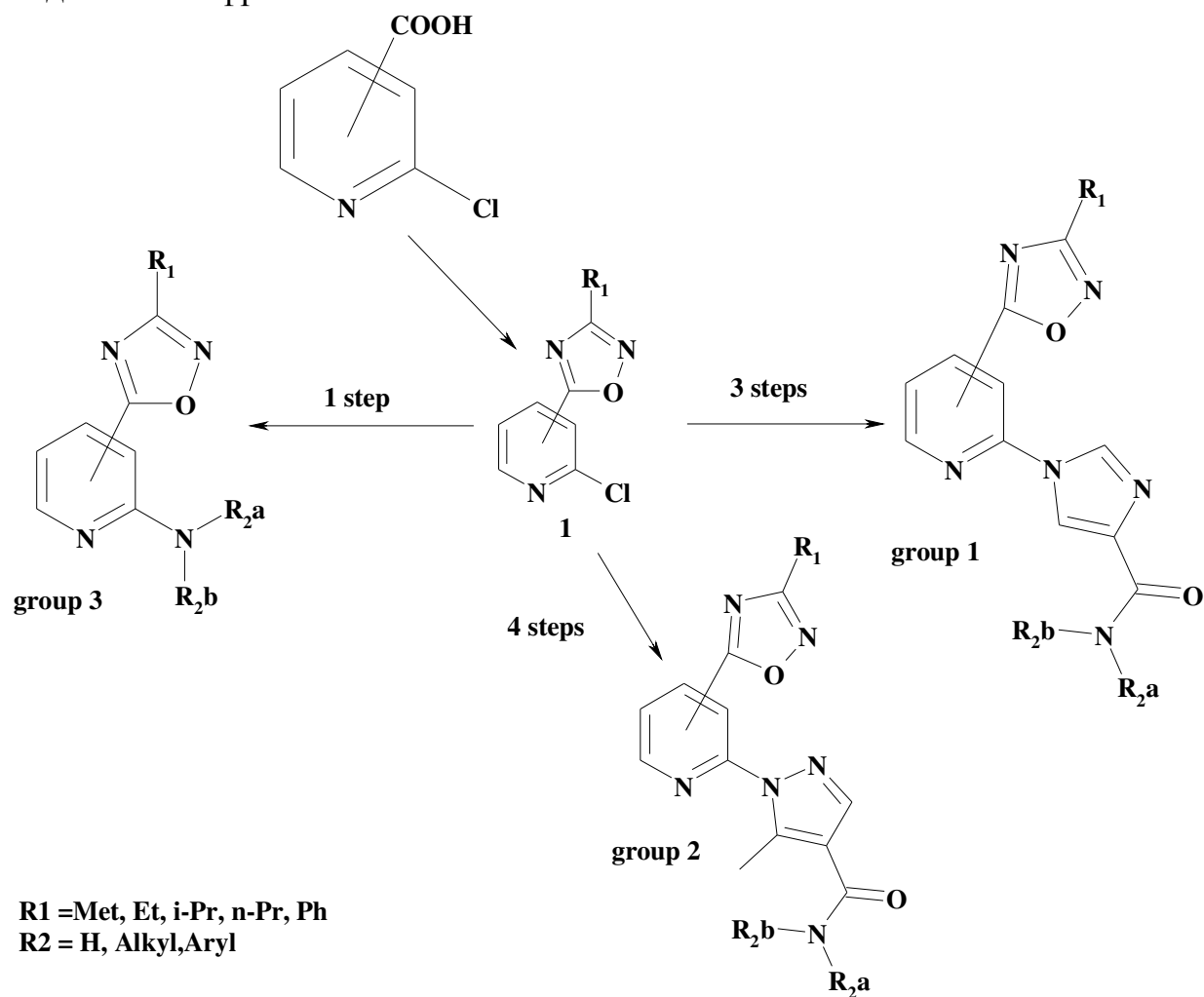
## СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ АНСАМБЛЕЙ ПРОИЗВОДНЫХ ПИРИДИНА

*Тимофеев М. П., Силин А. В., Никитченко В. М., Коваленко С. Н.*

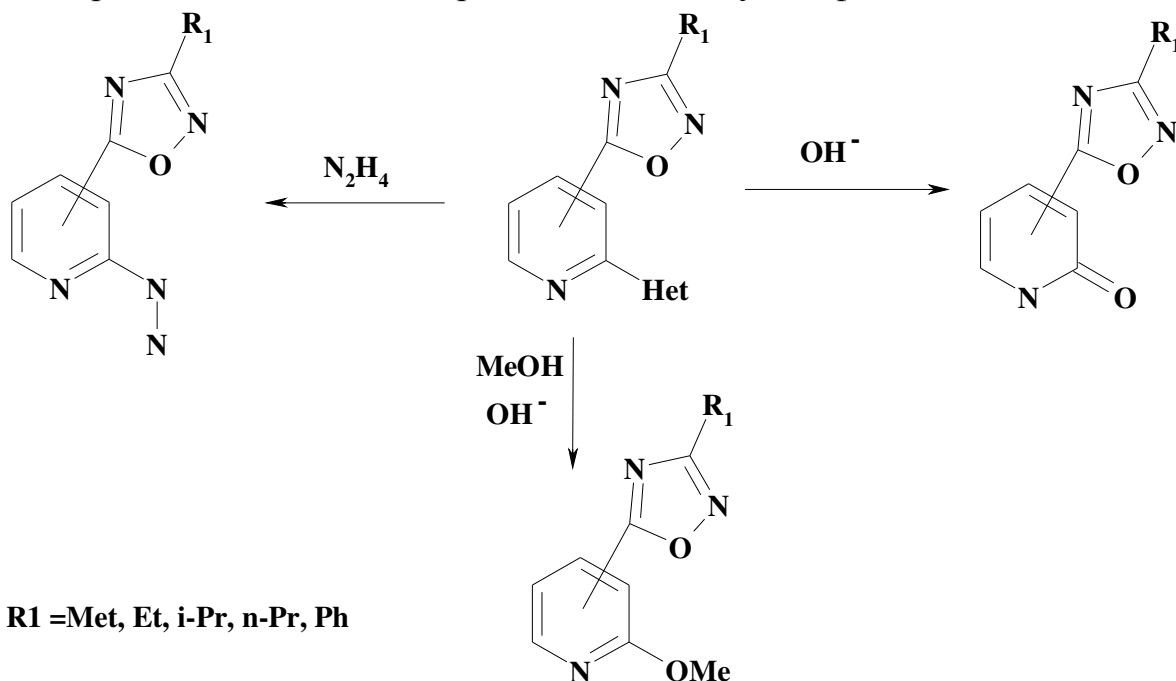
Национальный фармацевтический университет  
*icoslab@yandex.ua*

Ряды нейролептиков, спазмолитиков, антигистаминных и антигипертензивных препаратов созданы на основе производных пиридина. В настоящее время около 5% из 1500 наиболее известных лекарственных препаратов, применяемых в медицине, содержат действующее вещество пиридинового ряда, поэтому, безусловно, актуальным является дальнейший поиск структур, содержащих пиридиновый фрагмент. Также, интерес вызывает не только разработка синтеза таких веществ, но и изучение их реакционной способности, устойчивости в различных взаимодействиях.

На основе 2-хлорникотиновой и 2-хлоризоникотиновой кислот нами были получены ряды веществ, содержащие 1,2,4-оксадиазольный цикл в 3-м и 4-м положениях пиридинового кольца и различные N-пиразольные и N-имидазольные фрагменты во 2-ом положении.



Далее были проведены исследования по определению устойчивости полигетероциклической цепи к различным N,O-нуклеофилам:



В результате проведенной работы были получены целевые вещества, оптимизированы методики их синтеза. Исследована различная реакционная способность структур, содержащих электроноакцепторный 1,2,4-оксадиазольный фрагмент в 3-м и 4-м положении пиридинового ядра, а также их устойчивость к действию различных N,O-нуклеофильных реагентов. Структура полученных соединений подтверждена методом  $H^1$  ЯМР спектроскопии.

## ФОСФОРИЛЬОВАНІ ТІАКАЛІКС[4]АРЕНИ

*Харченко С. Г.<sup>1</sup>, Драпайло А. Б.<sup>1</sup>, Шишкіна С. В.<sup>2</sup>, Шишкін О. В.<sup>2</sup>, Кальченко В. І.<sup>1</sup>*

<sup>1</sup> Інститут органічної хімії НАН України, м. Київ

<sup>2</sup> Інститут монокристалів НАН України, м. Харків  
*serxioharchenko@rambler.ru*

Тіакалікс[4]арени – нові представники добре відомого класу каліксаренів, що використовуються для дизайну іонофорів[1]. Такий дизайн, найчастіше, здійснюється функціоналізацією нижнього або верхнього вінця макроциклу катіон-акцепторними угрупованнями[2].

В даному повідомленні представлені результати функціоналізації верхнього та нижнього вінця тіакалікс[4]арену фосфоровмісними угрупованнями.

Функціоналізацію нижнього ободу вихідного тетрагідрокситіакалікс[4]арену **1** проводять за допомогою тозилату дибутилфосфонілметанолу за різних умов синтезу і отримують моно- **2** або тетразаміщений тіакаліксарен **3** (рис 1):

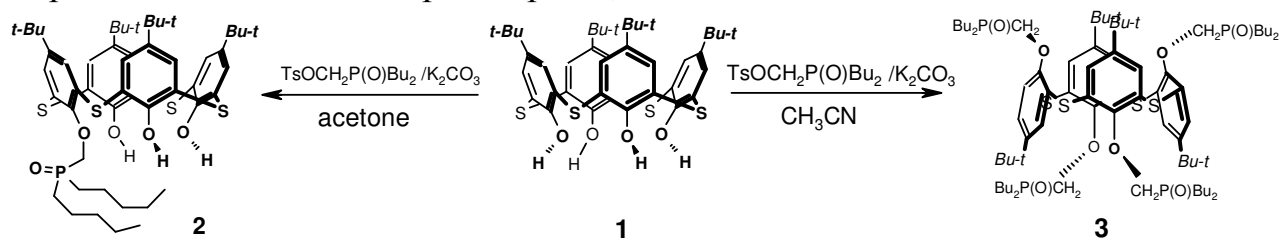


Рис. 1. Функціоналізація нижнього вінця тіакалікс[4]арену

Реакція Арбузова тетрачлорметильованого тіакалікс[4]арену **4** з фосфінітами, фосфонітами та фосфітами в середовищі хлороформу приводить до отримання продуктів **5** (рис. 2):

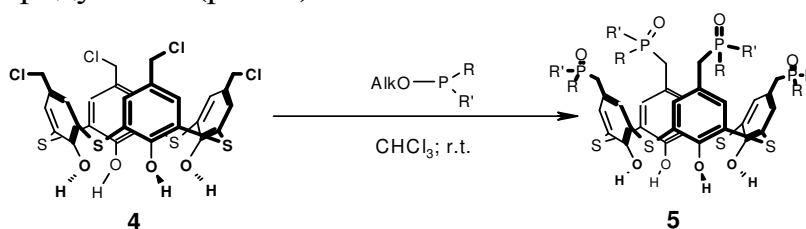


Рис. 2. Функціоналізація верхнього вінця тіакалікс[4]арену

Будову та структуру отриманих сполук підтверджено спектральними та аналітичними даними. Вивчено їх екстракційні властивості по відношенню до катіонів металів.

Робота виконана за підтримки Науково-технологічного центру України, проект 3863.

[1] N.Morohashi, F.Narumi, N.Iki, T.Hattori, S.Miyano // Chem.Rev. -2006. Vol.106. –P. 5291-5316.

[2] O.Kasyan, D.Swierczynski, A.Drapailo, K.Suwinska, J.Lipkowski, V.I.Kalchenko // Tetrahedron Letters. - 2003. - Vol. 44. – P. 7167-7170.

# ОДНОРЕАКТОРНИЙ СИНТЕЗ П'ЯТИЧЛЕННИХ АЗОТОВМІСНИХ ГЕТЕРОЦИКЛІВ ЗА УЧАСТЮ 1,3-ДИМЕТИЛБАРБІТУРОВОЇ КИСЛОТИ, АРИЛГЛЮКСАЛІВ ТА МОНОМЕТИЛТІОСЕЧОВИНИ

*Чечіна Н. В.<sup>1</sup>, Замігайло Л. Л.<sup>2</sup>, Колос Н. М.<sup>1</sup>*

<sup>1</sup> Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна

<sup>2</sup> Харківський національний медичний університет  
*nata-cn@mail.ru*

Відомо, що тіазольний цикл та його гідровані аналоги входять до складу багатьох типів ліків: антибіотиків, засобів, діючих на центральну нервову систему, H<sub>2</sub>-блокаторів та протимікробних засобів. Існують дані, що антибіотики, які містять тіазольний цикл блокують синтез білка ракових клітин.

Раніше нашою групою було розроблено зручний та ефективний синтез тіазолів на основі 5-(п-R-фенациліден)-1,3-диметилбарбітурових кислот та тіосечовин [1], крім того була встановлена можливість отримання заміщених тіазолів шляхом однореакторної трикомпонентної конденсації за участю N,N'-диметилбарбітурової або тіобарбітурової кислот, арилглюксалів та тіоамідів [2].

Метою даної роботи стало дослідження продуктів однореакторної трикомпонентної взаємодії за участю 1,3-диметилбарбітурової кислоти, арилглюксалів та монометилтіосечовини.

Нами показано, що взаємодія арилглюксалів **2a-d**, монометилтіосечовини **3** та 1,3-диметилбарбітурової кислоти **1** приводить до сполук **4a-d** та **5a-d** з незначним переважанням останніх.

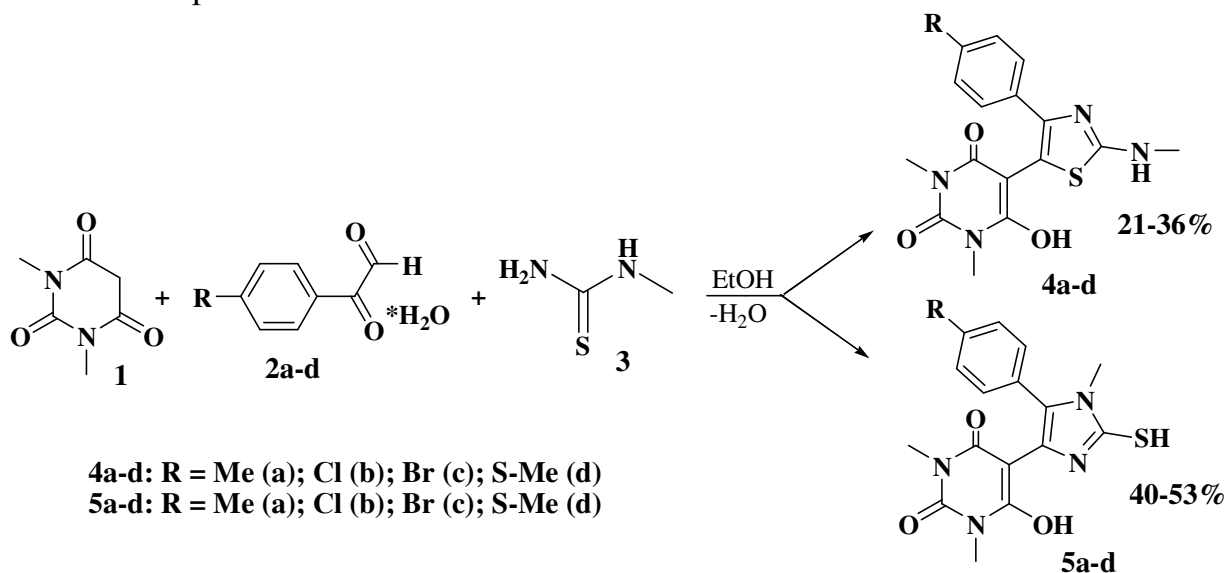


Схема 1. Однореакторний трикомпонентний синтез тіазолів **4** та імідазолітліолів **5**

Сполуки **4** випадали із реакційної суміші в процесі реакції, а при охолодженні маточного розчину було виділено продукти **5**, які, в більшості випадків, не потребували додаткового очищення.



Будову синтезованих сполук **4**, **5** було доведено за допомогою сучасних фізико-хімічних методів дослідження: ЯМР  $^1\text{H}$ - та  $^{13}\text{C}$ -спектроскопії, мас-спектрів та даних елементного аналізу.

[1] 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.

[2] Исследование 5-(2-оксо-2арилиден)-1,3-диметилбарбитуровой и тиобарбитуровой кислот в реакциях с тиомочевинной и тиоацетамидами / Н.Н. Колос, Л.Л. Замигайло, В.И. Мусатов. // *Химия Гетероцикл. Соед.* – 2009. – Т. 506. – № 8. – С. 1200–1227.

## ХЛОРСУЛЬФАТИРОВАНИЕ ПРОИЗВОДНЫХ $C_5$ -ТРИСГОМОКУБАНА – МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ НОВЫХ ВЕЩЕСТВ РЯДА $D_3$ -ТРИСГОМОКУБАНА

*Шарана Д. И., Левандовский И. А., Гайдай А. В., Шубина Т. Е.*

Национальный технический университет Украины «КПИ»

*lia@xtf.ntu-kpi.kiev.ua*

Перегруппировка каркасных  $\gamma$ -дикетонатов под действием хлорсульфоновой кислоты была впервые описана Б.М.Лерман и А.Г.Толстиком [1]. Предложенный ими метод – единственный одностадийный синтез тризамещенного производного  $D_3$ -трисгомокубана из дикетона Куксона.

Нами были изменены условия проведения реакции, в результате чего был увеличен выход с 64 до 75%. Реакцию проводили в хлороформе при комнатной температуре в течении нескольких часов. Полученный в результате продукт содержит в среднем 12% примеси - 1,11-дихлор-пентацикло-[6.3.0.0<sup>2,6</sup>.0<sup>3,10</sup>.0<sup>5,9</sup>]-ундекан-7-она (**3**), который может быть легко отделен колоночной хроматографией на оксиде алюминия после проведения гидролиза.

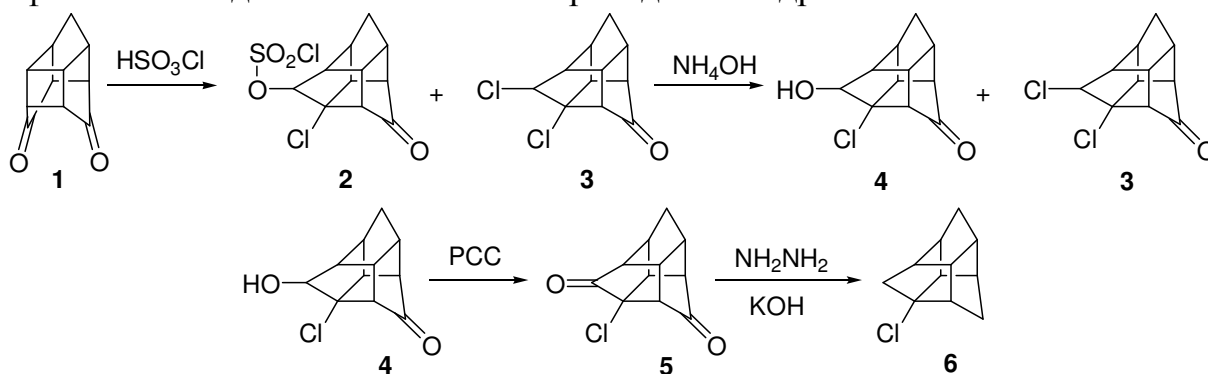


Схема 1. Синтез 1-хлор- $D_3$ -трисгомокубана

Было проведено окисление хлоркетала **4** различными окислителями, в ходе которых был получен ранее не описанный в литературе 1-хлор- $D_3$ -пентацикло-[6.3.0.0<sup>2,6</sup>.0<sup>3,10</sup>.0<sup>5,9</sup>]-ундекан-7,11-дион (**5**). Наилучшие выходы (81%) в данном окислении были получены при использовании пиридинийхлорхромата (PCC). Реакцией Кижнера-Вольфа из хлордикетона был получен 1-хлор- $D_3$ -трисгомокубан (**6**). Продукт отгоняется из реакционной среды и не содержит примесей. Выход – 78%.

При взаимодействии хлорсульфоновой кислоты с монохлорпроизводным **7** и дибромпроизводным **9** происходит замена исходного атома галогена на атом хлора хлорсульфоновой кислоты. При этом особенно важной является региоселективность перегруппировки.

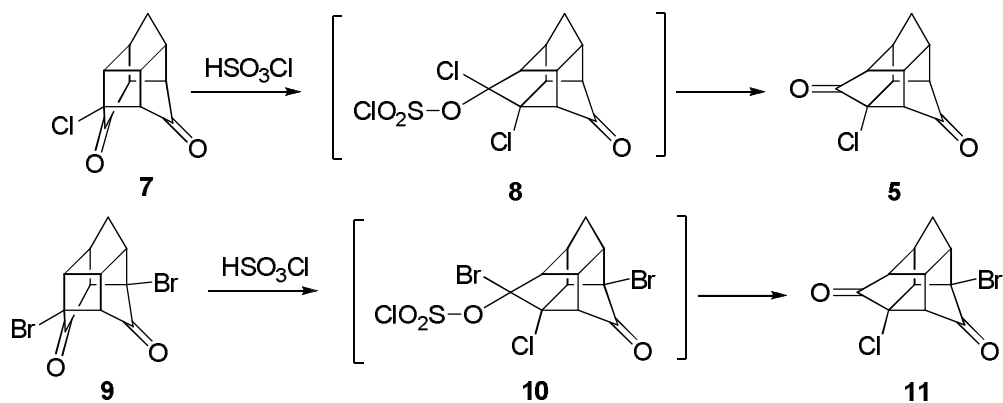


Схема 2. Перегрупуировка производных дикетона Куксона хлорсульфоновой кислотой.

Структура соединения **5** была подтверждена методом встречного синтеза из хлоркетона **4**. Таким образом, нами впервые синтезированы производные  $D_3$ -трисгомокубана **5** и **11**. Структуры всех соединений подтверждены методами GC/MS, ЯМР  $^1\text{H}$  та  $^{13}\text{C}$ .

[1] Толстикова Г.А.; Лерман Б.М., *Журн. орг. химии*, **1976**, 12 (5), 1133-1134

Грант Президента України для молодих вчених для підтримки наукових досліджень  
Ф 27/54-2010

## НОВІ ШЛЯХИ ВИКОРИСТАННЯ АМІНОТІОФЕНІВ ГЕВАЛЬДА В СИНТЕЗІ ТІЄНОПІРИМІДИНІВ

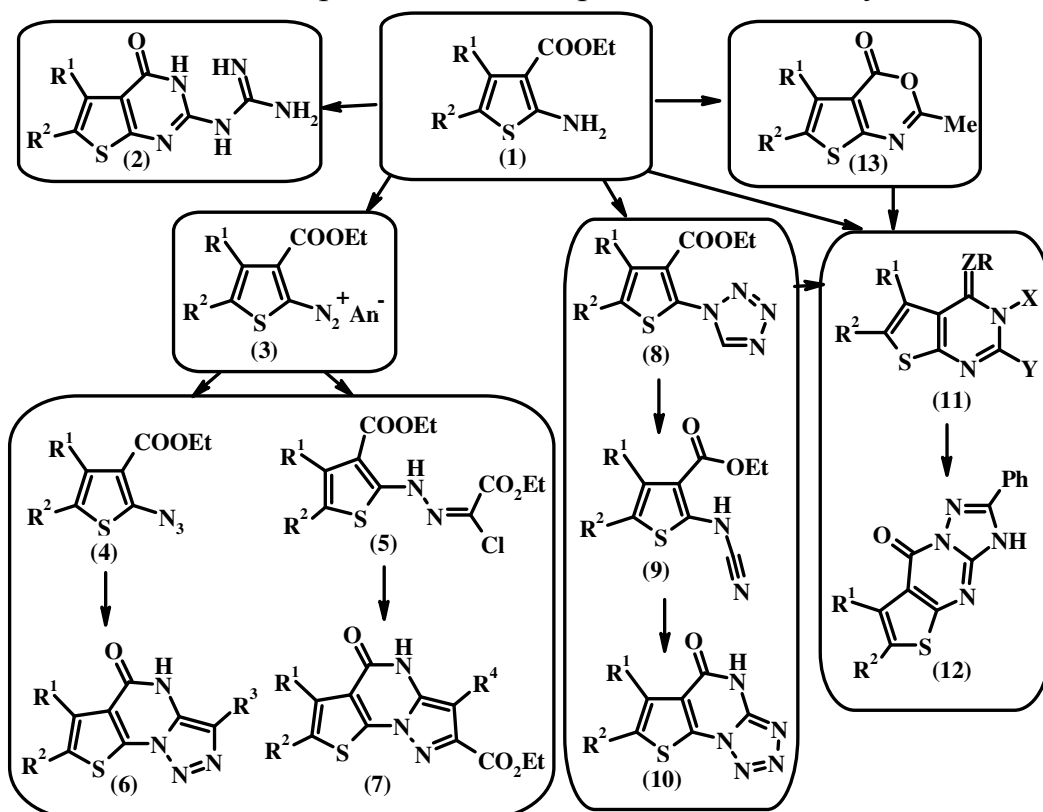
*Шуйка О. Я., Походило Н. Т.*

Львівський національний університет імені Івана Франка

*shiyka.olya@gmail.com*

Тієнопіримідини знайшли широке застосування у техніці та в якості лікарських препаратів і розробка методів їх синтезу залишається актуальною.

Для дизайну низки тієнопіримідинів (2, 6, 7, 10-12) в якості прекурсорів ми використали 2-амінотієфени (1), одержані за допомогою мультикомпонентної реакції Гевальда. Використовуючи нові аніонні доміно-реакції на основі 1,3-диполів: азиди (4) та хлоргідразони (5) синтезовано похідні нових гетероциклічних систем тієно[3,2-*e*][1,2,3]триазоло[1,5-*a*]піримідин-5(4*H*)-ону (6) та тієно[3,2-*e*]піразоло[1,5-*a*]піримідин-5(4*H*)-ону (7). Розроблено “solvent free” методику одержання важкодоступних 2- $R^3$ ,  $R^4$ -аміно-5- $R^1$ -6- $R^2$ -тієно[2,3-*d*]піримідин-4(3*H*)-онів (11) реакцією розкладу тієнотетразолів (8) під дією основних нуклеофілів та встановлено регіонаправленість таких перетворень. Внаслідок доміно-реакції ціанамідів (9) з натрій азидом одержано маловивчену систему тетразоло[1,5-*a*]тієно[3,2-*e*]піримідин-4(3*H*)-ону (10). Вивчено реакційну здатність 2,3-діаміно-5- $R^1$ -6- $R^2$ -тієно[2,3-*d*]піримідин-4(3*H*)-онів у реакціях з карбонільними та гетерокумуленовими реагентами та синтезовано похідне тієно[2,3-*d*][1,2,4]триазоло[1,5-*a*]піримідин-8(3*H*)-ону (12).



[1] Pokhodylo N.T., Shuyka O.Ya., Savka R. D., Obushak M.D. Novel Selected Tandem Transformations of the Amino and Carbonyl/Nitrile Groups in the Gewald Thiophenes // Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements. –2009 –in press.

## СТРОЕНИЕ ПЕРХЛОРАТОВ N-(1-ПИРИДИНИЙ)-N-МЕТОКСИ-N-трет.АЛКИЛАМИНОВ

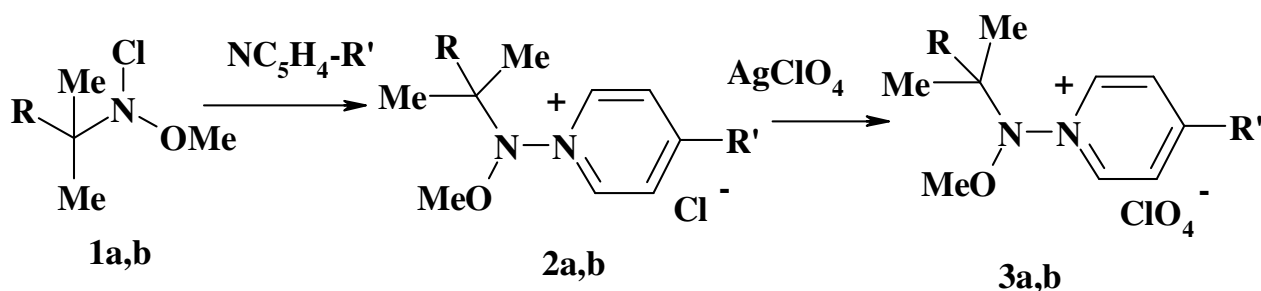
*Штамбург В. В.<sup>1</sup>, Цыганков А. В.<sup>2</sup>, Герасименко М. В.<sup>1</sup>*

<sup>1</sup> ГВУЗ «Украинский химико-технологический университет»

<sup>2</sup> Государственная летная академия Украины

*polytechnik@gmail.com*

Нуклеофильным замещением у атома азота в N-хлор-N-алкокси-N-трет.алкиламинах **1** получены хлориды N-(1-пиридиный)-N-алкокси-N-трет.алкиламинов **2**, легко конвертируемые в негигроскопичные перхлораты **3**.



R = CO<sub>2</sub>Me (a), CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>Me (b)

R'=H (a), NMe<sub>2</sub> (b)

Сравнительный РСА монокристаллов перхлоратов N-(1-пиридиный)-N-алкокси-N-трет.алкиламинов **3a** и **3b** показал, что наличие диметиламиногруппы в γ-положении пиридинового кольца снижает степень пирамидальности алкоксиаминного атома азота и дестабилизацию связи N-N<sup>+</sup>, обусловленную аномерным эффектом  $n_{\text{O}(\text{Me})} \rightarrow \sigma^*_{\text{N-N}^+}$ , а также приводит к хиноидной деформации пиридинового цикла. Положительный заряд в катионе **3b** локализован преимущественно на атоме азота диметиламиногруппы.

Неподеленная электронная пара алкоксиаминного атома азота в солях **3** находится практически в плоскости пиридинового цикла, что исключает ее сопряжения с π-системой цикла.

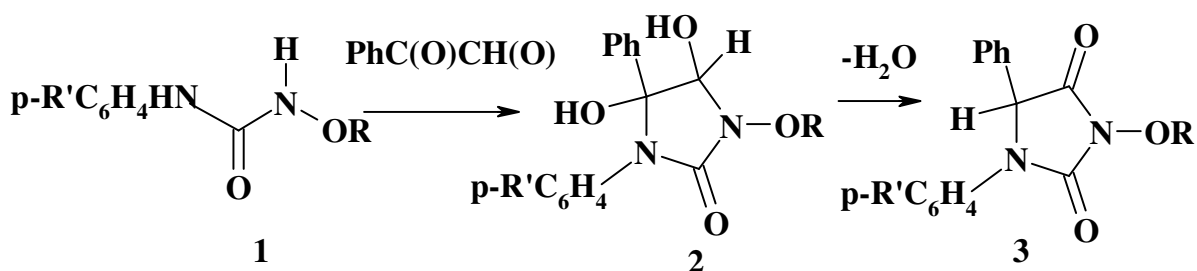
## СИНТЕЗ 3-АЛКОКСИ-4,5-ДИГИДРОКСИ-1,5- ДИАРИЛИМИДАЗОЛИДИН-2-ОНОВ И 3-АЛКОКСИ-1,5- ДИАРИЛГИДАНТОИНОВ

*Штамбург В. В.<sup>1</sup>, Анищенко А. А.<sup>2</sup>, Герасименко М. В.<sup>1</sup>*

<sup>1</sup> ГВУЗ «Украинский химико-технологический университет»

<sup>2</sup> Днепропетровский национальный университет  
*polytechnik@gmail.com*

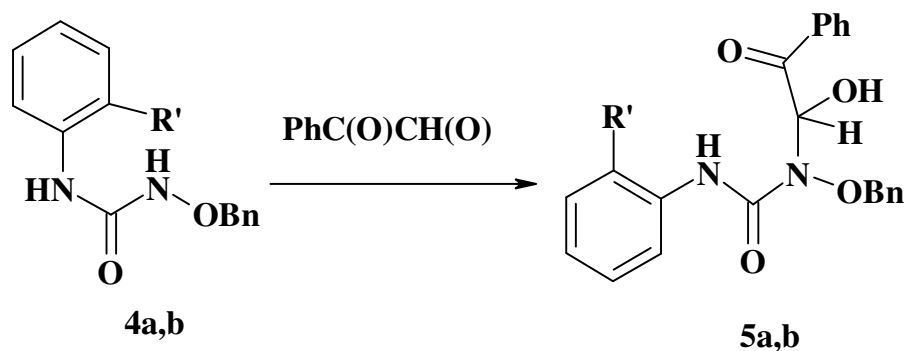
Взаимодействие N-алкокси-N'-арилмочевин **1** с фенолглиоксалем приводит к образованию смеси 3-алкокси-4,5-дигидрокси-1,5-диарилимидазолидин-2-онон **2** и 3-алкокси-1,5-диарилгидантоинон **3** при отсутствии в N'-арильной группе мочевины объемистых *орто*-заместителей.



**R** = CH<sub>2</sub>Ph, Et

**R'** = H, NO<sub>2</sub>    p-R'C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>

N-Бензилокси-N'-*о*-бромфенилмочевина **4a** и N-бензилокси-N'-*о*-хлорфенилмочевина **4b** с фенолглиоксалем образуют преимущественно ациклические продукты, N-бензилокси-N-(бензоил)гидрокси-метил-N'-арилмочевины **5a,b**.



**R'** = Br (a), Cl (b)

# ФІЗИЧНА ХІМІЯ

## ВЛИЯНИЕ РАЗМЕРА И ПРИРОДЫ КАТИОНА НА ИОННУЮ АССОЦИАЦИЮ В РАСТВОРАХ ПЕРХЛОРАТОВ ДВУХЗАРЯДНЫХ МЕТАЛЛОВ В АЦЕТОНИТРИЛЕ

*Агеенко В. Н., Калугин О. Н.*

Харьковский национальный университет им. В.Н. Каразина

*Vera.N.Ageenko@univer.kharkov.ua*

Изучение свойств неводных растворов перхлоратов двух- и трехзарядных катионов представляет несомненный интерес как с точки зрения межчастичных взаимодействий, так и благодаря их широкому практическому применению. В частности, растворы перхлоратов металлов в ацетонитриле являются модельными системами при исследовании процессов комплексообразования многозарядных катионов с фоточувствительными лигандами. Для выяснения влияния размера катиона на процессы ионной ассоциации и сольватации нами были выбраны соли щелочноземельных металлов от магния до бария, а природы – соли, содержащие катионы с одинаковыми кристаллографическими радиусами ( $r_{\text{Mg}^{2+}} = r_{\text{Ni}^{2+}} = 78$  пм), но существенно разным электронным строением.

В настоящей работе представлены результаты кондуктометрического исследования растворов перхлоратов двухзарядных металлов в ацетонитриле в интервале температур 5-55°C. С помощью расширенного уравнения Ли-Уитона определены предельные эквивалентные проводимости всех типов ионов, присутствующих в растворе ( $\text{Kt}^{2+}$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{KtClO}_4^+$ ), и константы ассоциации по первой ступени с образованием ионной пары  $\text{KtClO}_4^+$ . На основании оценки короткодействующего некулоновского межионного потенциала было установлено, что вклад контактных ионных пар (СІР) в общее число ионных ассоциатов в ряду щелочноземельных катионов увеличивается с увеличением радиуса катиона. Меньшие значения констант ионной ассоциации  $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2$  по сравнению с  $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$  являются следствием более сильного некулоновского отталкивания в результате образования более прочной сольватной оболочки катиона никеля по сравнению с магнием.

Для количественного описания динамики ионной сольватации было оценено влияние иона на динамическую структуру ближайшего молекулярного окружения в рамках кинетической теории сольватации Самойлова:

$$\theta = (g_k \gamma_D)^{ef} / (g_k \gamma_D)^0, \quad (1)$$

где  $g_k$  и  $\gamma_D$  – корреляционные факторы Кирквуда и Дебая соответственно, индекс «нуль» при  $(g_k \gamma_D)^0$  соответствует чистому растворителю, а эффективное значение  $(g_k \gamma_D)^{ef}$  определяется по экспериментальным значениям ионного коэффициента трения. На основании оценки параметра  $\theta$  установлено, что по усилению пространственно-временных корреляций в ближайшем молекулярном окружении ионы располагаются в ряд  $\text{ClO}_4^- > \text{Mg}^{2+} > \text{Sr}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Ba}^{2+} > \text{Ni}^{2+}$ .



## СТАТИСТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ И МОДЕЛИРОВАНИЕ КОНФОРМАЦИОННОЙ ДИНАМИКИ ПЕПТИДОВ

*Бабкина А. Е., Ефимов П. В.*

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

Белки играют важнейшую роль в природе и жизни человека. Они представляют большой интерес для изучения, т.к. выполняют много биологических функций, зависящих от их трехмерной структуры и динамики сворачивания. Поэтому, изучение конформационной динамики пептидов дает возможность получать белки с нужными свойствами, задавая лишь первичную структуру.

Для исследования конформационной динамики пептидов, может быть использовано молекулярное моделирование, с последующим анализом полученных данных. Компьютерное моделирование пептидов показывает, что большинство перестановок в молекуле происходит через быстрые изменения значений двугранных углов. В результате наблюдаются длинные периоды флуктуации значений углов в пределах одного состояния. Следовательно, необходимо разделение конформационных состояний на кластеры. Но при этом возникают определенные проблемы, связанные с многомерностью и цикличностью данных. Классические методы кластерного анализа требуют либо знания количества предполагаемых кластеров либо могут работать с небольшими выборками. Нейронные сети Кохонена также не приводят к нужным результатам. Возникает необходимость разработки новых методов и подходов к анализу результатов молекулярно-динамического моделирования конформационной динамики пептидов.

В данной работе предлагается разведочный метод многомерных угловых данных. В качестве первого этапа предлагается проведение предварительного анализа, целью которого является выявление количества кластеров в имеющемся наборе данных.  $N$ -мерное пространство разбивается на  $2N+1$  равных  $(N-1)$ -мерных симплексов. Для этого вычисляются косинусы и синусы всех углов, и по их знаку имеющийся набор данных последовательно разделяется на группы. Вычисляется заселенность каждого симплекса. Отбрасываются симплексы с числом точек ниже установленного порога. Таким образом, многомерное пространство разбивается на множество подпространств, внутри которых становится возможным применение классических методов кластерного анализа в пределах каждой группы. Для проверки данного метода были смоделированы различные наборы данных, подобные реальным системам, с заведомо известным количеством кластеров. Метод показал хорошие результаты, позволяя обрабатывать большие наборы данных. Предложенный подход позволяет сократить расчетное время и свести задачу к методам традиционного кластерного анализа.

## ВЫБОР ОПТИМАЛЬНОГО БАЗИСА ДЛЯ АБ ИНИТИО РАСЧЕТОВ ЭНЕРГИИ ГИДРАТАЦИИ ПРИПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ СИЛИКАГЕЛЕЙ

*Барабан А. Ю., Иванов В. В., Холин Ю. В., Войтко Т. М.*  
Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина  
*baraban@univer.kharkov.ua*

Гибридные органо-кремнеземы нашли широкое применение в создании новых материалов с заданными свойствами. Это привело к развитию моделирования их физико-химических характеристик приповерхностного слоя. Накопленный расчетный опыт говорит о том, что неэмпирические (*ab initio*) квантово-химические расчетные методы — наиболее перспективны для этих целей. К сожалению, в большинстве случаев не достаточно внимания уделяется выбору базиса для проведения расчетов, а интерпретация полученных результатов связана с рядом трудностей вызванных отсутствием соответствующих экспериментальных данных.

В связи со всем вышеперечисленным, было решено провести анализ различных базисных наборов используемых для моделирования процесса гидратации ковалентно-закрепленной на минеральной матрице аминопропильной группы и изучить вклад колебательной составляющей в значение энергии ( $\Delta E_{\text{гидр}}^{298}$ ) и энтальпии ( $\Delta H_{\text{гидр}}^{298}$ ) гидратации. В качестве модели было выбрано простейшее гипотетическое соединение А, молекула которого содержит основные структурные фрагменты характерные гибридным кремнеземам: силоксановую, силанольную связи и ковалентно-связанную аминопропильную группу (рис.1).

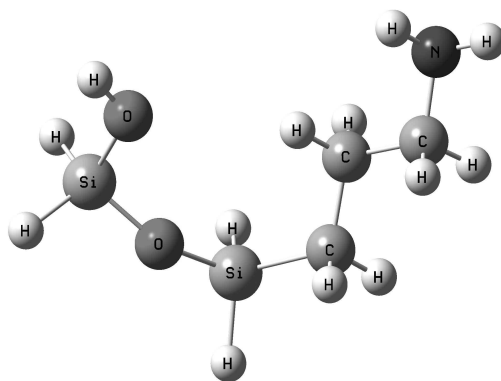


Рис. 1. Модельное соединение А

Модельное соединение последовательно гидратировалась четырьмя молекулами воды.

Для каждой из структур проведена оптимизация геометрии, вычислены ИК-спектры. Предложена стехиометрия и структура гидратированных комплексов. Расчеты гидратации проводились как с использованием супермолекулярного подхода, так и в полуконтинуальной модели,

предполагающей силанольный кластер с несколькими молекулами воды в диэлектрической полости. Обсуждено влияние эффектов ангармонизма на оценки энтальпий гидратации кластеров.

Расчеты проводились методами Хартри-Фока и DFT в базисах 6-31G++(nd,mp), 6-311++G(nd,mp) с помощью программы GAMESS.

Установлено, что при переходе от базиса 6-31G++(d,p) к 6-31G++(2d,2p) наблюдается некоторое изменение значений  $\Delta E_{\text{гидр}}^{298}$  и  $\Delta H_{\text{гидр}}^{298}$  (см. табл. 1.), причем дальнейшее усложнение базиса не ведет к существенному изменению результатов. Учет колебательной составляющей приводит к понижению абсолютного значения  $\Delta E_{\text{гидр}}^{298}$  и  $\Delta H_{\text{гидр}}^{298}$  на  $\approx 3$  ккал/моль. Включение диффузионных функций в базисный набор приводит к значительному изменению  $\Delta E_{\text{гидр}}^{298}$  и  $\Delta H_{\text{гидр}}^{298}$ .

Табл. 1. Зависимость значения  $\Delta E_{\text{гидр}}^{298}$  и  $\Delta H_{\text{гидр}}^{298}$  от выбранного базиса

Базис	6-31G(d,p)	6-31G++(d,p)	6-31G++(2d,2p)	6-31G++(3d,3p)
Молекулы воды, <i>i</i>	$\Delta E_{\text{гидр}}^{298}$ , ккал/моль			
1	-13,84	-12,48	-10,34	-10,82
2	-3,82	-3,32	-2,57	-2,45
3	-6,98	-5,31	-4,43	-4,48
4	-10,25	-6,72	-7,64	-7,63
Молекулы воды, <i>i</i>	$\Delta H_{\text{гидр}}^{298}$ , ккал/моль			
1	-11,35	-9,93	-7,95	-8,40
2	-2,38	-1,89	-1,20	-1,09
3	-5,08	-3,49	-2,73	-2,74
4	-8,28	-4,73	-5,73	-5,71

## СОЗДАНИЕ ПЛЕНОЧНЫХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ СФЕРИЧЕСКИХ ЧАСТИЦ $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Eu}$

*Безкровный А. С.<sup>1</sup>, Бабаевская Н. В.<sup>2</sup>*

<sup>1</sup> Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина

<sup>2</sup> Институт монокристаллов НАН Украины

*aleksej.bezkrovnyj@hotmail.ru*

В медицинской рентгенографии особенно остро стоит вопрос эффективного детектора рентгеновского излучения, обладающего высокой чувствительностью и высоким пространственным разрешением. Для создания таких детекторов на основе ПЗС матриц используется усиливающий экран на основе люминофорного состава, испускающего видимый свет под воздействием рентгеновского излучения, регистрируемого затем ПЗС матрицей.

Среди относительно новых люминофоров для цифровой медицинской рентгенографии особенно перспективным является оксид лютеция активированный европием, обладающий максимумом испускания, совпадающим с максимумом спектральной чувствительности ПЗС матриц. Он имеет рекордную среди других оксидов редкоземельных элементов электронную плотность и высокий удельный вес в совокупности с высокой химической, радиационной, термической стойкостью и негигроскопичностью [1, 2].

Целью работы было получение пленочных композитов на основе нанопорошка из сферических частиц твердого раствора замещения  $(\text{Lu}_{1-x}\text{Eu}_x)\text{O}_3$  ( $x = 0,05$ ) с высокой плотностью компакта.

В качестве исходного порошка был использован нанопорошок  $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ , состоящий из изолированных сферических частиц диаметром 100 нм, с дисперсией по размерам не превышающей 10 %. Контроль размера, морфологии частиц  $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Eu}$  и толщины покрытий, осуществляли при помощи сканирующего электронного микроскопа JSM-6390LV.

Покрытия на основе изолированных сферических наночастиц  $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Eu}$  были получены методом «painting» с использованием нитроцеллюлозы и силиконового герметика в качестве связующих веществ [3].

Результаты исследования полученных покрытий с помощью метода сканирующей электронной микроскопии свидетельствует о формировании плотных однородных по толщине пленок толщиной от 20 до 500 мкм.

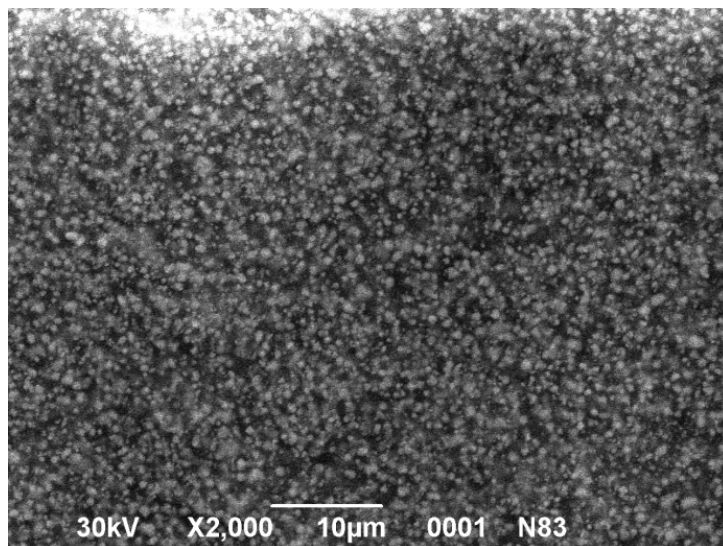


Рис. СЭМ поверхности пленки

Установлено, что более однородные и плотные покрытия формируются при использовании в качестве связующего вещества растворов нитроцеллюлозы в бутилацетате.

- [1] М.Е.Глобус, Б.В.Гринев Неорганические сцинтилляторы. Новые и традиционные материалы /Харьков: Акта, 2000. – 408 с.
- [2] Ф.В.Гектин, Н.З.Галунов, Ю.В.Малюкин Сцинтилляционные материалы. Инженерия, устройства, применение /Харьков: ИСМА, 2009. – 332 с.
- [3] R.L Donofrio Posphor screening //Display Device Constants. Ann Arbor, MI 48105. – P. 89-95.

## ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ОБРАЗОВАНИЯ ДВОЙНОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО СЛОЯ В РАСТВОРАХ ИОНОГЕННЫХ ПАВ ПО АДсорбЦИОННО-НЕЙТРАЛИЗАЦИОННОМУ МЕХАНИЗМУ

*Белевцова Т. В., Бондарев Н. В.*

Харьковский национальный университет имени В.Н.Каразина

*belevtsova146@rambler.ru*

Для количественного описания равновесий в мицеллярных растворах чаще всего используются два подхода. Электростатическая модель, основанная на учете электростатического потенциала поверхности и больцмановского распределения ионов в электростатическом поле заряженной мицеллы, и теория псевдофазного ионного обмена, рассматривающая превращения на границе фаз с учетом изменения объема мицеллярной фазы и реакций эквивалентного ионного обмена.

В данной работе на основе гетерогенного межфазного равновесия рассматривается электрохимический подход для количественного описания химических равновесий диссоциации карбоновых кислот в модельных мицеллярных растворах ПАВ.

В основу модельного подхода положены следующие положения: адсорбционно-нейтрализационный механизм образования двойного электрического слоя на границе псевдофаза / водный раствор слабого электролита; термодинамический критерий самопроизвольного образования двойного электрического слоя  $\Delta G_{эл,i} = -zF\Delta_w^m\phi < 0$ ; термодинамика равновесий диссоциации карбоновых кислот; тетрафениларсоний-тетрафенилборатная гипотеза деления стандартных энергий Гиббса переноса электролитов между растворителями на ионные составляющие; за стандартное состояние ионов (молекул) кислоты в псевдофазе принимается гипотетический идеальный водно-органический раствор единичной концентрации ионов (молекул) кислоты со свойствами предельно разбавленного раствора.

Уравнение, характеризующее влияние первичных эффектов среды, равновесных концентраций частиц и ионной силы раствора (первичного солевого эффекта) на Гальвани-потенциал на границе водный раствор слабого электролита КА / мицеллярная фаза катионных ПАВ, имеет вид

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

а для границы раздела водный раствор слабого электролита / мицеллярная фаза анионных ПАВ:

$$\Delta_w^m\phi = \frac{2.303RT}{F} \left( \lg \gamma_{o,A^-} + \lg \frac{[KA]^m \gamma_{KA}^{*,m}}{[KA]^w \gamma_{KA}^{*,w}} - \lg \frac{[K^+]^m \gamma_{K^+}^{*,m}}{[K^+]^w \gamma_{K^+}^{*,w}} \right).$$

Показано, что формированию двойного электрического слоя  $\{\Delta G_{эл}(H^+) < 0\}$  по адсорбционно-нейтрализационному механизму на границе раздела фаз отвечают условия: коэффициенты распределения уксусной кислоты  $K = 0,01, K = 0,001$  и менее (рис. 1); идентичность стандартного состояния ионов (молекул) кислоты в мицеллярной фазе и в водно-этиленгликолевых растворителях: вода-этиленгликоль (0,2–0,3 мол.д. ЭГ) – для "органоподобных" мицелл катионных ПАВ и вода-этиленгликоль (0,1–0,2 мол.д. ЭГ) – для "водоподобных" мицелл анионных ПАВ.

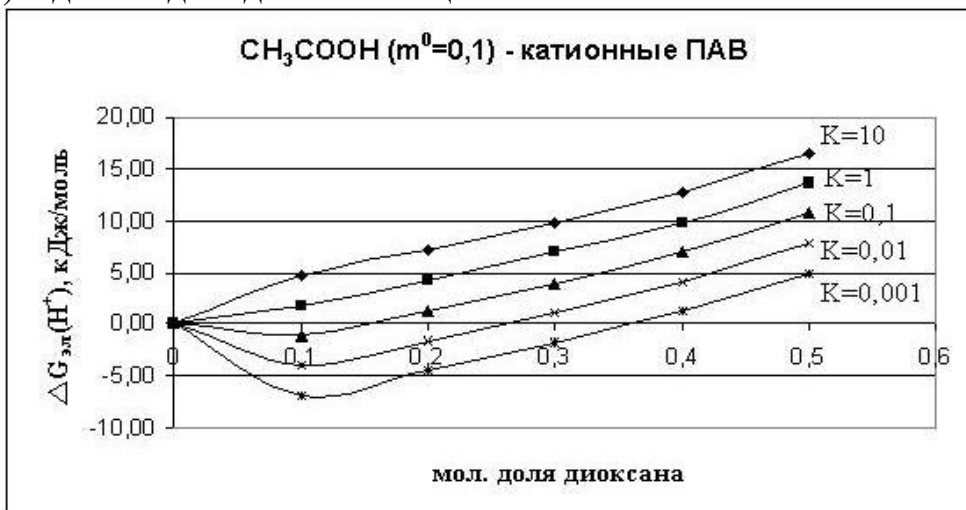


Рис. 1. Зависимость электрической энергии Гиббса от состава водно-диоксановых растворителей для  $m^0(\text{HAc})=0,1$  моль/(кг растворителя) и варьируемых коэффициентов распределения кислоты  $K=m^m_{\text{HAc}}/m^w_{\text{HAc}}$  (1 –  $K=10$ ; 2 –  $K=1$ ; 3 –  $K=0,1$ ; 4 –  $K=0,01$ ; 5 –  $K=0,001$ )

Дана термодинамическая интерпретации "кажущейся" константы диссоциации слабого электролита в мицеллярной фазе на основе первичных эффектов среды. Рассмотрено влияние первичных эффектов среды на значения  $\Delta pK = pK^a - pK^w$  (рис. 2).

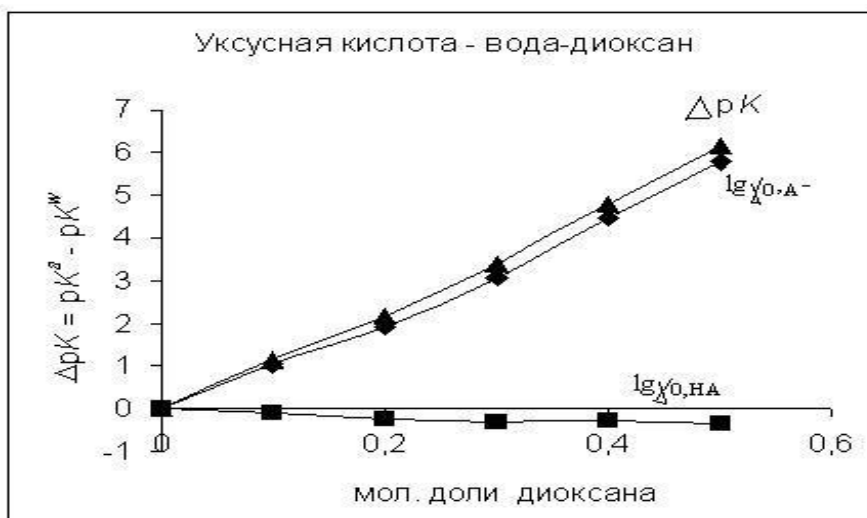


Рис. 2. Влияние первичных эффектов среды ( $\lg \gamma_{\text{о,А}^-}, \lg \gamma_{\text{о,НА}}$ ) на "кажущуюся" константу равновесия диссоциации уксусной кислоты в системе вода-диоксан

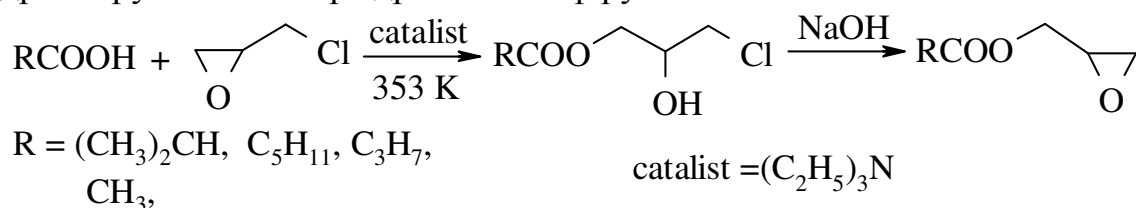
## ВПЛИВ ТЕМПЕРАТУРИ НА ШВИДКІСТЬ КАТАЛІТИЧНОГО АЦИДОЛІЗУ ЕПІХЛОРИДРИНУ МОНОКАРБОНОВИМИ АЛІФАТИЧНИМИ КИСЛОТАМИ

*Бишкіна Т. А., Беспалько Ю. М., Швед О. М., Затірка О. М.*

Донецький національний університет

*yuliya\_b@list.ru*

Гліцидилкарбонові ефіри є перспективними мономерами для отримання поліепоксидів з різноманітними властивостями та широким спектром використання. Одним з шляхів отримання гліцидилкарбонових кислот є взаємодія карбонової кислоти з епіхлоргідрином (ЕХГ) з подальшим дегідрохлоруванням хлоргідринового ефіру:



Відсутність достатньої кількості літературних даних з цього питання не дає змоги однозначно описати механізм взаємодії карбонових кислот з оксиранами та пояснити закономірності даного процесу.

Метою даної роботи є вивчення кінетичних закономірностей каталічного ацидолізу ЕХГ аліфатичними монокарбонowymi кислотами. Каталізатор — триетиламін.

Дослідження кінетики реакції ацидолізу проводились у надлишку епіхлоргідрину у температурному інтервалі 50 ÷ 80 °С. Контроль за ходом досліджуваної реакції здійснювали методом потенціометричного кислотно – основного титрування.

На основі кінетичних досліджень реакції каталічного ацидолізу ЕХГ аліфатичними монокарбонowymi кислотами встановлено 0 порядок реакції за гексанової, ізомасляною, масляною та оцтовими кислотами, що дозволяє визначити кінетичне рівняння швидкості даної реакції. Розраховані енергетичні параметри реакції та температурний коефіцієнт Вант – Гоффа. Дана реакція підкоряється рівнянню Арреніуса, що свідчить про незмінність механізму ацидолізу ЕХГ в даному інтервалі температур.

Отримані результати дозволяють зробити рекомендації щодо вибору оптимальних температурних параметрів реакції та оцінити вплив будови карбонових кислот на реакцію нуклеофільного розкриття оксиранового циклу.



## КАТАЛІТИЧНА АКТИВНІСТЬ АМІНОВАНОГО АКТИВОВАНОГО ВУГІЛЛЯ В РЕАКЦІЇ РОЗКЛАДУ ПЕРОКСИДУ ВОДНЮ

*Біленко І. А., Задерко А. М., Гріщенко Л. М.*

Київський національний університет імені Тараса Шевченка  
lyuda-grischenko@yandex.ru

Вуглецеві адсорбенти, зокрема активоване вугілля (АВ), не лише ефективно поглинають шкідливі і токсичні речовини, а й проявляють досить високу каталітичну активність в багатьох окисно-відновних реакціях. Концентрація і склад поверхневих функціональних груп суттєво впливають на швидкість процесу – перебіг реакцій може бути суттєво загальмований або прискорений. Тому великий інтерес представляє дослідження впливу природи та вмісту функціональних груп на каталітичну активність АВ.

Метою даної роботи був синтез амінованого вугілля та дослідження його каталітичних властивостей в реакції розкладу пероксиду водню. АВ, яке містить поверхневі аміногрупи, є перспективним прекурсором і забезпечує більш рівномірне нанесення металу на поверхню.

Як вихідне використовували синтетичне вугілля СКН, виготовлене з полімерних матеріалів. Перед введенням аміногруп проводили хлорування СКН парою тетрахлориду вуглецю при  $450^{\circ}\text{C}$ , потім зразки нагрівали в автоклаві з амінами протягом 12 годин при  $120^{\circ}\text{C}$  (схема).

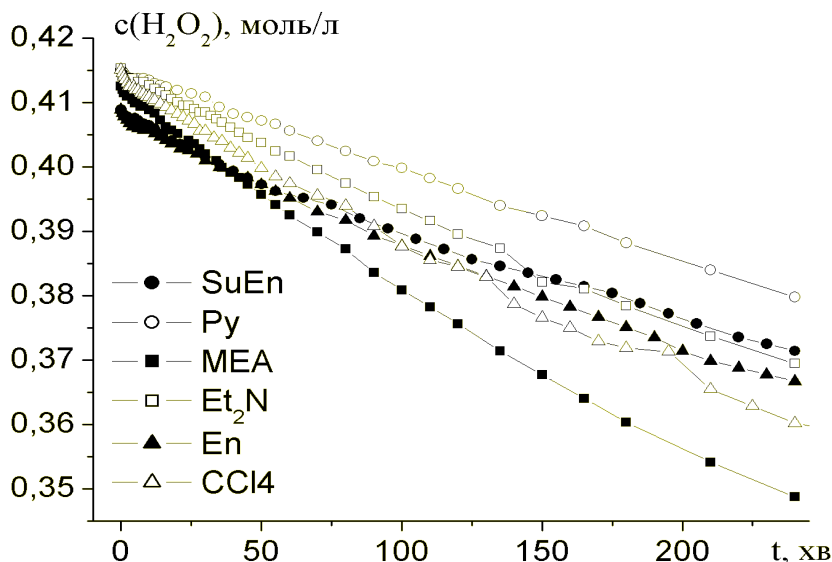
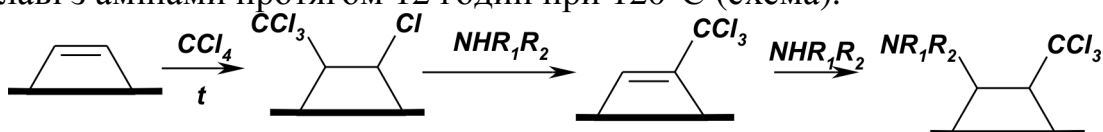


Рисунок. Типові залежності концентрації пероксиду водню від часу для СКН, модифікованого: SuEn – сульфоланілетилендіаміном, Py – піперазином, MEA – моноетаноламіном, Et<sub>2</sub>N – діетиламіном, En – етилендіаміном; CCl<sub>4</sub> – хлороване СКН, що не містить амінів.

Встановлено, що в отриманих зразках концентрація аміногруп складає до 0,3-0,5 ммоль/г. Термічна деструкція аміногруп відбувається в інтервалі температур 160-400°C, з максимумом розкладу при 300±10°C.

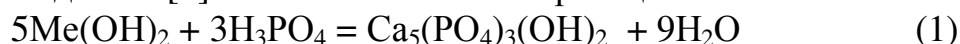
Показано, що модифікування аміногрупами значно знижує каталітичну активність зразків порівняно з вихідним СКН, що пов'язано із зменшенням концентрації активних центрів внаслідок модифікування. Ряд активності виглядає наступним чином: СКН >> СКН@CCl<sub>4</sub>@MEA > СКН@CCl<sub>4</sub> > СКН@CCl<sub>4</sub>@En > СКН@CCl<sub>4</sub>@Et<sub>2</sub>N, СКН@CCl<sub>4</sub>@SuEn > СКН@CCl<sub>4</sub>@Py (рисунок). Найбільша активність СКН@CCl<sub>4</sub>@MEA серед усіх амінованих зразків пов'язана з найменшою його концентрацією, частковим відщепленням хлору при амінуванні і відновленням системи спряжених зв'язків вуглецевої матриці.

## СИНТЕЗ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ АДСОРБЦІЙНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ГІДРОКСИЛАПАТИТІВ ЛУЖНОЗЕМЕЛЬНИХ МЕТАЛІВ

*Білокопита Г. М., Волощук А. Г., Кобаса І. М.*

Чернівецький національний університет імені Ю.Федьковича  
*galuna540332@gmail.com*

На відміну від робіт [1-2] в цій роботі гідроксилапатити (ГОА) синтезували за методикою [3] в основі якої лежить реакція:



Хімічним аналізом було встановлено, що в отриманих гідроксилапатитах мольне співвідношення Me/P близьке до стехіометричного і складає 1,54 - для  $\text{Mg}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})_2$ ; 1,64 - для  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})_2$ ; 1,65 – для  $\text{Sr}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})_2$  1,67 - для  $\text{Ba}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})_2$ . Різне співвідношення Me/P може бути пов'язане із різною розчинністю синтезованих гідроксилапатитів у воді.

Методами рН-метрії і потенціометричного титрування встановлено, що в кислих розчинах досліджувані гідроксилапатити характеризуються від'ємним суспензійним ефектом ( $\Delta\text{pH}_S$ ) величина якого зростає при переході від  $\text{Mg}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})_2$  до  $\text{Ba}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})_2$ . Аналогічна закономірність спостерігалась для повітряно-сухих зразків гідроксилапатитів синтезованих за методом [2], однак кількісні параметри суспензійного ефекту для зразків отриманих згідно реакції (1) характеризуються більш високими значеннями (на 30-60%).

Виявлено суттєвий вплив природи катіона солі введеної в суспензію

„ГОА - HCl – NaCl”, на величину  $\Delta\text{pH}_S$ . При цьому, для повітряно-сухих зразків(термічна обробка при 105 °С, 6 год.) досліджуваних ГОА цей вплив посилюється в ряду:  $\text{Cu}^{2+} < \text{Cd}^{2+} < \text{Ni}^{2+} < \text{NH}_4^+$ , що може бути зумовлене різною величиною адсорбції катіонів. Величина адсорбційного впливу іонів на суспензійний ефект залежить також і від природи гідроксилапатиту. Так, наприклад, для Ca-ГОА введення в суспензійне середовище іонів  $\text{Cu}^{2+}$  викликає зменшення  $\Delta\text{pH}_S$  до 0,69 одиниць, а для Ba-ГОА, за таких же умов, це зменшення становить 0,84.

Термічна обробка (1000 °С, 6 год.) синтезованих ГОА суттєво змінює їх адсорбційні властивості. Так, вплив природи катіона солі введеної в кислі суспензії ГОА зростає в ряду:  $\text{NH}_4^+ < \text{Cu}^{2+} < \text{Ni}^{2+} < \text{Cd}^{2+}$ . При цьому, величина цього впливу, значно в меншій мірі залежить від природи гідроксилапатита.

Характерною особливістю зразків ГОА термічно модифікованих при 1000 °С є зміщення значень рН нульового суспензійного ефекту ( $\text{pH}_{\text{ТНЗ}}$ ) в область більш високих значень. При цьому, ця тенденція посилюється в ряду  $\text{Mg-ГОА} < \text{Ca-ГОА} < \text{Sr-ГОА} < \text{Ba-ГОА}$  і є свідченням підвищення поверхневої концентрації негативно заряджених адсорбційних центрів, що може бути зумовлене як з структурними факторами [4], так і з термічною дисоціацією поверхневих гідрооксидних груп [5].

Таким чином проведені дослідження і отримані результати дають підстави стверджувати, що адсорбція катіонів на дисперсних зразках гідроксилапатитів лужноземельних металів відбувається за участю одних і тих

же активних поверхневих центрів, природа і кількість яких регулюється умовами термічної обробки.

[1] Білокопита Г.М., Волощук А.Г., Кобаса І.М. Сорбція йонних форм хрому на гідроксилапатиті кальцію. // Наук. Вісник Чернівецького університету: Хімія, 2008.-Вип. 422. – С.11-14.

[2] Білокопита Г.М., Волощук А.Г., Кобаса І.М. Синтез, аналіз та дослідження адсорбційних властивостей гідроксилапатитів лужноземельних металів. // Сучасні проблеми фізичної хімії та електрохімії розчинів: Міжнародна наукова конференція, присвячена 80-річчю науково-дослідного інституту хімії Харківського національного університету імені В.Н. Каразіна та 100-річчя з дня народження професора Д.М. Грицана. Тези доповідей. – Х.: ХНУ імені В.Н. Каразіна, 2009. – С. 76.

[3] Северин А.В., Комаров В.Ф., Божевольнов В.Е., Мелихов И.В. Морфологический отбор в суспензии нанокристаллического гидроксилатапата, приводящий к сфероидным агрегатам. //Журн. неорган. химии.-2005. – Т. 50, №1 – С. 76-81.

[4] Орловский В.П., Захаров Н.А., Иванов А.А. Структурный переход и деэлектрические характеристики высокочистого гидроксоапатита кальция. //Неорган. материалы.-1996.-Т.32, №6 – С. 736-739.

[5] Николаенко Н.В., Минеев В.А., Исаенко Е.Э., Верещак В.Г. Поверхностные свойства синтетического гидроксилатапата кальция. 1. Природа адсорбционных центров //Вопросы химии и хим. технологии.-2005.-№1.-С. 157-159.

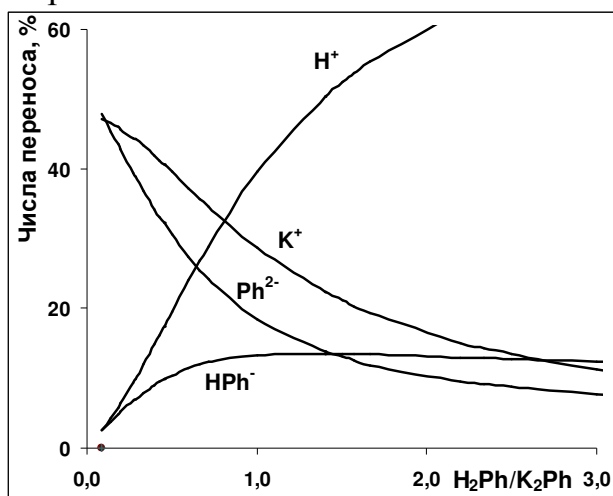
## ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ФТАЛАТНЫХ СИСТЕМ

*Большаков Д. Н., Рубцов В. И.*

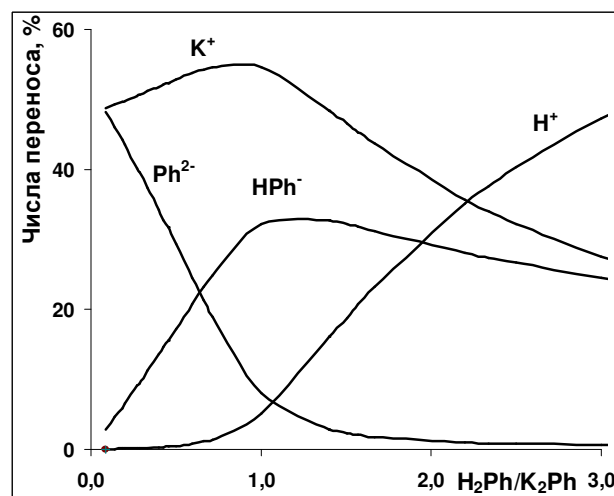
Харьковский национальный университет им. В. Н. Каразина  
*bolshakov@univer.kharkov.ua*

В [1] нами было показана возможность определения подвижностей отдельных ионов на основании изучения концентрационной зависимости электропроводности в растворах смесей несимметричных электролитов с различным соотношением компонентов. Типичной для растворов несимметричных электролитов является ситуация появления в растворах заряженных ассоциатов, особенно при снижении диэлектрической проницаемости растворителя.

В настоящем исследовании на примере водных растворов фталевой кислоты, ее соли и их смесей показана методология исследования электропроводности с целью надежного определения электрокинетических параметров заряженных частиц, появляющихся вследствие ассоциации ионов, но не существующих в бесконечно разбавленном растворе. Основным условием возможности такого определения является обеспечение максимально возможных чисел переноса этих ионов. Перед проведением эксперимента было проведено математическое моделирование электропроводности растворов смесей фталевой кислоты и фталата калия с целью определения оптимального соотношения компонентов и области ионных сил обеспечивающих максимальную чувствительность электропроводности к присутствию ассоциированных форм. В качестве модельного уравнения, описывающего концентрационную зависимость электропроводности, выбрано полное уравнение Ли-Уитона [2]. Пример такого анализа в виде зависимости чисел переноса от соотношения компонентов для различных концентраций приведен на рис. 1.



а) ионная сила около  $1 \cdot 10^{-4}$  М



б) ионная сила около  $1 \cdot 10^{-2}$  М

Оптимально подобранное соотношение компонентов в соответствии с равновесными процессами, происходящими в растворе, обеспечивает непрерывное и максимальное изменение доли электропереноса всех ионов.

В соответствии с планом экспериментальное исследование проведено при 298 К. В работе получены данные электропроводности водных растворов смесей электролитов  $H_2Ph-K_2Ph-H_2O$ , а также индивидуальных электролитов  $H_2Ph-H_2O$ ,  $K_2Ph-H_2O$  и  $KHPh-H_2O$  при 25°C. Поскольку точные концентрации растворов обеспечивает только весовой метод их приготовления, особое внимание уделено оценке плотности смешанных растворов электролитов. Рассмотрены различные методы ее оценки на основании данных о плотности чистых растворов индивидуальных компонентов смеси и даны соответствующие рекомендации.

Поиск оптимальных значений параметров осуществлялся минимизацией функционала, а для уменьшения корреляции большого количества оптимизируемых параметров, стабилизации равновесного состава и параметров функции для описания коэффициентов активности ионов, оптимизация проводилась совместно с результатами потенциометрического изучения равновесий по данным ЭДС цепей без переноса [3], как ранее предложено нами в [4]. Функционал имеет вид:

$$\Phi = w_{\lambda} \sum_k \left( \lambda_k^{\hat{y}\hat{e}\hat{n}} - \lambda_k^{\hat{o}\hat{a}\hat{i}\hat{\delta}} (\lg K_i, \lambda_j^0, R_j, b) \right)^2 + w_E \sum_m \left( E_m^{\hat{y}\hat{e}\hat{n}} - E_m^{\hat{o}\hat{a}\hat{i}\hat{\delta}} (\lg K_i, E^0, b) \right)^2$$

где  $w_{\lambda}$  и  $w_E$  – весовые множители, отражающие дисперсию метода измерений,  $\lambda_j^0$ ,  $R_j$  – векторы предельных подвижностей и индивидуальные радиусов ионов соответственно,  $\lg K_i$ ,  $b$  – параметры функций, описывающих равновесные процессы.

Таким образом, в результате изучения электропроводности смесей несимметричных электролитов оценены предельные подвижности ионов и константы равновесий по обеим ступеням диссоциации из данных прямого кондуктометрического эксперимента. Параметры равновесий и предельная подвижность фталат-иона находится в хорошем согласии с литературными данными, а оптимальный подбор соотношений компонентов в смеси обеспечил расчет предельных подвижностей гидрофталат ионов.

- [1] Рубцов В. И., Большаков Д. Н. Вестник Харьковского ун-та. 2008. Химия. 16(39): 272-276.  
 [2] Lee W. H., Wheaton R. J. J. Chem. Soc., Faraday Trans., II. 1978; 74(8): 1456-82.  
 [3] Hamer W. J., Acree, S. F. J. Res. Natl. Bur. Stand. 1945, 35: 381-416.  
 [4] Рубцов В. И., Большаков Д. Н. Тез. I Межд. научн. конф. «Совр. методы в теор. и exper. электрохимии», Плес. 2008: 49.

## ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЕ ОКИСЛЕНИЕ ЭПОКСИДНО-ПОЛИСИЛОКСАНОВЫХ КОМПОЗИТОВ АМИННОГО ОТВЕРЖДЕНИЯ

*Бондаренко Е. Ю., Гуртовой Д. В., Михальчук В. М.*

Донецкий национальный университет

*gurtovoj@gmail.com*

Аминное отверждение эпоксидных олигомеров обладает рядом преимуществ по сравнению с другими процессами получения эпоксидных полимеров. Одним из таких плюсов является отверждение при комнатной температуре, что позволяет удешевить технологический процесс. Эпоксидные полимеры применяются в различных сферах промышленности: от клеев при производстве мебели до антикоррозионных покрытий в самолётостроении.

В последние годы бурными темпами развивается технология золь-гель синтеза. Она позволяет получать композиты с улучшенными физико-механическими характеристиками в сравнении как с ненаполненными материалами, так с системами, где наполнитель вводили механически.

Получены органо-неорганические полимеры на основе диглицидилового эфира дициклогексилпропана и полиоксипропилентриамин, неорганическая составляющая была сформирована гидролизом тетраэтоксисилана.

На основе данных о температуре стеклования и выходе золь-фракции было установлено, что оптимальные свойства композиций достигаются при режиме с доотверждением 3 часа при 120 °С.

Синтезированы плёночные образцы с количеством полисилоксановой компоненты от 0 до 6 мас. %.

Газоволюмометрическим методом проверяли устойчивость полимеров к высокотемпературному окислению в среде молекулярного кислорода при 180 °С. В качестве параметра термостабильности материалов использовали максимальную скорость поглощения кислорода. Все гибриды, за исключением 6 мас. % SiO<sub>2</sub>, по этому показателю превзошли ненаполненный полимер на 10-40%. В случае же 6%-го количества полисилоксановых частиц возможно влияние образования более дефектной структуры композита в сравнении с другими образцами.

Полученные образцы также исследовали на устойчивость к термической деградации в среде кислорода воздуха при 180 °С в течение 100 часов с целью определения их эксплуатационных характеристик. На основании кривых изотермической деградации была получена средняя скорость потери массы, значения которой были ниже для гибридных полимеров с количеством полисилоксановой компоненты от 3 до 6 мас. %.

Установлено, что наиболее эффективным является использование наполненных полимеров с содержанием SiO<sub>2</sub> 3-4,5 мас. %. При таких концентрациях увеличивались параметры термической стабильности композитов аминного отверждения.

## ЕЛЕМЕНТАРНИЙ ФІЗИКО-ХІМІЧНИЙ МЕХАНІЗМ КОНТРОЛЮ ТАУТОМЕРНОГО СТАТУСУ ОСНОВ ДНК БІЛКАМИ

*Броварець О. О.<sup>1,2</sup>, Говорун Д. М.<sup>1,3</sup>*

<sup>1</sup> Інститут молекулярної біології і генетики НАН України, м. Київ

<sup>2</sup> Київський національний університет імені Тараса Шевченка

<sup>3</sup> Інститут високих технологій Київського національного  
університету імені Тараса Шевченка

*brovarets@list.ru*

Спонтанна таутомеризація основ ДНК, тобто їхній перехід із основної, енергетично вигідної таутомерної форми у високоенергетичну, мутагенну, які різняться лише положенням одного лабільного атома водню, є джерелом точкових мутацій ДНК. Цей факт вперше постульовано Вотсоном і Криком та якісно обгрунтовано Топалом і Фреско.

Виникає запитання – чи є процеси таутомеризації основ ДНК у живій клітині спонтанними, випадковими, чи вони все-таки знаходяться “під наглядом” інших біополімерів, які функціонують разом з ДНК, зокрема білків.

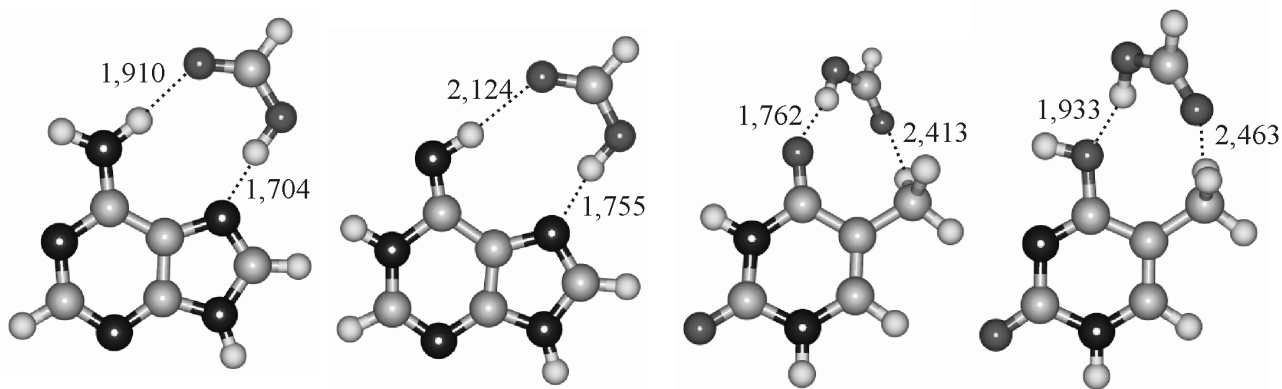
У цій праці обгрунтовується з квантово-хімічної точки зору механізм молекулярного управління таутомерним статусом основ ДНК, використовуючи найпростіші молекулярні моделі білково-нуклеїнових взаємодій.

Обрано такі об’єкти дослідження: найпростішими моделями нуклеотидних основ у складі ДНК слугували власне основи – аденін (Ade), гуанін (Gua), цитозин (Cyt) і тимін (Thy), а елементарними воднево-зв’язаними комплексами, відповідальними за інгібування таутомеризації основ, вибрано комплекси основ ДНК з найпростішими молекулярними моделями бічних залишків деяких амінокислот, а саме – мурашиною кислотою у електронейтральній HCOOH та депротонованій HCOO<sup>-</sup> формі та протонованою групою CN<sub>3</sub>H<sup>+</sup>.

Квантово-хімічні розрахунки геометричної та електронної будови досліджуваних об’єктів проведено на рівні теорії DFT B3LYP/6-311++G(d,p) у вакуумному наближенні. Електронну енергію взаємодії у комплексах визначали на рівні теорії MP2/6-311++G(2df,pd)//B3LYP/6-311++G(d,p) з урахуванням так званої BSSE-поправки на базисний набір функцій. Моделювання проведено із використанням програмного пакету “GAUSSIAN03” для платформи Win32. Міжмолекулярні Н-зв’язки ідентифікували та досліджували методом аналізу топології електронної густини, використовуючи хвильові функції, отримані на рівні теорії B3LYP/6-311++G(d,p).

Запропонований нами розв’язок задачі про молекулярне управління таутомерним статусом основ ДНК ґрунтується на простій хімічній ідеї [1]. Можна з необхідністю очікувати, що втягування у міжмолекулярний Н-зв’язок одного із аміних атомів водню Ade і Cyt, які не беруть участі у Вотсон-Криківському спарюванні, та однієї з вільних пар карбонільного атома кисню O6 і O4 Gua та Thy, відповідно, які теж не задіяні у Вотсон-Криківському спарюванні, спричинить зростання енергії таутомеризації (рис.).





Ade·HCOOH

Ade\*·HCOOH

Thy·HCOOH

Thy\*·HCOOH

Рис. Геометрична структура досліджених комплексів на прикладі білково-нуклеїнових точкових контактів пуринової (аденін) та піримідинової (тимін) основ із мурашиною кислотою у нейтральній формі (міжмолекулярні водневі зв'язки АН...В зображено пунктиром, а їхні довжини НВ подано у Å).

Представлений у роботі механізм молекулярного управління дозволяє пригнічувати імовірність знаходження нуклеотидної основи у мутагенній таутомерній формі від  $1,26 \cdot 10^1$  для Ade та  $4,20 \cdot 10^6$  разів для Cyt [2], доводячи її до значень, що не перевищують частоту спонтанних точкових мутацій у живій клітині.

[1] Броварець О.О., Булавін Л.А., Говорун Д.М. Як білки реплікативного комплексу блокують синтез пар основ ДНК за участі мутагенних таутомерів: просте фізичне пояснення // Доповіді НАН України.-2009. - №11.-С.175-182.

[2] Броварець О.О., Булавін Л.А., Говорун Д.М. Фізичний механізм молекулярного управління таутомерним статусом основ ДНК та його квантово-механічне обґрунтування // Доповіді НАН України.-2010.- №3. - С.85-91.

## ТРИВАЛИЙ ЧАС ЖИТТЯ МУТАГЕННИХ ТАУТОМЕРІВ ОСНОВ ДНК ЯК ФІЗИКО-ХІМІЧНА ПЕРЕДУМОВА ВИНИКНЕННЯ СПОНТАННИХ ТОЧКОВИХ МУТАЦІЙ

*Броварець О. О.<sup>1,2</sup>, Говорун Д. М.<sup>1,3</sup>*

<sup>1</sup> Інститут молекулярної біології і генетики НАН України, м. Київ

<sup>2</sup> Київський національний університет імені Тараса Шевченка

<sup>3</sup> Інститут високих технологій Київського національного  
університету імені Тараса Шевченка

*brovarets@list.ru*

Ключовим моментом так званої таутомерної гіпотези Вотсона і Крика стосовно фундаментальних фізико-хімічних засад спонтанних точкових мутацій ДНК є постулат про стабільність мутагенних таутомерів, як їхню іманентну структурну властивість. Проте в літературі відсутні оцінки часу життя мутагенних таутомерів та послідовне дослідження основних фізико-хімічних чинників, які його обмежують.

Метою нашого дослідження є визначення часу життя мутагенних таутомерів основ ДНК вивченням фізико-хімічних механізмів їхньої внутрішньомолекулярної таутомеризації.

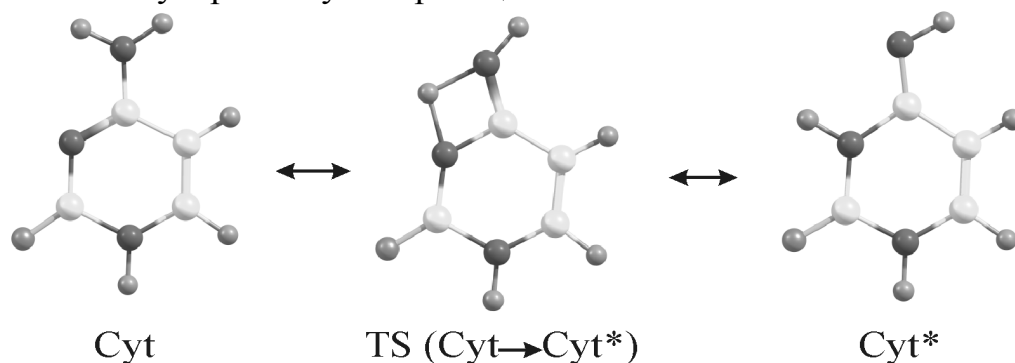


Рис. Механізм внутрішньомолекулярної таутомеризації Cyt

Об'єкти дослідження – канонічні основи ДНК – аденін (Ade), гуанін (Gua), цитозин (Cyt) і тимін (Thy) - та їхні мутагенні таутомери (позначені зірочками) – Ade\*, Gua\*, Cyt\* і Thy\* відповідно. Предмет вивчення – фізико-хімічна природа внутрішньомолекулярної таутомеризації основ ДНК (рис.), що визначає час їхнього життя. У роботі використано квантово-хімічний метод дослідження на рівні теорії MP2/6-311++G(2df,pd)//B3LYP/6-311++G(d,p), при цьому перехідні стани внутрішньомолекулярної таутомеризації локалізували методом STQN. Для ідентифікації можливих внутрішньомолекулярних водневих (H) зв'язків у основах та їхніх таутомерах, а також з'ясування характеру взаємодій, що утримують протон, який мігрує, у перехідному стані внутрішньомолекулярної таутомеризації, застосовано метод аналізу топології електронної густини за Бейдером.

Табл. Основні кінетичні характеристики внутрішньомолекулярної таутомеризації основ ДНК: k-стала швидкості,  $\tau$ -час життя

Перехід	k, c <sup>-1</sup>	$\tau$ , c
Ade*→Ade	$1,58 \cdot 10^{-10}$	$6,33 \cdot 10^9$
Thy*→Thy	$1,76 \cdot 10^{-7}$	$5,68 \cdot 10^6$
Cyt*→Cyt	$5,85 \cdot 10^{-14}$	$1,71 \cdot 10^{13}$
Gua*→Gua	$7,40 \cdot 10^{-11}$	$1,35 \cdot 10^{10}$

Вивчено фізико-хімічну природу перехідного стану внутрішньомолекулярної таутомеризації основ ДНК, визначено час життя мутагенних таутомерів останніх. Їхня висока стійкість обумовлена відсутністю як у основній, так і у мутагенній таутомерній формах внутрішньомолекулярних Н-зв'язків. Зроблено припущення про те, що в умовах клітини таутомеризація основ відбувається не за внутрішньомолекулярним сценарієм, а з використанням комплементарних молекул-партнерів.

Оскільки час життя мутагенних таутомерів основ ДНК (табл.) на 3-6 порядків перевищує характерний час реплікації ДНК в клітині ( $\sim 10^3$  c) [1, 2], то це підтверджує адекватність постулату, на якому ґрунтується таутомерна гіпотеза Вотсона-Крика щодо спонтанних транзицій.

[1] Броварець О.О., Говорун Д.М. Скількома символами записується генетична інформація в ДНК? // Доповіді НАН України.-2010.- №6.- (друкується).

[2] Броварець О.О., Говорун Д.М. Наскільки стійкими структурами є мутагенні таутомери основ ДНК? // Biopolymers and Cell.-2010.-Vol.26, №1.-С.72-76.

## ОЦЕНКА МЕЖИОННЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ НА ОСНОВЕ СРЕДНЕИОННЫХ КОЭФФИЦИЕНТОВ АКТИВНОСТИ

*Булгакова А. В., Бондарев Н. В.*

Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина

*AlenaV.Bulgakova@mail.ru*

Учет взаимодействий в растворах электролитов связан с расчетом среднеионных коэффициентов активности электролитов, которые в общем случае являются функцией концентрации электролита (и других электролитов), природы растворителя, температуры и давления.

Вывод уравнений Дебая-Хюккеля для расчета среднеионных коэффициентов активности электролитов в растворах подробно рассмотрен в научной и учебной литературе. Эти уравнения позволяют оценить коэффициенты активности электролитов только в довольно разбавленных растворах. Оценить среднеионные коэффициенты активности в широких интервалах изменения концентрации электролита можно на основе квазикристаллической модели раствора электролитов.

В 1982 г. Е.М. Кузнецовой было предложено уравнение для описания концентрационной зависимости среднеионных коэффициентов активности 1,1-электролитов [1], а в 1986 г. - для электролитов любого типа зарядности [2], строгое обоснование которых дано в 1992 г. на основе корреляционных функций распределения.

Цель работы заключалась в расчёте коэффициентов активности сильного электролита на основе квазикристаллической модели по уравнению, предложенному Е.М. Кузнецовой, и оценке адекватности данного описания путём сравнения рассчитанных значений с литературными данными и значениями, полученными при расчёте по альтернативным уравнениям (Робинсона-Стокса, Калякина-Сурсяковой, Афанасьева-Голубева).

Уравнение Кузнецовой, содержащее один подгоночный параметр, имеет следующий вид:

$$\ln \gamma_{\pm} = \frac{Az_+z_-q}{RT} \left[ -\frac{2}{3} \left( \frac{V}{N} \right)^{\frac{2}{3}} \cdot \frac{m^{\frac{1}{3}}}{v^{\frac{2}{3}}} + 10^{-8.2} \left( d_{0,A^2}^2 - \frac{\Phi_{0,A^3}}{d_{0,A}} \right) \cdot m + \frac{7}{6} \cdot 10^{-8.3} \left( \frac{N}{V} \right)^{\frac{1}{3}} v^{\frac{1}{3}} \Phi_{0,A} m^{\frac{4}{3}} \right] =$$

$$= z_+z_-q \left[ -0,89567 \frac{m^{\frac{1}{3}}}{v^{\frac{2}{3}}} + 0,0095812 \left( d_{0,A^2}^2 - \frac{\Phi_{0,A^3}}{d_{0,A}} \right) m + 0,00094398 v^{\frac{1}{3}} \Phi_{0,A} m^{\frac{4}{3}} \right],$$

где  $q$  - величина зарядов ионов модельного электролита (состоящего из двух ионов, заряд катиона которого равен заряду аниона), на который заменяется поливалентный электролит для возможности описания его свойств посредством квазикристаллической модели, при этом (усреднение проведено таким образом, чтобы модельный электролит создавал в растворе такую же ионную силу, как и

исходный поливалентный)  $q^2 = \frac{z_+^2 v_+ + z_-^2 v_-}{2}$ , где  $v_+$  и  $v_-$  – число катионов и анионов, характерное для данного электролита,  $z_+$  и  $z_-$  – заряд катиона и аниона соответственно;

$$\Phi = \frac{\alpha_+ v_+}{v_-} + \frac{\alpha_- v_-}{v_+},$$

где  $\alpha$  – поляризуемость ионов;

$d_0$  – величина наибольшего сближения модельных ионов.

В работе [3] предложена следующая зависимость параметров наибольшего сближения ионов от их кристаллохимических радиусов в случае двухатомных электролитов, установленная эмпирическим путём:

$$d_0 = r_0 \left( 1 + k \frac{\varepsilon}{r_p} \frac{r_a}{r_k} \ln \frac{r_p}{r_k} \right)$$

где  $\varepsilon$  – диэлектрическая проницаемость растворов;

$r_k, r_a$  – радиусы катиона и аниона рассматриваемых соединений соответственно,

$r_p$  – радиус растворителя,

$k$  – коэффициент пропорциональности.

Итоги работы: i) рассмотрен вывод уравнения концентрационной зависимости коэффициентов активности сильных электролитов любого валентного типа на основе квазикристаллической модели; ii) рассчитаны коэффициенты активности КСI в водном растворе при различных концентрациях растворенного вещества по уравнениям Кузнецовой, Робинсона-Стокса, Калякина-Сурсяковой, Афанасьева-Голубева; iii) проведен сравнительный анализ рассчитанных среднеионных коэффициентов активности электролитов с данными, полученными экспериментальными методами; iv) уравнение Кузнецовой можно успешно применять для описания среднеионных коэффициентов активности сильных электролитов в широком диапазоне концентраций; v) для установления адекватности уравнения Кузнецовой для расчёта коэффициентов активности растворов электролитов, содержащих комплексный катион, необходимы дальнейшие исследования.

[1] Кузнецова Е.М. Вывод уравнения концентрационной зависимости коэффициента активности сильного» 1,1-валентного электролита // ЖФХ. – 1984. –Т.58, №5. – С. 1286-1290.

[2] Кузнецова Е.М. Описание концентрационного коэффициента активности в растворах сильных электролитов любого валентного типа в широком диапазоне изменения концентраций // ЖФХ. – 1986. –Т.60, №9. – С. 2227-2232.

[3] Кузнецова Е.М. О корреляции между эффективными значениями параметров наибольшего сближения ионов и их кристаллохимическими радиусами при описании концентрационных коэффициентов активности // ЖФХ. – 1984. Т.58, №6. – С. 1523-1525.

## ИЗУЧЕНИЕ ЗАВИСИМОСТИ СКОРОСТИ ОСАЖДЕНИЯ АБРАЗИВНЫХ СУСПЕНЗИЙ ОТ КЛАССОВ ПОВЕРХНОСТНО- АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ

*Бутова В. В., Козуб П. А.*

Национальный технический университет “ХПИ”

*foggymorning1@rambler.ru*

Абразивные суспензии широко применяются для планаризации твердотельных материалов в кремниевой микроэлектронике, подготовки подложек моно- и бикристаллов высокотемпературных сверхпроводников в электронике и акустоэлектронике, производства германиевой инфракрасной оптики, высокопрецизионной металлообработки в точном машиностроении и других отраслях современной промышленности.

Особое значение имеет проблема получения суспензий абразивных материалов. Для различных технологий металлообработки, оптики и электроники необходимы суспензии на основе абразивных материалов, распределение частиц в которых по всему объему системы сохранялось бы неизменным в течение как можно более длительного времени, т.е. суспензии должны обладать седиментационной устойчивостью.

С другой стороны, в технологии производства порошков синтетических алмазов необходима операция классификации – распределение готовых порошков по зернистостям. Наиболее перспективной в данном случае является мокрая классификация – осаждение твердой фазы из суспензии путем отстаивания с последующим разделением порошков на классы зерен в зависимости от скорости осаждения.

Регулировать свойства абразивных суспензий можно путем использования различных модифицирующих реагентов. В качестве модифицирующих добавок могут применяться поверхностно-активные вещества (ПАВ) [1].

Взаимодействие ПАВ с поверхностью абразивных частиц определяется процессом смачивания поверхности. Хорошее смачивание, обеспечивающее более полный контакт по всей поверхности, обуславливает высокую эффективность действия модифицирующей добавки [2]. Поэтому важной проблемой является изучение процесса осаждения абразивных суспензий. Понимание механизма влияния ПАВ позволит в дальнейшем подбирать необходимую модифицирующую добавку с определенной концентрацией для конкретных дисперсных систем.

Целью данной работы является изучение скорости осаждения суспензий абразивных материалов в зависимости от класса применяемого ПАВ.

Для проведения экспериментов в качестве абразивных материалов (дисперсная фаза) применялись алмазные синтетические субмикронные и микропорошки марки АСМ с различными зернистостями: 0,3/0; 5/3; 10/7 мкм. В качестве связующих реагентов (дисперсионная среда) применялись ПАВ разных классов: кремнийорганические (гидрофобизирующая

кремнийорганическая жидкость ГКЖ), анионные (Акумер 9300) и неорганические (триполифосфат натрия ТПФ) с концентрациями растворов 0,1; 0,2; 0,4; 0,6; 1; 2; 2,5; 10 %.

В ходе проведенных исследований было установлено, что данные ПАВ по-разному влияют на скорость осаждения, причем это зависит от дисперсности порошка, класса и концентрации ПАВ. Для алмазного порошка с зернистостью 10/7 увеличение концентрации ПАВ уменьшает скорость осаждения. В то же время, для порошка 5/3 при увеличении концентрации ПАВ скорость осаждения увеличивается, а алмазный порошок 0,3/0 – оседает в 5-15 раз быстрее, нежели при использовании водной суспензии без ПАВ. Также было установлено, что наименьшая скорость осаждения достигается при использовании анионного ПАВ, наибольшая – при использовании кремнийорганического ПАВ. Это объясняется изменением коллоидно-химических свойств растворов: снижением вязкости, изменением поверхностного натяжения. ПАВ являются “прослойкой” между гидрофобной поверхностью абразивных частиц и гидрофильным раствором связующего.

Таким образом, основываясь на результатах проведенных исследований, можно сделать выводы, что применение различных классов ПАВ тесно связано с дисперсностью и скоростью осаждения абразивного материала вследствие различий в механизме воздействия модифицирующей добавки. Для создания седиментационно-устойчивых абразивных суспензий наиболее эффективным является использование в качестве модифицирующей добавки анионных ПАВ, для процесса классификации наиболее целесообразным является применение кремнийорганических ПАВ, а неорганические ПАВ являются перспективными для создания композиций с другими ПАВ. Поэтому применение ПАВ является перспективным направлением для создания технологий получения абразивных суспензий и требует дальнейших более глубоких исследований.

[1] Фридрихсберг Д.А. Курс коллоидной химии. – СПб.: Химия, 1995. – 367 с.

[2] Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии. – М.: Альянс, 2004. – 399 с

## ВОДНО-ЭТАНОЛЬНЫЕ РАСТВОРИТЕЛИ КАК МОДЕЛИ СТАНДАРТНОГО СОСТОЯНИЯ ИОНОВ И МОЛЕКУЛ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ В МИЦЕЛЛЯРНЫХ РАСТВОРАХ ИОНОГЕННЫХ ПАВ

*Варченко В. В., Бондарев Н. В.*

Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина

*vicat@mail.ru*

Оценен гальвани-потенциал границы раздела водный раствор карбоновой кислоты/мицеллярная фаза ионогенных ПАВ и изменение электрической энергии Гиббса; проанализировано влияние различных факторов на гальвани-потенциал границы раздела фаз.

В основу модельного подхода положены следующие положения: адсорбционно-нейтрализационный механизм образования двойного электрического слоя на границе раздела водный раствор карбоновой кислоты / псевдофаза; термодинамика равновесий диссоциации карбоновых кислот в водно-органических растворителях; тетрафениларсоний-тетрафенилборатная гипотеза оценки стандартных энергий Гиббса переноса протона и анионов из воды в водно-органические растворители; допущение об идентичности стандартного состояния для протона и аниона в модельной мицеллярной фазе и водно-органических растворителях; критерий самопроизвольного возникновения ДЭС:  $\Delta G_{эл,i} < 0$ . В качестве модели стандартного состояния протона (аниона) в мицеллярной фазе ионогенных ПАВ были выбраны водно-этанольные растворители.

Гальвани-потенциал оценивался по уравнениям для катионных ПАВ:

$$-\Delta_w^m \varphi = \frac{2.303RT}{F} \left( \lg \gamma_{0,H^+} + \lg \frac{[HA]^m \gamma_{HA}^{*,m}}{[HA]^w \gamma_{HA}^{*,w}} - \lg \frac{[A^-]^m \gamma_{A^-}^{*,m}}{[A^-]^w \gamma_{A^-}^{*,w}} \right)$$

для анионных ПАВ:

$$\Delta_w^m \varphi = \frac{2.303RT}{F} \left( \lg \gamma_{0,A^-} + \lg \frac{[HA]^m \gamma_{HA}^{*,m}}{[HA]^w \gamma_{HA}^{*,w}} - \lg \frac{[H^+]^m \gamma_{H^+}^{*,m}}{[H^+]^w \gamma_{H^+}^{*,w}} \right)$$

Установлено, что образованию двойного электрического слоя по адсорбционно-нейтрализационному механизму в растворах ионогенных ПАВ и карбоновой (уксусная или бензойная) кислоты отвечают следующие условия: для катионных ПАВ – коэффициенты распределения кислот  $< 0.1$  и составы водно-этанольных растворителей 0.5–0.7 мол. долей этанола; для анионных ПАВ – коэффициенты распределения кислот  $< 0.0001$  и водно-этанольные растворители с  $X_{EtOH} < 0.2$ . Изменение общей молярности раствора не оказывает существенного влияния на величину гальвани-потенциала границы раздела водный раствор/псевдофаза. Увеличение ионной силы водного раствора приводит к повышению гальвани-потенциала границы раздела водный раствор/псевдофаза.



**АНИОН-РАДИКАЛЬНЫЕ СОЛИ 7,7',8,8'-ТЕТРА-  
ЦИАНОХИНОДИМЕТАНА С КАТИОНАМИ НА ОСНОВЕ  
АММИННЫХ КОМПЛЕКСОВ КОБАЛЬТА (II)**

*Василец Г. Ю.*

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

Анион-радикальные соли (АРС) тетрацианохинодиметана (TCNQ) на протяжении последних десятилетий тщательно исследуются множеством ведущих научных групп. Такое внимание к АРС TCNQ обусловлено парамагнетизмом получаемых солей и их способностью проводить электрический ток.

В представляемой работе автор исследовал проводимость и магнитные свойства двух АРС :  $[\text{Co}(\text{phen})_3](\text{TCNQ})_2$  и  $[\text{Co}(\text{bipy})_3](\text{TCNQ})_4$ ; где phen – о-фенантролин, bipy – 2,2'-бипиридил. Состав соединений исследовался спектрофотометрически, ИК-спектроскопически и методом рентген-флуоресцентного анализа. Полученные данные позволяют сделать вывод, что соль, содержащая во внутренней координационной сфере 2,2'-бипиридил является сложной, т.е. содержащей в равном количестве нейтральные молекулы TCNQ и анион-радикальные TCNQ<sup>•-</sup> во внешней сфере, а содержащей о-фенантролин – простой.

Электросопротивление таблетированных образцов: 1,1 кОм для  $[\text{Co}(\text{bipy})_3](\text{TCNQ})_4$  и крайне высокое для  $[\text{Co}(\text{phen})_3](\text{TCNQ})_2$ . Полупроводниковый характер одного и диэлектрический другого соединений подтверждаются также их инфракрасными спектрами.

Магнетизм АРС изучался с помощью спектроскопии электронного парамагнитного резонанса. Для обоих веществ проведен сравнительный анализ данных в области гелиевых и высоких температур.

## ТЕРМОДИНАМІЧНИЙ АНАЛІЗ І ПОТЕНЦІОМЕТРИЧНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ ОКИСНО-ВІДНОВНИХ ПРОЦЕСІВ У СИСТЕМІ $\text{Hg}_3\text{In}_2\text{Te}_6$ -ЕЛЕКТРОЛІТ

*Галавач У. Р., Дійчук В. В., Волощук А. Г.*

Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича

*v\_diychuk@ukr.net*

Дослідження системи  $(\text{In}_2\text{Te}_3)_x - (\text{Hg}_3\text{Te}_3)_{1-x}$  методами рентгенофазного аналізу та ІЧ-спектроскопії [1] виявило утворення трьох хімічних сполук при  $x=0,375$ ; 0,5 та 0,75. Найбільш вивченою серед них є сполука при  $x=0,5$ , хімічний склад якої відповідає формулі  $\text{Hg}_3\text{In}_2\text{Te}_6$ .

Вузькозонний напівпровідник  $\text{Hg}_3\text{In}_2\text{Te}_6$  володіє унікальними поєднаннями електричних, оптичних та магнітних властивостей і характеризується високою радіаційною стійкістю, що відкриває широкі перспективи його використання в космічній техніці та ядерній технології.

Відомо [2], що при виготовленні напівпровідникових електронних приладів важливим параметром, який визначає їх якість, є фізико-хімічний стан поверхні напівпровідника. Одним із варіантів термодинамічного прогнозу окисно-відновних процесів на межі поділу електроліт–напівпровідник, а також фізико-хімічного стану поверхні напівпровідника є метод побудови діаграм  $E_h=f(\text{pH})$ , відомих як діаграми Пурбе.

В цій роботі проведено термодинамічний аналіз і потенціометричне дослідження окисно-відновних реакцій в системі  $\text{Hg}_3\text{In}_2\text{Te}_6\text{-HNO}_3\text{-NaNO}_3\text{-H}_2\text{O}$ .

На основі аналізу діаграм Пурбе систем  $\text{Hg-H}_2\text{O}$ ;  $\text{In-HgO}$ ;  $\text{Te-H}_2\text{O}$  визначено коло термодинамічно можливих реакцій для яких розраховані залежності  $E_h=f(\text{pH})$ . Показано, що в сильно кислих середовищах ( $\text{pH} < 4$ ) домінують реакції йонізацій компонентів, що вказує на можливість стехіометричного розчинення  $\text{Hg}_3\text{In}_2\text{Te}_6$ . З підвищенням  $\text{pH}$  спостерігається окиснення напівпровідника з утворенням на його поверхні пасивуючих плівок, до складу яких можуть входити  $\text{TeO}_2$ ,  $\text{HgO}$ ,  $\text{Hg}(\text{OH})_2$  та  $\text{In}(\text{OH})_3$ . При переході до нейтральних і слаболужних середовищ з пасивуючого шару буде вимиватися телур з утворенням іонів  $\text{HTeO}_3^-$  і  $\text{TeO}_3^{2-}$ , а в сильно лужних розчинах ( $\text{pH} > 13$ ) можливе також розчинення  $\text{In}(\text{OH})_3$  з утворенням іонів  $\text{InO}_2^-$ .

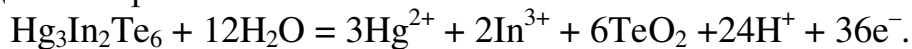
Результати потенціометричного дослідження електродної поведінки кристалів  $\text{Hg}_3\text{In}_2\text{Te}_6$  у кислих та нейтральних розчинах представлені у таблиці:

Таблиця

Спосіб попередньої обробки поверхні $\text{Hg}_3\text{In}_2\text{Te}_6$ -електроду	Інтервал значень $\text{pH}$	Рівняння залежностей $E=f(\text{pH})$
Хімічне поліруюче травлення	1 – 4,2	$E = 0,362 - 0,1364\text{pH}$
	4,2 – 7	$E = -0,255 - 0,0143\text{pH}$

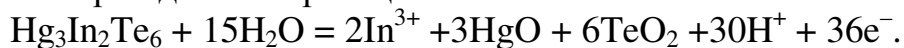
Співставлення термодинамічних розрахунків з результатами таблиці дозволяє висловити певні міркування щодо перебігу окисно-відновних реакцій в системі  $\text{Hg}_3\text{In}_2\text{Te}_6$ -електроліт.

1. В сильно кислому середовищі (рН 1 – 4,2) найбільш ймовірною потенціалвизначальною реакцією є реакція окиснювального розчинення напівпровідника за рівнянням:



Утворення на поверхні  $\text{Hg}_3\text{In}_2\text{Te}_6$ -електроду плівки білого кольору спостерігається візуально. А в розчині якісним полярографічним аналізом виявляються йони  $\text{Hg}^{2+}$  та  $\text{In}^{3+}$ .

2. В інтервалі рН 4,2 – 7,0 в розчині виявляються тільки йони  $\text{In}^{3+}$ , а поверхня електроду покривається плівкою золотистого кольору. Ці факти, а також те, що експериментальне значення крутизни електронної функції 0,0143В/рН (таблиця) близьке до теоретичного значення 0,0197В/рН трьохелектронної електрохімічної реакції, дають підстави прогнозувати окиснення напівпровідника за реакцією:



[1] Грушка Г.Г., Герасименко В.С. Особенности межатомного взаимодействия в твердых растворах системы  $\text{In}_2\text{Te}_3\text{-HgTe}$ . // Журн. неорг. химии. – 1985.– Т.30.– №7. – С. 1650–1653.

[2] Физико-химические методы обработки поверхности полупроводников / Б.Д. Луфт, В.А. Перевошиков, Л.Н. Вовмилова и др. Под ред. Б.Д. Луфта. – М.: Радио и связь, 1982.– 136 .

## КОБАЛЬТСОДЕРЖАЩИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ МНОГОКОМПОНЕНТНЫЕ ПОКРЫТИЯ

*Глушкова М. А., Савченко В. О., Банина М. В., Сахненко Н. Д.,  
Ведь М. В., Богоявленская Е. В.*

Национальный технический университет  
«Харьковский политехнический институт»  
*mk.Glushkova@gmail.com*

Уровень загрязненности атмосферы различными токсичными веществами значительно превышает допустимые пределы, что представляет серьезную опасность для экологии. Процесс очистки газовых выбросов может быть основан на адсорбционном, абсорбционном и каталитическом механизмах. Наиболее предпочтительным, как с технологической, так и с экономической точки зрения, является каталитический метод очистки.

Актуальным направлением в настоящее время является использование каталитических материалов, полученных электрохимическим способом. Так, например, бинарные металлические системы в электрокатализе обычно используют в виде соосажденных сплавов, механических смесей, интерметаллидов или адсорбционно стабилизированных субмонослойных покрытий (адатомов) на одном из компонентов. К числу таких электрокатализаторов относят системы на основе кобальта.

Электрохимическое осаждение сплавов является сложным процессом, который состоит из ряда независимых реакций, протекающих на электроде одновременно или последовательно. Восстановление сплава Fe-Co возможно проводить из водных растворов простых солей сплавообразующих металлов, ввиду близости потенциалов разряда ( $E_{Fe} = -0,44$  В;  $E_{Co} = -0,25$  В). При электролитическом осаждении сплава Fe-Co потенциалы разряда катионов  $Fe^{2+}$  и  $Co^{2+}$  выравниваются вследствие облегчения процесса выделения железа (деполяризация) наряду с торможением процесса выделения кобальта (сверхполяризация). Наиболее вероятно, что сверхполяризация обусловлена взаимным влиянием разряжающихся ионов, изменяющим электрохимические условия их совместного разряда. В то же время, получение сплава Ag-Co возможно лишь из комплексных электролитов, так как потенциалы разряда значительно отличаются друг от друга ( $E_{Ag} = +0,8$  В;  $E_{Co} = -0,25$  В). Электрокаталитические системы, синтезированные на основе переходных металлов и их оксидов, в частности сплавы Fe-Co, Ag-Co, представляют интерес для промышленного использования в реакциях окисления углеводородов.

Метод микродугового оксидирования успешно применяется для изготовления катализаторов путем нанесения оксидных слоев на поверхность вентильных металлов, в частности, титана и алюминия. Способ оксидирования в гальваностатическом режиме в щелочном электролите на основе полифосфатов и соединений кобальта позволяет формировать каталитически активные слои значительной толщины с высокими адгезионными свойствами.

## ТЕРМІЧНА ДЕСТРУКЦІЯ ПОЛІАНІЛІНУ

*Гринда Ю. М., Лиходід А. С., Яцишин М. М.*

Львівський національний університет імені Івана Франка

*chimikur4uk@gmail.com*

Науковий інтерес до поліаніліну (ПАН) – органічного металу з його унікальними властивостями, як-от: низька вартість вихідних реагентів, простота синтезу, можливість регулювання хімічних і електричних властивостей шляхом зміни окисно-відновного стану полімеру і висока стабільність в різних умовах, привели до його широкого використання, як основного матеріалу чи додатків в багатьох галузях науки і техніки [1, 2]. Особлива увага дослідників привернута до синтезу та властивостей ПАН різного ступеня структурування, який проводять багатьма методами, серед них і хімічним.

Нами досліджено термічну стійкість зразків ПАН, синтезованого шляхом окиснення аніліну (Ан)  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  у водному розчині 0,5 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  при співвідношенні Ан: $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  1:1,1 і температурах 20°C (ПАН-1) та 2°C (ПАН-2). Для дослідження термічної стійкості зразків ПАН використовували термічний аналізатор марки Netzsch STA 449F3. Маса зразків ~18 мг. Атмосфера аргон. Рентгено-фазовий аналіз проводили на дифрактометрі марки Дрон-3 з  $\text{Cu K}\alpha$  випромінюванням ( $\lambda=1,79\text{\AA}$ ).

На рис. 1 зображено ТГ- і ДТГ-криві термічного аналізу зразків ПАН. Термодеструкція обох зразків відбувається ступінчато, практично при однакових температурах але із дещо різною втратою маси. Перша ступінь зумовлена втратою води, друга – втратою допуючої речовини ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), третя і четверта – хімічною деструкцією ПАН. Для зразка ПАН-2, синтезованого при 2°C, характерний дещо вищий вміст  $\text{H}_2\text{O}$  і  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Загальна втрата маси зразками при  $T=967,2^\circ\text{C}$  становить: ПАН-1 – 52,48 %, ПАН-2 – 56,19 %.

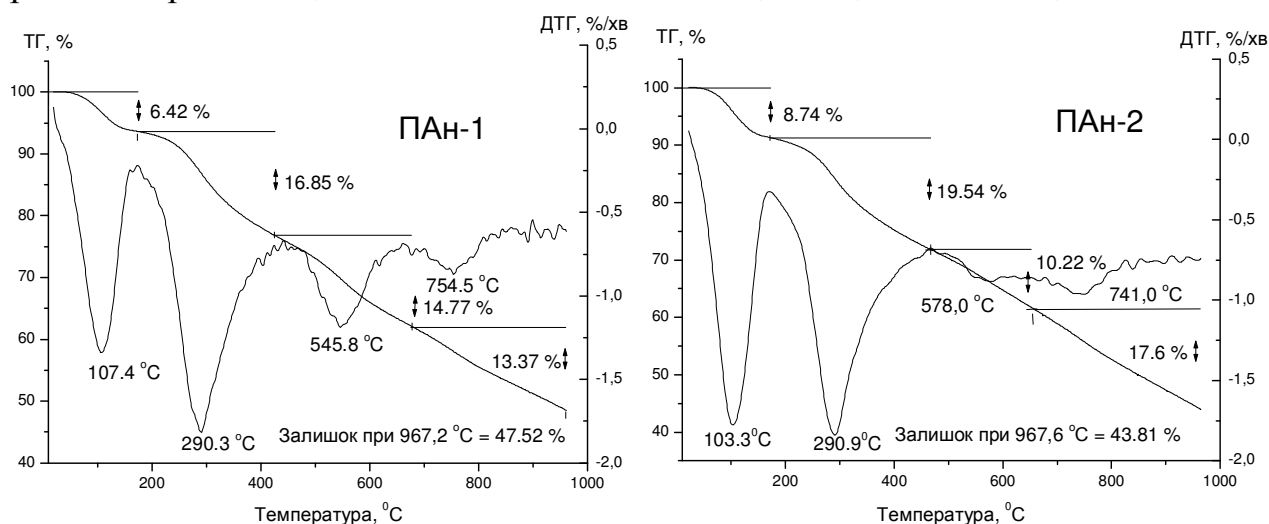


Рис. 1. Криві ТГ та ДТГ – термічного аналізу зразків ПАН-1 та ПАН-2

Як видно із ТГ-кривої, простежується пряма залежність між вмістом води та вмістом допуючої речовини, що засвідчує, що вода знаходиться в гідратній

оболонці допанта. Характер ділянки ТГ та ДТГ кривих в межах 450-850 °С також може засвідчувати відмінність у структурі зразків ПАН. Процесу, описаному мінімумом на ДТГ-кривій (ПАН-1) при  $T=545,8$  °С, відповідає втрата маси 14,77 % а мінімуму (ПАН-2), що знаходиться при  $T=578$  °С – втрата маси 10,22 %. В цілому різниця втрати маси зразками на ділянці температур 450-870 °С є незначною і становить 0,8 %. Підтвердженням деякої відмінності у структурі ПАН може слугувати також характер дифрактограм зображених на рис. 2.

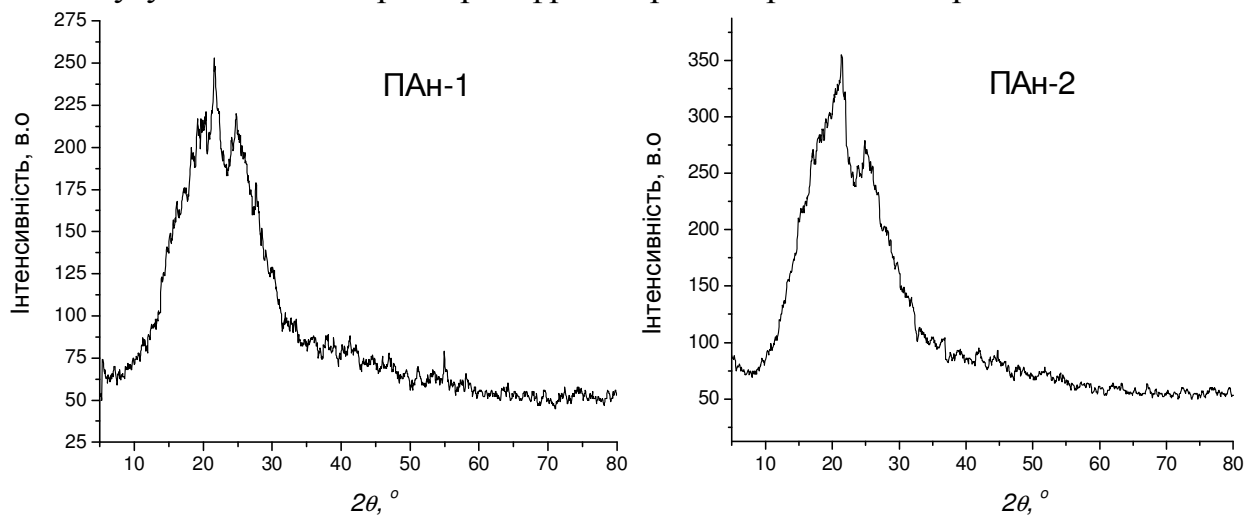


Рис. 2. Дифрактограми зразків поліаніліну

Як видно з рис. 2, для обох зразків характерна аморфно-кристалічна структура із характеристичними піками при  $2\theta \approx 21,7^\circ$  і  $24,8^\circ$  властива, в основному, емеральдиновій основі і в меншій мірі емеральдиновій солі ПАН, відповідно. Ці піки відповідають (020) і (200) кристалічним площинам, указуючи, що більшість макромолекул ПАН орієнтовані в цих двох площинах. За шириною піків видно, що ступінь орієнтації ланцюгів полімера в цих кристалічних площинах і інтенсивність (висота піків), що відповідає кількості кристалітів в цій площині для обох зразків є дещо відмінними.

Відмінність у структурі зразків ПАН підтверджена ІЧ-ФП спектроскопією, мас-спектрометрією, диференціальною скануючою калориметрією, зображеннями скануючої електронної мікроскопії та ін.

Зниження температури синтезу призводить до зменшення швидкості процесу окиснення Ан, що сприяє виникненню відмінностей в структурі полімерних ланцюгів, що може бути зумовлено як вищим ступенем легування, що впливає на термічні властивості поліаніліну, так і розмірами кристалітів і частинок дисперсій полімеру.

[1] Яцишин М., Ковальчук Є. Поліанілін: Хемічний синтез, механізм синтезу, структура і властивості, легування // Праці НТШ. 2008. Т. 21. С. 87-102.

[2] Яцишин М., Ковальчук Є., Думанчук Н. Хемічний синтез наноструктурованого поліаніліну та його застосування // Праці НТШ. 2008. Т. 21. С. 108-122.

## АНТИОКСИДАНТНІ ВЛАСТИВОСТІ ДИГІДРОКСИФЕНІЛЗАМІЩЕНИХ ТІАЗОЛІВ

*Гринько Л. Є.<sup>1</sup>, Малиш А. В.<sup>1</sup>, Безнос В. В.<sup>1</sup>, Бураков Н. І.<sup>2</sup>,  
Каніболоцька Л. В.<sup>1</sup>, Шендрик О. М.<sup>1</sup>*

<sup>1</sup> Донецький національний університет

<sup>2</sup> Інститут фізико-органічної хімії і вуглехімії ім.Л.М.Литвиненка НАН України  
*beznos\_v@yahoo.com*

Важливість пошуку нових речовин з антиоксидантними властивостями, на основі яких можуть бути створені препарати для лікування та попередження порушень, пов'язаних з інтенсифікацією окисних процесів в організмі, не викликає сумнівів.

Одними з відомих антиоксидантів прямої дії є поліфенольні сполуки. В свою чергу, тіазольні похідні нашли широке застосування в якості протизапальних і протипухлинних препаратів, а для амінотіазолів встановлені антиокиснювальна активність [1]. Об'єднання в одній молекулі поліфенольного і гетероциклічного фрагментів дозволяє отримати антиоксидантні сполуки з додатковими властивостями.

Відповідно до вищезазначеного, метою даної роботи стало дослідження антиоксидантних властивостей 4-(3',4'-дигідроксифеніл)тіазолів.

Антиоксидантну активність (АОА) визначали в процесі окиснення модельної сполуки – Твіну-80 за зниженням в присутності інгібітору вмісту продуктів окиснення, що утворюють забарвлений комплекс з тіобарбітуровою кислотою.

Відновлюючу здатність тіазолів досліджено за методом [2] в реакції відновлення ферріціаніду калію з наступним спектрофотометричним визначенням  $Fe^{2+}$  у складі забарвленого комплексу ( $\lambda=700\text{nm}$ ). Кількісно відновлюючу здатність оцінено за тангенсом кута нахилу залежності поглинання реакційної суміші від концентрації досліджуваної речовини.

В якості референсної сполуки вивчено антиоксидантну активність і відновлюючу здатність тролоксу – водорозчинного аналогу вітаміну Е. Також досліджено властивості власне пірокатехіну, що є структурним компонентом досліджуваних тіазолів.

Встановлено, що всі досліджені тіазоли проявляють антиоксидантні властивості (табл.). З'ясовано, що антиоксидантна активність заміщених тіазолів пов'язана з присутністю дигідроксифенільного фрагменту. При цьому АОА тіазолів наближується до АОА тролоксу и перевищує АОА пірокатехіну, що імовірно пов'язано з впливом гетероциклу на реакційну здатність фенольних груп. Відсутність кореляції між відновлюючою здатністю та антиоксидантною активністю свідчить про те, що антиоксидантні властивості пов'язані з високою реакційною здатністю по відношенню до пероксильних радикалів, що утворюються в ході окиснення модельної сполуки – Твіну-80.

Табл. Антиоксидантна активність та відновлююча здатність похідних тіазола і тролокса

№ з/п	субстрат	tg $\alpha \cdot 10^{-3}$	АОА, %
1	Пірокатехин	17.29±0.06	14±2
2	2-(3',4'-диметоксифеніл)-4-(3'',4''-дигідроксифеніл)тіазол	9.5±0.4	45±5
3	2-феніл-4-(3',4'-дигідроксифеніл)тіазол	4.9±0.2	63±6
4	2-(4'-гідроксифеніл)-4-(3'',4''-дигідроксифеніл)тіазол	5.9±0.3	79±7
5	2-метил-4-(3',4'-дигідроксифеніл)тіазол	15.3±0.1	81±8
6	2-(3'-ідоліл)-4-(3'',4''-дигідроксифеніл)тіазол	8±1	82±8
7	тролокс	6.6±0.1	79±8

Таким чином, введення до молекули тіазолу пірокатехінового фрагменту приводить до збільшення реакційної здатності гідроксигруп, що відповідають за антиоксидантні властивості сполук.

[1]. Strayo De. Antioxidant activity of an aminothiazole compound: possible mechanisms / S. De, S. Adhikari et al // Chem-Biol.Interact. – 2008. – No 173. – P.215-223.

[2]. Oyaizu M. Antioxidant activity of browning products of glucosamine fractionated by organic solvent and thin-layer chromatography / M. Oyaizu // Nippon Shokunin Kogyo Gakkaishi, 35, P.771-775



## ЗЕЛЕНИЙ СИНТЕЗ ЧАСТИНОК СРІБЛА, СТАБІЛІЗОВАНИХ Д-ГЛЮКОЗОЮ

*Давиденко Н. В., Гладш М.*

Львівський національний університет ім. І. Франка  
*nat\_vict@ukr.net*

За останні десятиліття прями́й, економічно гнучкий і «зелений» синтез металічних частинок привертає особливу увагу науковців і технологів. Використання дешевих і нетоксичних хімікатів; розчинників, нешкідливих для навколишнього середовища; і відновлюючих матеріалів є стрижневим проблемним питанням у галузі наноматеріалознавства і матеріалознавства загалом. При цьому дослідники скеровують свою увагу на «зелену» стратегію синтезу у промислових масштабах. Добре відомо, що реакційне середовище, відновлюючий агент і стабілізатор є трьома ключовими факторами для синтезу і стабілізації металічних частинок.

У даній роботі було використано підхід для швидкого синтезу і ефективної стабілізації частинок срібла, що цілком узгоджується з фундаментальними принципами «зеленої» хімії: Д-глюкоза – нетоксичний, відновник і стабілізатор в неагресивному середовищі  $\text{H}_2\text{O}$ . Подвійна функція Д-глюкози реалізується у лужному середовищі  $\text{NaOH}$ .

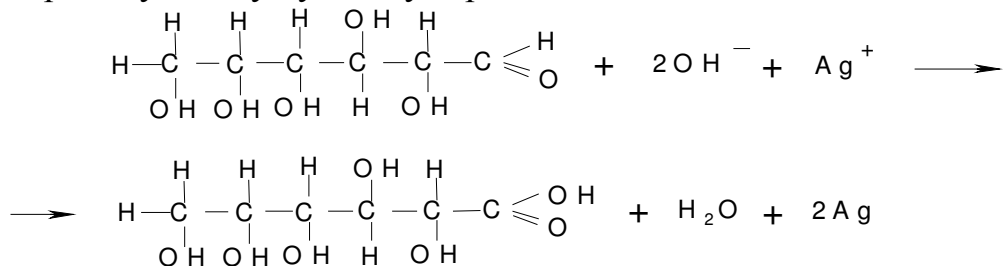


Схема 1. Рівняння реакції відновлення  $\text{Ag}$  частинок

Д-глюкозу можна легко відділити від частинок срібла при відносно високій температурі чи при використанні реакцій з фазовим переносом.

Були синтезовані частинки срібла за описаною вище методикою і одержані частинки аналізувались абсорбційною спектроскопією. На рис. 1. наведені абсорбційні спектри частинок срібла, стабілізованих у  $0.03\text{M}$  водному розчині Д-глюкози при різних концентраціях  $\text{AgNO}_3$ . З рисунка видно, що із зростанням концентрації  $\text{AgNO}_3$  від  $1.5 \cdot 10^{-4}\text{M}$  до  $6 \cdot 10^{-4}\text{M}$  оптична густина зростає (вставка рис. 1.). При подальшому збільшенні концентрації  $\text{AgNO}_3$  утворюються нестійкі частинки срібла, які випадають в осад, що підтверджується спектрально (крива 4 і 5). Пік поглинання зміщується від  $410\text{ nm}$  до  $405\text{ nm}$  зі збільшенням концентрації  $\text{AgNO}_3$  від  $1.5 \cdot 10^{-4}\text{M}$  до  $3 \cdot 10^{-4}\text{M}$ . Гіпсохромне зміщення зумовлене зменшенням розміру утворюваних частинок  $\text{Ag}$ . З подальшим ростом концентрації  $\text{AgNO}_3$  пік абсорбції зміщується в довгохвильову область, а потім зникає.

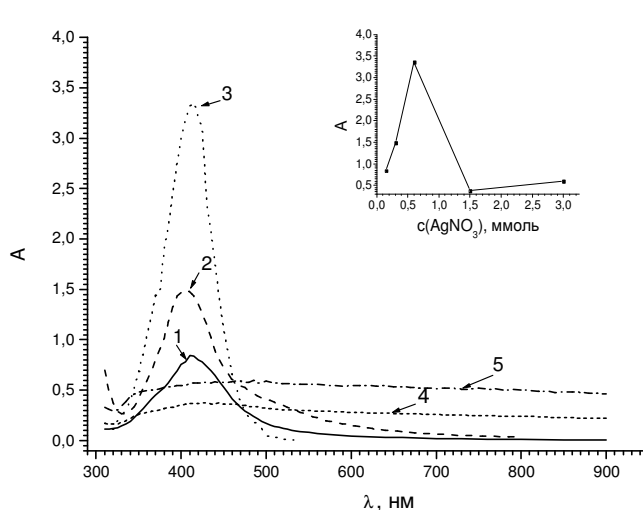


Рис. 1. Абсорбційні спектри Ag наночастинок, синтезованих у 0.03М водному розчині Д-глюкози при різних концентраціях  $\text{AgNO}_3$ :  
 1- $1.5 \cdot 10^{-4}$  моль/л, 2- $3 \cdot 10^{-4}$  моль/л,  
 3- $6 \cdot 10^{-4}$  моль/л, 4- $1.5 \cdot 10^{-3}$  моль/л,  
 5- $3 \cdot 10^{-3}$  моль/л. На вставці представ-  
 лена залежність оптичної густини від  
 концентрації  $\text{AgNO}_3$

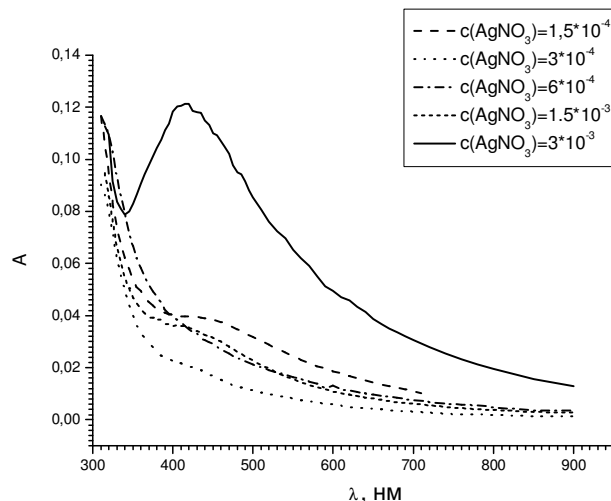


Рис. 2. Абсорбційні спектри Ag наночастинок, синтезованих у 0.03М водному розчині Д-глюкози при різних концентраціях  $\text{AgNO}_3$  у присутності  $3.75 \cdot 10^{-5}$ М полівінілпірролідону

З метою зменшення розміру частинок Ag в реакційну суміш додавали полівінілпірролідон (ПВП), що звичайно використовується як стабілізатор. На рис. 2. представлена еволюція спектрів поглинання синтезованих частинок срібла при введенні в систему ПВП [1]. Для концентрацій  $\text{AgNO}_3$  від  $1.5 \cdot 10^{-4}$  до  $1.5 \cdot 10^{-3}$  піки поглинання розчинів наночастинок Ag зміщені в короткохвильову область (лише за 300 нм), що є за межами чутливості використовуваного спектрофотометра. Візуалізується лише права вітка смуги поглинання. Виходячи з загальновідомої кореляції між позицією абсорбційної смуги і розмірами наночастинок визначених атомною силовою мікроскопією можна стверджувати, що в присутності ПВП одержуються наночастинки від 1 до 5 нм.

[1] Chia-Cheng Ya., Yung-Yun W., Chi-Chao W. Synthesis and characterization of PVP stabilized Ag/Pd nanoparticles and its potential as an activator for electroless copper deposition//J. Electrochem. Soc. 2005. Vol. 152. P. 96-100.

## ВИЛУЧЕННЯ ВАЖКИХ МЕТАЛІВ З ВОДНИХ РОЗЧИНІВ БУРИМИ І ЗЕЛЕНИМИ ВОДОРОСТЯМИ ЧОРНОГО МОРЯ

*Давідовіч І. С., Антонюк Н. Г.*

Національний університет «Києво-Могилянська академія»

*ant@ukma.kiev.ua*

Забрудненні поверхневих вод важкими металами є актуальною проблемою сьогодення. Підвищення рівня світової індустріалізації призводить до утворення великих об'ємів стічних вод, забрудненими даними поллютантами. Через їх токсичність і здатність до біоаккумуляції, важкі метали створюють потенційну небезпеку для навколишнього середовища і здоров'я людини вже при невисоких концентраціях. Існує багато методів видалення важких металів зі стічних вод, але при роботі з низькими концентраціями практично усі вони неефективні і високовартісні. Пошук альтернативної інноваційної технології для доочищення стоків зосереджується на використанні біосорбентів, а саме водоростей, грибків, дріжджів і бактерій.

Бурі і зелені водорості є поширеними в акваторії Чорного моря, що дозволяє розглядати їх як біосорбенти для вилучення важких металів зі стічних вод. Водорості мають ряд переваг над промисловими сорбентами та іонообмінними смолами: низька вартість, відтворюваність ресурсу, відсутність токсичності.

Клітинна стінка водоростей складається з волокон целюлози, занурених в матрицю з альгінатної кислоти і полісахаридів, які мають сульфо- і карбоксильні групи. Переважаючим механізмом вилучення важких металів є іонний обмін, свій внесок також робить сорбція.

Об'єктами дослідження були буре водорість *Cystoseira* с. і зелена водорість *Enteromorpha* l. басейну Чорного моря. Досліджено вилучення іонів Купруму і Плюмбуму за різних експериментальних умов. Встановлено, що максимальний рівень біосорбції досягається при рН 6, що підтверджує кислотний характер активних центрів.

Вилучення іонів Купруму і Плюмбуму водоростями відбувається за перші 10 хвилин. Процес кінетики біосорбції відповідає моделі псевдо-другого порядку, що підтверджує, що лімітуючою стадією є процес хемосорбції. Розрахована максимальна сорбційна ємність іонів Купруму і Плюмбуму для *Cystoseira* с.  $4,16 \cdot 10^{-3}$  мг/г і  $4,03 \cdot 10^{-3}$  мг/г, відповідно, для *Enteromorpha* l.  $3,97 \cdot 10^{-3}$  мг/г і  $4,01 \cdot 10^{-3}$  мг/г, відповідно.

Одержані ізотерми свідчать про складний характер біосорбції. Результати моделювання підтверджують, що процес біосорбції на водоростях відбувається відповідно до моделі Фрейндліха, що підтверджує наявність декількох типів активних центрів.

Для регенерації біосорбентів використовували розчини хлоридної і нітратної кислот, ЕДТА та хлориду кальцію. Доведено, що найкращим реагентом для регенерації є хлоридна кислота.

## ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ И АССОЦИАЦИЯ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ В АЦЕТОНИТРИЛЕ

*Ворошилова Ю. В., Дахова Е. А., Калугин О. Н.*

Харьковский национальный университет им. В.Н. Каразина  
*dakhovakatrin@gmail.com*

Ионные жидкости (ИЖ) – это новый класс низкотемпературных расплавов солей, для которых характерно жидкое состояние при комнатных температурах. Как правило, ИЖ состоят из большого органического катиона и неорганического аниона. ИЖ и их смеси с молекулярными жидкостями находят широкое применение в качестве каталитических сред, электролитов для батарей и суперконденсаторов, в производстве сенсоров, смазок и т.д. [1].

В настоящей работе представлены результаты кондуктометрического исследования растворов бромиды 1-бутил-3-метилимидазолия (BMIMBr), тетрафторобората 1-этил-3-метилимидазолия (EMIMBF<sub>4</sub>), тетрафторобората 1-бутил-3-метилимидазолия (BMIMBF<sub>4</sub>), трифторметилсульфата (трифлата) 1-гексил-3-метилимидазолия (HexMIMBF<sub>4</sub>), тетрафторобората 1-бутил-3-метилимидазолия (BMIMTF) и тетрафторобората 1-бутил-4-метилпиридиния (BMPBF<sub>4</sub>) в ацетонитриле при температурах 5–55 °С в концентрационном интервале  $1.5 \cdot 10^{-4} - 6.0 \cdot 10^{-3}$  моль/дм<sup>3</sup>.

По результатам математической обработки полученных экспериментальных кондуктометрических данных с помощью уравнения Ли-Уитона [2, 3] были определены значения молярной электрической проводимости, констант ионной ассоциации и параметров наибольшего сближения ионов для каждой ИЖ.

На основании анализа полученных данных установлено, что параметр наибольшего сближения для всех ИЖ в пределах погрешности равен сумме структурных радиусов катиона и аниона и практически не меняется с ростом температуры. Выявлено, что ИЖ в ацетонитриле характеризуются невысокими значениями констант ассоциации, слабо меняющимися с температурой, причем значение констант ассоциации практически не зависит от размера и природы катиона ИЖ, однако существенно зависят от природы и размера аниона.

[1] Endres F., El Abedin Sh.Z. Air and water stable ionic liquids in physical chemistry // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2006. – Vol 8 – P. 2101-2116.

[2] Lee W.H., Wheaton R.J. Conductance of symmetrical, unsymmetrical and mixed electrolytes. Part 1. – Relaxation terms // J. Chem. Soc. Faraday Trans. II. – 1978. – Vol. 74. – No. 4. – P. 743-766.

[3] Lee W.H., Wheaton R. J. Conductance of symmetrical, unsymmetrical and mixed electrolytes. Part 2. – Hydrodynamic terms and complete conductance equation // J. Chem. Soc. Faraday Trans. II. – 1978. – Vol. 74. – No. 8. – P. 1456-1482.

## СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА И МЕХАНИЗМЫ ОБРАЗОВАНИЯ КОМПЛЕКСОВ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДНЫХ 3-ГИДРОКСИХРОМОНА С ИОНАМИ Hg<sup>2+</sup>

*Дерека Б. А., Свечкарёв Д. А., Дорошенко А. О.*

Харьковский национальный университет имени В. Н. Каразина

*bodik@ukraastro.org*

Производные 3-гидроксихромона (ЗГХ) представляют собой обширный класс флавоноидных соединений, демонстрирующих редкую комбинацию биологических и физико-химических свойств. Обладая широким спектром фармакологического действия, представители данного ряда значительно распространены в природе, как в растительном, так и животном мире, в которых они выполняют роль УФ-протекторов, антиоксидантов и составляют питательный резерв живых организмов [1]. Уникальность спектрально-флуоресцентных свойств этих соединений обусловлена процессом внутримолекулярного фотопереноса протона в возбуждённом состоянии (ESIPT) [2], который приводит к появлению в их спектрах флуоресценции двух полос испускания – нормальной формы и фототаутомера. Это обстоятельство определило возникновение и интенсивное развитие нового направления анализа объектов – радиометрического флуоресцентного мониторинга [3]. Аналитическим сигналом в данном подходе является соотношение интенсивностей флуоресценции двух излучающих форм, которое не зависит от концентрации люминофора в анализируемом образце (безэталонный метод), что является определяющим при исследовании сложных, в частности, экологических и биологических объектов.

В последнее время большой интерес у исследователей вызывает создание чувствительных ионселективных флуороионофоров, спектральные свойства которых зависят от концентрации ионов различных металлов в их ближайшем микроокружении.

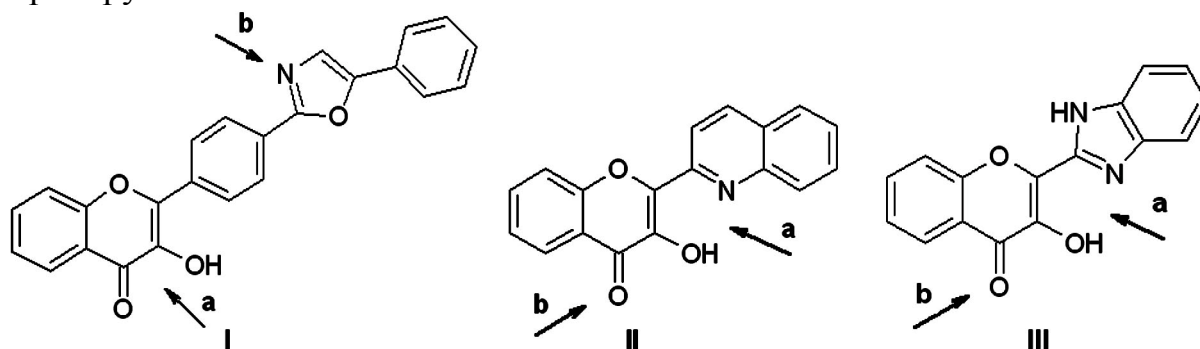


Рис. 1. Центры комплексообразования в исследуемых соединениях

Перспективными в этом отношении являются производные 3-гидроксихромонового ряда, которые способны образовывать комплексы двух типов: хелатные, в которых ион металла координируется с гидроксильной и карбонильной группами флавоноида (тип **Ia** – рис. 1), и «внешние», в которых

связывание иона металла происходит за счёт слабого донорно-акцепторного взаимодействия с атомом кислорода карбонильной группы (тип **IIb**, **IIIb**) [4].

Особого внимания заслуживают гетероциклические производные ЗГХ. Характерной особенностью этих соединений является наличие дополнительных хелатных полостей и центров координации, способных к связыванию ионов металлов (стрелки на рис. 1 показывают возможные центры комплексообразования). Следует отметить, что при наличии гетероароматического заместителя в положении 2 хромонового бицикла возникает возможность реализации альтернативных путей ESIPT в таких молекулах [5].

В данном сообщении рассмотрено влияние концентрации ионов  $\text{Hg}^{2+}$  на спектральные свойства трёх гетероциклических производных 3-гидроксихронона, содержащих в положении 2 фрагменты 2,4-дифенилоксазола – **I**, хинолина – **II**, бензимидазола – **III** (рис. 1), а также возможные механизмы образования комплексов с их участием.

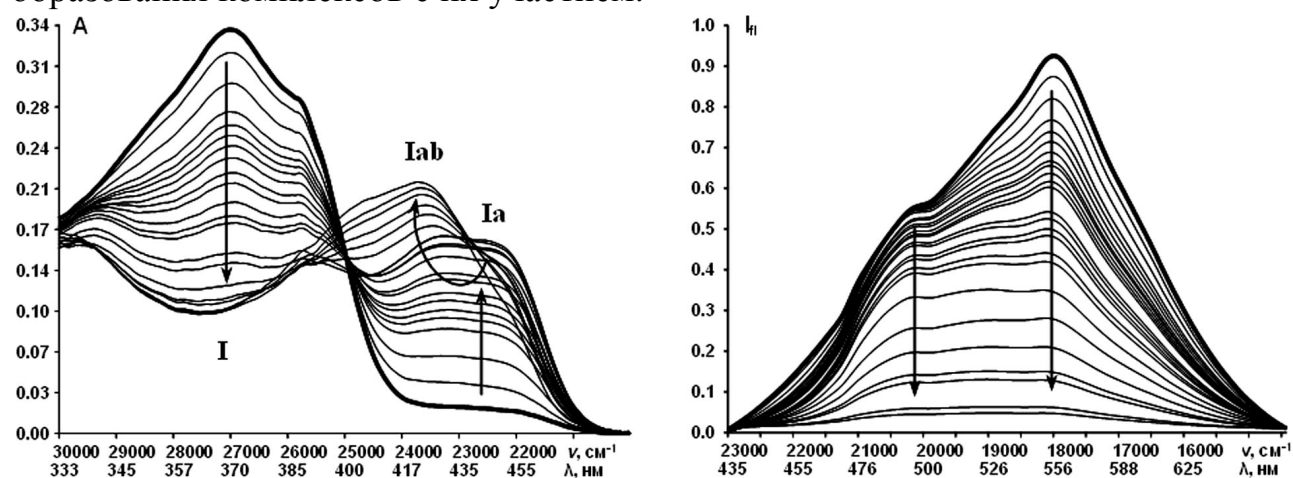


Рис. 2. Изменения в спектрах поглощения и флуоресценции **I** в метаноле при разных концентрациях  $\text{Hg}^{2+}$

Добавление в раствор солей тяжелых металлов обуславливает более длинноволновое поглощение исследуемых комплексов и тушение флуоресценции по сравнению с несвязанными красителями. При появлении в растворе ионов  $\text{Hg}^{2+}$  образуется комплекс **Ia** стехиометрии 1:1 (рис. 2,  $\lambda_{\text{max}} = 445$  нм), который при дальнейшем увеличении концентрации металла переходит в комплекс **Iab** ( $\lambda_{\text{max}} = 425$  нм) с соотношением металл – лиганд 2:1. Аналогичное поведение наблюдается для соединения **II**, тогда как вещество **III** не проявляет признаков присоединения второго иона металла.

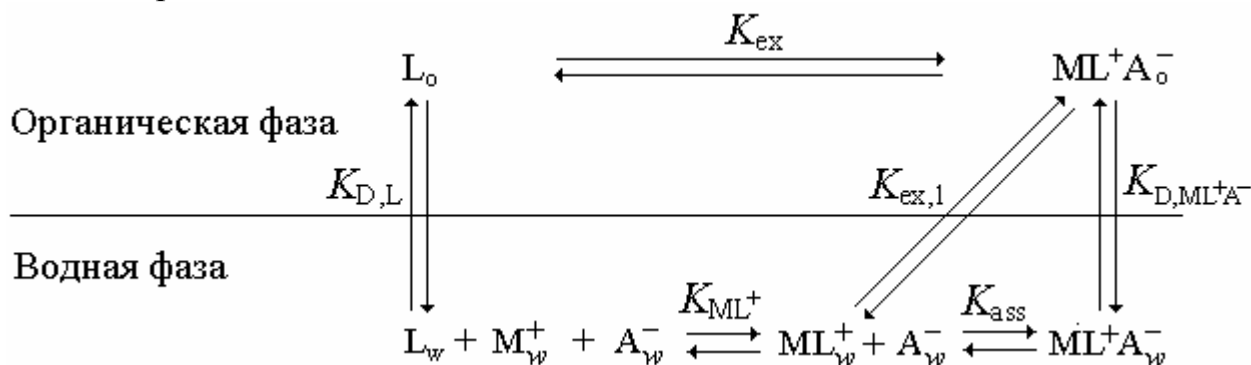
- [1] Van Acker S. A. B. E., Van den Berg D.-J., Tromp M. N. J. L. et al., Free Rad. Biol. Med, 1996, 20, 331-342.
- [2] Sengupta P. K., Kasha M., Chem. Phys. Lett., 1979, 68, 382-385.
- [3] Пивоваренко В. Г., Ukr. Boorg. Acta., 2002, 1, №1, 40-49.
- [4] Roshal A. D., Grigorovich A. V., Doroshenko A. O., Pivovarenko V. G., Demchenko A. P., J. Phys. Chem. A, 1998, 102, 5907-5914.
- [5] Svechkarev D. A., Baumer V. N., Syzova Z. A., Doroshenko A. O., J. Mol. Struct., 2008, 882, 63-69.

## ВЛИЯНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ФАКТОРОВ НА ЖИДКОСТНУЮ ЭКСТРАКЦИЮ КАТИОНОВ МЕТАЛЛОВ КРАУН-ЭФИРАМИ

*Донец С. С., Бондарев Н. В.*

Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина  
*donets1988@rambler.ru*

Процесс экстракции в системе рассматривается как процесс образования ионных пар:



Выражения для константы экстракции  $K_{ex}$  равновесного процесса



имеют вид

$$K_{ex} = \frac{[LM^+A^-]_o}{[M^+]_w [A^-]_w [L]_o} = K_{D,L}^{-1} \cdot K_{LM^+}^{(w)} \cdot K_{ass,LM^+A^-}^{(w)} \cdot K_{D,LM^+A^-}; K_{ex} = K_{D,L}^{-1} \cdot K_{LM^+}^{(w)} \cdot K_{ex,1} \quad (1)$$

где  $K_{D,L}$  – константа распределения краун-эфира (L) между водной (w) и органической (o) фазами;  $K_{LM^+}^{(w)}$  – константа устойчивости комплекса краун-эфира с катионом в водной фазе;  $K_{ass,LM^+A^-}^{(w)}$  – константа образования ионной пары  $LM^+A^-$  в водном растворе;  $K_{D,LM^+A^-}$  – константа распределения ионной пары  $LM^+A^-$  между несмешивающимися фазами;  $K_{ex,1}$  – константа образования ионной пары  $LM^+A^-$  в органической фазе.

Уравнения справедливы для количественного описания экстракционных процессов, когда между водной и органической фазой распределяются краун-эфир (лиганд, L) и ионная пара ( $LM^+A^-$ ), содержащая комплексный катион ( $LM^+$ ). Катионы  $M^+$  и анионы  $A^-$  в органическую фазу не переходят.

Из условий материального баланса по катиону и лиганду вытекает:

$$[M^+]_w = \frac{C_{M^+}^o - [LM^+A^-]_o \left(1 + 1/K_{D,LM^+A^-}\right)}{1 + \left(K_{LM^+}^{(w)} / K_{D,L}\right) [L]_o}, \quad [L]_o = \frac{[M^+]_w - C_{M^+}^o + C_L^o}{1 + 1/K_{D,L}}, \quad (2)$$

где  $C_{M^+}^o$  и  $C_L^o$  – начальные концентрации соли и краун-эфира;  $[ ]$  – равновесные концентрации частиц.

В случае невысокой экстрагируемости солей металлов краун-эфирами в органическую фазу равновесную концентрация ионных пар в органической фазе  $[LM^+A^-]_o$  оценивали по уравнению (3)[1]:

$$[LM^+A^-]_o \cong \frac{K_{ex} (C_{M^+}^o)^2 C_L^o}{1+1/K_{D,L}}. \quad (3)$$

Коэффициент распределения катиона металла между водной и органической фазами равен

$$D_{M^+} = \frac{[LM^+A^-]_o}{[M^+]_w + [LM^+]_w + [LM^+A^-]_w} = \left( \frac{1+K_{D,L}^{-1}}{K_{ex} \cdot C_{M^+}^o \cdot C_L^o} - 1 \right)^{-1}. \quad (4)$$

Степень извлечения катионов краун-эфирами из водного раствора рассчитывали по соотношению  $E = \frac{[LM^+A^-]_o}{C_{M^+,w}^o} \cdot 100\% = \frac{D_{M^+}}{D_{M^+} + 1} \cdot 100\%$ .

Показано влияние малых добавок органического растворителя на эффективность экстракции катионов металлов краун-эфирами.

Рассмотрены теоретические аспекты подавления экстракции одного катиона другим при их совместном извлечении краун-эфирами из водных растворов. С увеличением концентрации катиона  $M_1^+$  в водной фазе увеличивается равновесная концентрация ионных пар  $[LM_1^+A^-]_o$  в органической фазе и следует ожидать уменьшения коэффициента распределения катиона  $M^+$  между водной и органической фазами (подавление экстракции  $M^+$  катионом  $M_1^+$  при их совместном извлечении краун-эфирами), что подтверждено экспериментальными исследованиями экстракции натрия-22 15-краун-5 эфиром в дихлорэтано и цезия-137 эфиром 18-краун-6 в дихлорэтано в присутствии солей щелочных металлов [2].

Рассмотрены результаты работ [3] по исследованию возможности применения гидрофильной ионной жидкости – тетрафторбората N-бутил-4-метилпиридиния – для экстракции ионов металлов с дициклогексил-18-краун-6 при использовании в качестве высаливателя сульфата магния, обеспечивающего образование двух несмешивающихся фаз в системе ионная жидкость–вода.

[1] Iwachido T., Sadakane A., Tōei K. // Bull. Chem. Soc. Jpn. – 1978. –Vol. 51, № 2. – P. 629-630.

[2] Абрамов А.А. // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. – 2000. –Т.41, №1. – С. 3-15.

[3] Джигайло Д.И., Смирнова С.В., Торочешникова И.И., Вендило А.Г., Попов К.И., Плетнев И.В. // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. – 2009. –Т.50, №3. – С. 164-169.



## ПРОСТОЙ ОРБИТАЛЬНЫЙ БАЗИС ДЛЯ РАСЧЕТА ПОЛЯРИЗУЕМОСТЕЙ В РАМКАХ ТЕОРИИ СВЯЗАННЫХ КЛАСТЕРОВ

Захаров А. Б.

Харьковский национальный университет имени В. Н. Каразина

*anton\_orange\_man@mail.ru*

Большое влияние на точность расчета оптических свойств молекул оказывает учет электронных корреляций (ЭК). По нашим представлениям, наиболее перспективным методом учета ЭК является метод связанных кластеров с учетом однократных и двукратных возбуждений (Coupled Clusters Singles and Doubles, CCSD). Расчеты CCSD являются весьма трудоемкими в вычислительном плане, поэтому нами был предложен и разработан простой орбитальный базис, который реализует идею "локальной ЭК". Базис описывает  $\pi$ -электронную систему как набор ковалентно несвязанных между собой молекул этилена (Covalent Unbonded Ethylens, CUE). Использование базиса CUE позволяет значительно упростить расчеты в рамках теории связанных кластеров.

Преимуществами CUE являются:

- 1) не проводится предварительный хартри-фоковский расчет исследуемой системы;
- 2) не проводится процедура локализации молекулярных орбиталей;
- 3) значительно упрощается процесс преобразование двухэлектронных интегралов.

Стоит отметить, что молекулярные орбитали CUE, для простых систем, не слишком отличаются от локализованных орбиталей, полученных в результате применения процедуры локализации хартри-фоковских МО.

Нами произведен ряд тестов на адекватность и точность расчетов в предложенном базисе. В первую очередь нас интересовало насколько сильно использование CUE искажает величину энергии корреляции по сравнению со стандартным методом CCSD. Ниже приведена таблица сравнения удельных энергий корреляции для транс-полиенов, рассчитанные в рамках метода CCSD и cue-CCSD.

Табл. 1. Удельные энергии корреляции транс-полиенов ( $E_{corr} / N$ , эВ)

N	4	6	8	10	12	14
cue-CCSD	0.1761	0.1790	0.1807	0.1817	0.1824	0.1829
CCSD	0.1763	0.1794	0.1811	0.1821	0.1828	0.1833

С использованием метода cue-CCSD стало возможным значительно сократить вычислительные затраты, не идя на компромисс связанный с потерей точности расчета. Тестовые расчеты  $\pi$ -поляризуемостей и  $\pi$ -гиперполяризуемостей продемонстрировали перспективность использования CUE-базиса.

## СОСТОЯНИЕ ПРИПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ И КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ СИСТЕМ Pt(Pd)/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> В РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ СО

Лесняк В. В., Яцимирский В. К., Киндер Т. Д., Болдырева О. Ю.

Київський національний університет імені Тараса Шевченка

*lisnyak@univ.kiev.ua*

Каталитическое окисление СО представляет значительный интерес, в частности, при разработке технологий нейтрализации токсичных веществ в составе газовых смесей. Окисление СО подробно изучено на Pt(Pd), нанесенных на Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub> – носители, инертные в этой реакции. Окисление СО на катализаторах Pd(Pt)/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> изучалось ранее, однако, природа процессов, протекающих на их поверхности, до сих пор остается невыясненной. Причины реализации высокой активности Pt(Pd)-ванадий оксидных катализаторов, сформированных при восстановлении в водороде, полностью не раскрыты, а состояние их приповерхностного слоя не исследовано. В данной работе представлены результаты изучения активности и кинетики реакции окисления СО на катализаторах Pd(Pt)/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (с малой удельной поверхностью) в газовых смесях с избытком кислорода. Установлено, что активность Pt(Pd)/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> превышает активность катализаторов Pt(Pd)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, содержащих такое же количество нанесенных Pt(Pd):  $T_{100\%}$  на 75–80 К ниже, чем для Pt(Pd)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, а область низкой активности катализаторов значительно шире ( $X(\text{CO})=5\text{--}30\%$ ): от 20–25 К для Pt(Pd)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> до от 90–95 К для Pt(Pd)/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Для всех Pt(Pd)-катализаторов в зависимостях  $X(\text{CO})-f(T)$  наблюдается характерный скачкообразный переход из низкоактивного состояния катализатора в высокоактивное и гистерезис «против часовой стрелки». Согласно кинетическим данным, нами показано, что в области низкой активности катализаторов порядок реакции по СО ( $n_{\text{CO}} = 0$ ), по кислороду ( $n_{\text{O}_2} = 1$ ):  $r_l = k_l C_{\text{O}_2}$  (1). В области высокой активности катализатора  $n_{\text{CO}} = 1$ ,  $n_{\text{O}_2} = 0$ :  $r_h = k_h C_{\text{CO}}$  (2). В промежуточной области температур зависимости  $r-f(C(\text{CO}))$  и  $r-f(C(\text{O}_2))$  описывается кривой с гистерезисом по и против часовой стрелки, соответственно, т.е. реализуется множественность стационарных состояний (мсс). Явление мсс. может быть объяснено на основе кинетического моделирования двухмаршрутной схемы, включающей в себя комбинацию механизмов Ленгмюра-Хиншельвуда и Или-Ридила. Высокоактивное состояние вероятно связано с протеканием реакции окисления СО параллельно по ударному гетерогенному и гетерогенно-гомогенному механизму. Для определения фазового состава катализаторов, изучения состава и строения приповерхностного слоя, зарядового состояния металлов в приповерхностном слое и морфологии нано- и микрочастиц Pt(Pd) в поверхностном и приповерхностном слое использовался комплекс физических методов анализа. Показано, что при формировании катализаторов Pt(Pd)/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> при восстановлении в H<sub>2</sub> по данным РФА формируются фазы: VO<sub>2</sub>, V<sub>6</sub>O<sub>13</sub> и металлические Pt или Pd. Содержание фаз VO<sub>2</sub> : V<sub>6</sub>O<sub>13</sub> (данные РФА) по

отношению к  $V_2O_5$  не превышает 20%. Согласно данным РФЭС и Фурье ИКС: в составе катализаторов, присутствуют  $\alpha$ - и  $\beta$ -фазы ряда  $H_xV_2O_5$  ( $0,21 < x \leq 1,0$ ). Pt и Pd в приповерхностном слое катализатора находится в зарядовом состоянии, близком к металлическому (данные РФЭС). Размеры частиц металлов Pt(Pd) в составе катализаторов находится в интервале от 3 до 300 нм. Агрегаты частиц 22–140 нм (данные СЭМ), включают меньшие частицы, размерами 3–9 нм (данные ТЭМ). Соотношение V:O в приповерхностном слое (данные РФЭС) принимает значения  $\leq 2,5$ . По данным локального РСМА приповерхностный слой катализаторов образуют различные оксиды ванадия, степень восстановления которых определяется близостью к поверхностным частицам платинового металла. Для образцов, исследованных после проведения реакции окисления CO, показано, что фазовый состав (данные РФА) существенно не изменяется. По данным РФЭС и Фурье ИКС,  $H_xV_2O_5$  в составе поверхностного слоя катализаторов при  $T > 375$  К постепенно окисляется в условиях прохождения каталитического окисления CO, превращаясь в фазу  $V_2O_5$ , а фазы  $VO_2$  и  $V_6O_{13}$  стабильны до 775 К. Данные, полученные методом РФЭС, показывают, что значения  $E_{св}$  Pt  $4f_{7/2}$  и Pd  $3d_{5/2}$  для катализаторов, изученных после реакции, несколько увеличиваются, что свидетельствует о частичном окислении металлов (Pt/Pd). При взаимодействии с платиновыми металлами CO проявляет свойства типичного  $\pi$ -акцептора, поэтому ослабление донорных свойств  $d$ -металла должно вести к ослаблению прочности связи металл-CO. Согласно данным РФЭС на Pt(Pd), нанесенных на  $VO_x$ , после катализа возникает  $\delta^+$ , что ведет к ослаблению их донорных свойств. Соответственно, связь CO с  $d$ -металлом ослабляется, и это благоприятно для катализа, т.к. ведет к снижению тормозящего действия CO в низкоактивном состоянии и способствует смещению перехода из низкоактивного состояния в высокоактивное в область более низких температур, что наблюдается для катализаторов Pt(Pd)/ $V_2O_5$  по сравнению с Pt(Pd)/ $Al_2O_3$ . Отметим также, что в низкоактивном состоянии наличие прочно связанного в адсорбированном слое CO может давать отрицательные порядки по CO, в нашем же случае  $n_{CO} = 0$ , что указывает на наличие свободных участков в поверхностном слое, способных хемосорбировать кислород из газовой фазы. Данные участки в первую очередь должны возникать на границе раздела фаз  $d$ -металл-носитель. Частичное восстановление  $V_2O_5$  ведет к ее способности эффективно взаимодействовать с молекулярным кислородом с образованием активных ион-радикалов кислорода, способных реагировать с CO быстро и при достаточно низких температурах. С увеличением температуры, когда адсорбированный CO становится достаточно подвижным, после предварительной активации на платиновом металле CO за счет спилловера может мигрировать на носитель с образованием дополнительных порций  $CO_2$  при взаимодействии с хемосорбированным на носителе кислородом.

## ВПЛИВ РОЗЧИННИКА НА ШВИДКІСТЬ КАТАЛІТИЧНОГО РОЗКЛАДУ АЛФАТИЧНИХ ПЕРОКСИКИСЛОТ

*Клодзинська О. В., Загорська В. В., Дутка В. С.*

Львівський національний університет імені Івана Франка  
*vika-foxy@bigmir.net*

Пероксикислоти (ПК) широко використовуються як окиснюючі агенти в багатьох реакціях. Одним з недоліків, які обмежують широке застосування ПК є їх низька стабільність, причому розклад пероксикислот часто проходить за декількома механізмами одночасно. В середовищах, які містять воду, ПК здатні вступати в реакцію гідролізу, утворюючи відповідну кислоту та пероксид водню. При нагріванні молекули ПК розкладаються за радикальним механізмом, причому реакція первинного гомолізу супроводжується ланцюговим індукованим розкладом. Інтенсивний розклад ПК викликають йони металів змінного ступеня окиснення. В даному повідомленні наведені результати вивчення впливу йонів металів  $Mn^{+2}$ ,  $Co^{+2}$ ,  $Ce^{+2}$ ,  $Cr^{+3}$ ,  $Fe^{+3}$ ,  $Ni^{+2}$  та  $Cu^{+2}$  на швидкість реакції розкладу ПК в різних середовищах. Найвищою каталітичною активністю в реакції розкладу ПК володіють йони  $Mn^{+2}$ , тоді як активність йонів  $Cu^{+2}$  – найнижча. На швидкість каталітичного розкладу ПК крім йону металу значний вплив чинить розчинник, в якому проводять процес. З найвищою швидкістю реакція протікає в толуені, тоді як в ацетоні швидкість процесу ~ 50 разів менша. Енергії активації процесу каталітичного розкладу ПК знаходяться в межах 80,5 – 146,8 кДж/моль.

На основі отриманих даних, запропоновано механізм каталітичного розкладу ПК, який включає швидке формування на першій стадії проміжної сполуки ПК-каталізатор, яка на другій стадії процесу руйнується, утворюючи продукт. Запропоновано кінетичне рівняння, яке описує реакцію каталітичного розкладу. В ході реакції каталітичного розкладу йон металу-каталізатора почергово змінює свій ступінь окиснення. Спектрофотометричним методом доказано одночасну присутність йонів металів з різним ступенем окиснення в реакційних сумішах.

Введення в реакційні середовища речовин, які здатні утворювати міцні комплекси з йонами металу-каталізатора гальмує реакцію каталітичного розкладу. Комплекс стабілізатора з йонами металу-каталізатора практично не окиснюється молекулами ПК. На основі експериментальних результатів запропонований механізм стабілізації розчинів ПК.

## НЕКОТОРЫЕ АСПЕКТЫ ИНГИБИРОВАНИЯ ОКИСЛЕНИЯ БИОДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА

*Клыпа К. И., Книга О. П., Хижан Е. И., Тихонова Г. А.*

Донецкий национальный университет  
*klypakristina@rambler.ru*

Разработка новых источников энергии представляет собой весьма активно развивающуюся и сложную область современных научных исследований. Альтернативой нефтяному дизельному топливу является биотопливо (БДТ), которое получают путем переэтерификации триглицеридов растительных масел с метиловым спиртом. При сравнительном анализе биодизельного топлива с дизельным топливом было установлено значительное снижение выбросов монооксида углерода, углеводородов и углекислого газа. К недостаткам биотоплива относятся небольшие сроки хранения из-за процессов окисления и полимеризации, связанных с высокой степенью его ненасыщенности. Для поиска технологий, улучшающих характеристики топлива, необходимо знать особенности его окисления и учитывать факторы, способствующие торможению нежелательных процессов.

В данной работе изучены кинетические закономерности инициированного азодиизобутиронитрилом и автоокисления БДТ, влияния металлов переменной валентности и антиоксидантов на процесс. Скорость поглощения кислорода измеряли газовольнометрическим методом, концентрацию пероксидов определяли йодометрически. Эффективность ингибирующего действия добавок определяли по увеличению периода индукции окисления в сравнении с контрольным опытом ( $\tau/\tau_0$ ).

Определено, что скорость процесса линейно зависит от концентрации инициатора, а зависимость от концентрации субстрата имеет вид кривой с насыщением. Отмечена высокая окисляемость биодизельного топлива и значительный вклад вырожденного разветвления цепи (автоокисления) (рис.1).

Установлено прооксидантное действие ионов поливалентных металлов на автоокисление биодизельного топлива. Это может быть связано с искажением результатов при йодометрии. Поэтому для учета влияния ионов металлов, растворившихся в субстрате, была проведена серия аналогичных опытов с устойчивым к окислению вазелиновым маслом. Получили, что резкое возрастание пероксидных чисел в присутствии металлов связано именно с их участием в окислении БДТ как ненасыщенного субстрата в отличие от вазелинового масла.

Для целенаправленного поиска эффективных ингибиторов (АО) окисления БДТ изучили влияние на процесс известных антиоксидантов разной природы, в том числе, жиро- и водорастворимого комплексонов (табл.1). Эффективность ЭДТУ как АО свидетельствует о влиянии ионов поливалентных металлов на процесс окисления БДТ. Определено, что среди антирадикальных АО более активно тормозят реакцию окисления

молекулярним кислородом іонол і гідрохинон. Отмечена перспективність підбору синергических смесей інгібіторів для стабілізації топива.

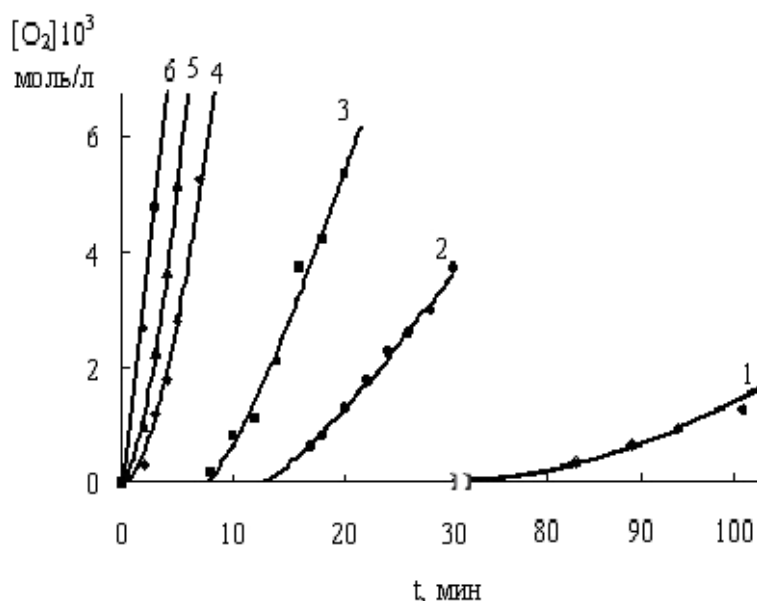


Рис.1. - Кинетические кривые поглощения кислорода при окислении БДТ в растворе хлорбензола (1:1),  $T=343\text{K}$ ;  $[\text{АИБН}] \cdot 10^3$ , моль/л: 1 – без инициатора; 2 – 20,0; 3 – 12,0; 4 – 8,0; 5 – 4,0; 6 – 1,6

Табл.1. Периоды индукции автоокисления биодизельного топива в присутствии различных добавок.  $T = 293\text{K}$ ,  $[\text{АО}] = 5 \cdot 10^{-4}$  моль/л

Антиоксидант / комплексон	$\tau$ , сутки	$\tau / \tau_0$
Без добавок	127	1,00
Додецилсульфат натрия (ДДС)	132	1,04
1,2-Диоксибензол + н.-бутанол	137	1,08
Этилендиаминтетраацетат натрия (ЭДТА)	139	1,09
1,2-Диоксибензол	143	1,13
н-Бутанол	148	1,17
4-(бензотиозол-2-ил-гидрозонометил-1)-2,6-диметилфенол (арилгидразон) + н-бутанол	148	1,17
Этилендиаминтетрауксусная кислота (ЭДТУ)	153	1,20
2,4-Дитрет.-бутил-4-метилфенол (ионол)	180	1,46
1,4-Диоксибензол (гідрохинон)	198	1,56
2,4-Дитрет.-бутил-4-метилфенол (ионол) + ДДС	198	1,56
2,4-Дитрет.-бутил-4-метилфенол (ионол) + ЭДТУ	229	1,80
1,4-Диоксибензол (гідрохинон) + н-бутанол	254	2,00

Таким образом замедлить процесс окисления можно, вызывая интенсивный обрыв цепей по реакциям с пероксильными и алкильными радикалами или вводя в систему соединения, разрушающие гидропероксид без образования свободных радикалов.

## ВЛИЯНИЕ N-ГИДРОКСИФТАЛИМИДА И ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ НА ПОЛИМЕРИЗАЦИЮ АКРИЛОВЫХ МОНОМЕРОВ

*Опейда И. А., Куц О. В., Компанец М. А.*

Институт физико-органической химии и углехимии НАНУ  
*elensav@mail.ru*

Известно, что стабильные нитроксильные радикалы могут успешно выступать в качестве ингибиторов радикальных процессов. Сейчас они находят применение как регуляторы роста цепи в «живой» радикальной полимеризации. Менее стабильные ацилнитроксильные радикалы, как фталимид-N-оксильный радикал, генерируемый из N-гидроксифталимида (NHPI), могут присоединяться к двойной связи мономера, инициируя радикальную полимеризацию.

Исследована реакция полимеризации метилметакрилата (ММА), инициируемая NHPI (Рис.). Образование комплексов подтверждено ЯМР спектроскопией. Предполагается, что инициирование полимеризации осуществляется через комплекс с водородной связью между NHPI и молекулой мономера.

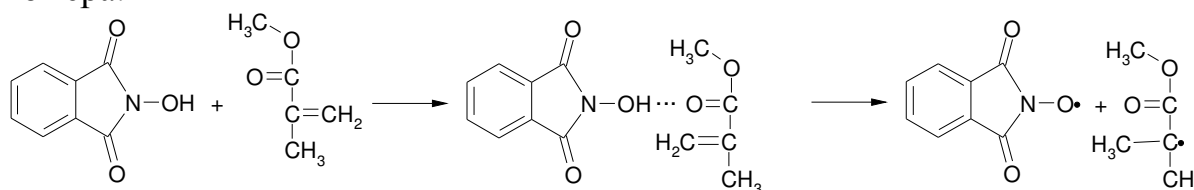


Рис. Механизм образования свободных радикалов при взаимодействии NHPI с MMA.

Показано, что NHPI выполняет двойную функцию в реакциях полимеризации: инициирует образование новых цепей, а также контролирует стереоконфигурацию образующихся полимеров за счет комплексообразования с растущими макрорадикалами.

Изучение структуры полимера показывает повышение стереорегулярности полимера при понижении температуры полимеризации.

Исследовано влияние заместителей в ароматическом кольце NHPI на стереорегулярность полиметилметакрилата.

Таблица. Влияние инициирования NHPI на микротаكتичность полиметилметакрилата.

Инициатор	Соинициатор	Температура, °С	Время, ч	Микротаكتичность		
				mm	mr	rr
-	AIBN	65	6	5	35	60
NHPI	AIBN	65	6	4	36	60
NHPI	-	65	6	4	34	62
NHPI	-	16	121	3	30	67
NHPI	-	- 6	240	1	25	74

## СЕНСОРНІ ВЛАСТИВОСТІ АРГЕНТОВАНОГО ПОЛІАНІЛІНУ

*Корень Я. М., Перевізник О. Б., Сайко О. І.*

Львівський національний університет імені Івана Франка

*koryar@ukr.net*

Нами отримано наночастинки срібла (Нчс) шляхом відновлення водного розчину  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$   $\beta$ -D-глюкозою, за присутності полівінілпіролідону, в лужному середовищі. Їх наявність підтверджує смуга поглинання з максимумом при 425 нм [1]. При збільшенні вмісту  $\beta$ -D-глюкози максимум поглинання незначно зміщується в червону ділянку (див рис.1.), що можна пояснити агрегуванням наночастинок срібла внаслідок інтенсивного відновлення металу.

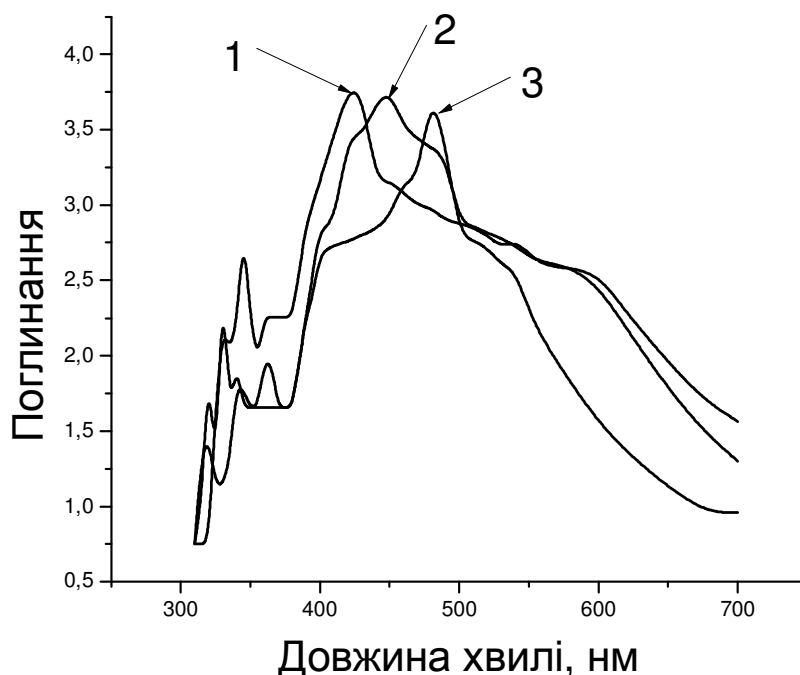


Рис.1. Спектр водного розчину Нчс стабілізованих полівінілпіролідоном при різному мольному співвідношенні  $\text{Ag}^+$  і  $\beta$ -D-глюкози:

1-  $\nu(\text{Ag}^+):\nu(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6)=1:4$ ; 2-  $\nu(\text{Ag}^+):\nu(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6)=1:8$ ; 3-  $\nu(\text{Ag}^+):\nu(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6)=1:12$ .

Максимум поглинання від 300 до 380 нм відповідає  $\beta$ -D-глюкозі. Розчини Нчс стабільні на протязі 1-1,5 місяців.

Для виготовлення сенсора на основі аргентованого поліаніліну (ПАН) платиновий електрод, з попередньо нанесеною електрохімічним шляхом плівкою ПАН, поміщали в трьохелектродну чарунку заповнену розчином Нчс і одноразово накладали розгортку потенціалу від 0 до 0,3 В, із швидкістю розгортки потенціалу – 20 мВ/с, викликаючи електрофоретичний рух Нчс. Як допоміжний електрод використовували платину, електродом порівняння слугував н.х.е. Під дією зовнішнього електричного поля Нчс дифундують в товщу плівки ПАН.

Спочатку було вивчено ЦВА-криві немодифікованого і модифікованого електродів при концентрації  $\text{H}_2\text{O}_2$  10 мМ у фосфатному буфері з рН=6,86. Встановлено, що при потенціалі -0,295 В обидва дають відклик, який



виражений максимумом струму, причому електрод покритий ПАН модифікованим Нчс дає більш виражений максимум ніж електрод покритий не модифікованим ПАН (див рис.2.).

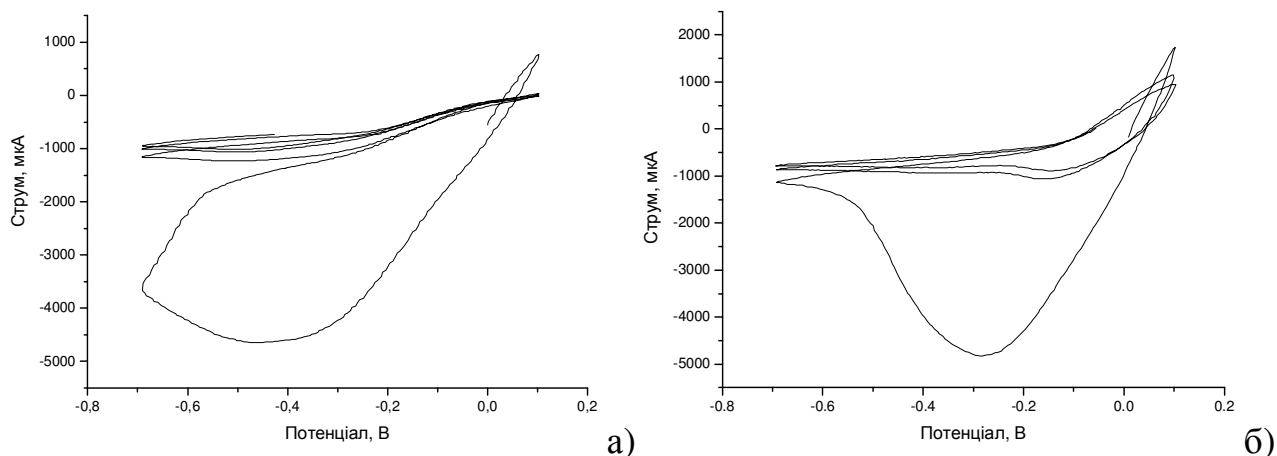


Рис. 2. ЦВА-крива отримана на платиновому електроді покритому ПАН (а – не модифікованому, б - модифікованому Нчс) у буфері з рН=6,86 при концентрації пероксиду водню 10 мМ

Важливим є те, що інкорпоровані в полімерну матрицю наночастинки срібла значно підвищують її провідність і створюють каталітичні ефекти на своїй поверхні при відновленні пероксиду водню. Тому наступним кроком у роботі було дослідження амперометричного відклику поліанілінового сенсора з нанесеними наночастинками срібла.

Для цього складали трьохелектродну електрохімічну чарунку. Дослідження проводили у фосфатному буфері з рН=6,86. На робочий електрод подавали постійне значення електродного потенціалу -0,295 В. Після встановлення в системі рівноважного значення сили струму в розчин додавали визначенні кількості пероксиду водню таким чином, щоб при кожному додаванні концентрація змінювалася в межах від 0 до 10 мМ з кроком 1мМ.

Судячи з величини струму відклику сенсор на основі поліанілінової плівки з інкорпорованими частинками срібла виявився більш ефективним, ніж сенсор на основі не модифікованої плівки, оскільки аналогічне дослідження проведене для нього показало відсутність чіткої залежності сили струму від доданої кількості пероксиду водню.

[1]. He Sh., Yao J., Jiang P. et. al. Formation of silver nanoparticles self-assembled two-dientional orderedvsuperlattice. Langmuir. 2001. 17. P.1571-1575.

## АДСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА МОДИФИЦИРОВАННЫХ МНОГОСЛОЙНЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК ПО ОТНОШЕНИЮ К МОЛЕКУЛАМ АРОМАТИЧЕСКОГО РЯДА

*Котел Л. Ю.*

Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко НАН Украины, Киев

*kotyol@ukr.net*

Органические вещества ароматического ряда проявляют высокую токсичность по отношению к человеку и окружающей среде. Бензойную кислоту ( $C_6H_5COOH$ ) применяют в качестве консерванта в пищевой и косметической промышленности. Фенол ( $C_6H_5OH$ ) является одним из основных отходов фармацевтической, целлюлозно-бумажной, каменноугольной и других отраслей промышленности. Бензол ( $C_6H_6$ ) используют на промышленных предприятиях, специализирующихся на переработке нефти и угля. Таким образом, источником поступления ароматических веществ в поверхностные воды являются стоки предприятий.

Вода – это не только источник жизни на земле, но и важнейший компонент в организме. Большинство заболеваний в мире передается водой. Систематическое употребление воды и приготовленной на ней пищи, которая содержит органические ароматические вещества, может привести к изменению структуры белка, разрушению тканей, параличу нервной системы, повреждению почек, печени, поджелудочной железы, обострению аллергических реакций, развитию сердечнососудистых патологий, психических расстройств, новообразований, онкологических заболеваний. Актуальной остается задача поиска новых высокоэффективных сорбентов для удаления органических загрязнителей из водоемов с целью предотвращения их попадания в системы водоснабжения [1].

В качестве сорбентов используют углеродные нанотрубки (УНТ), структуры с высокой удельной поверхностью, которая достигает  $2000 \text{ м}^2/\text{г}$ . Наличие кислородсодержащих групп в окисленных кислородом нанотрубках может способствовать увеличению адсорбционной активности их по отношению к полярным органическим молекулам, в том числе и ароматического ряда [2]. Целесообразно изучить использование модифицированных нанотрубок как потенциально эффективных адсорбентов органических веществ из водных растворов.

Модифицировали многослойные углеродные нанотрубки (УНТ<sup>исх</sup>) азотной кислотой и дальнейшим прокаливанием при температурах 500 (УНТ<sup>500</sup>), 800 (УНТ<sup>800</sup>) и 1200°C (УНТ<sup>1200</sup>). Для синтезированных нанотрубок рассчитаны значения удельной поверхности по изотермам десорбции аргона, равные 525, 320, 263 и 245  $\text{м}^2/\text{г}$ , соответственно. Вероятно, чем выше температуры прокаливания УНТ, тем в большей степени происходит спекание образцов и уменьшение их удельной поверхности. Уменьшение количества хемосорбированного кислорода в ряду УНТ<sup>исх</sup> > УНТ<sup>500</sup> > УНТ<sup>800</sup> > УНТ<sup>1200</sup> изучали методом температурно–программированной десорбции CO и CO<sub>2</sub> с

масс–спектрометрическим контролем. В образцах УНТ<sup>1200</sup> обнаружили только следы хемосорбированного кислорода.

Изучали зависимость адсорбции ароматических веществ от времени контакта их водных растворов с образцами углеродных нанотрубок, от pH среды и равновесной концентрации растворов. Адсорбционные свойства нанотрубок по отношению к органическим молекулам C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>COOH, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>OH и C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> представлены в табл.

Табл. Адсорбционные свойства модифицированных углеродных нанотрубок по отношению к молекулам ароматического ряда

	Максимальная величина адсорбции, ммоль/г		
	Бензойная кислота	Фенол	Бензол
УНТ <sup>исх</sup>	0,361	0,744	0,564
УНТ <sup>500</sup>	0,320	0,638	0,718
УНТ <sup>800</sup>	0,295	0,574	0,744
УНТ <sup>1200</sup>	0,172	0,564	0,782

Наиболее адсорбционно активны по отношению к C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>COOH и C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>OH для всех изученных зависимостей образцы УНТ<sup>исх</sup> с наибольшей удельной поверхностью. При адсорбции бензола наибольшую активность проявляют нанотрубки с меньшим содержанием кислородсодержащих функциональных групп на поверхности.

При сравнении адсорбционных свойств модифицированных углеродных нанотрубок по отношению к молекулам ароматического ряда выявлено, что наибольшую адсорбционную активность все образцы нанотрубок проявляют к молекулам бензола.

[1] Qiu Liao, Jing Sun, Lian Gao. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 312: 2-3 (2008).

[2] А.В. Елецкий, Успехи физических наук, 174: 11 (2004).

## КОМПОЗИТИ НА ОСНОВІ МУЛЬТИШАРОВИХ ВУГЛЕЦЕВИХ НАНОТРУБОК І ПОЛІАНІЛІНУ

*Крупак А. І.*

Львівський національний університет ім. І. Я. Франка  
*andriy-krupak@ukr.net*

Композитні матеріали характеризуються широким комплексом фізико-хімічних властивостей, які поєднують в собі властивості їх складових. Більше того, в багатьох випадках спостерігається синергізм властивостей.

В даному повідомленні наведені результати створення композиту де наповнювачем були багатостінні вуглецеві нанотрубки (ВНТ), модифіковані фенілдіазонійтетрафторборатом, а полімерною матрицею – поліанілін (ПАН).

Попередніми дослідженнями було встановлено, що з трьох режимів формування композитної плівки: потенціостатичного, гальваностатичного і потенціодинамічного, найкращі плівки одержуються в потенціодинамічному режимі. Окрім того, електрохімічний метод створення композиту має ряд переваг перед хімічним синтезом полімерної матриці, оскільки тут в одному процесі можна реалізувати синтез і нанесення на поверхню субстрату у вигляді плівки. Через те, синтез композиту здійснювали потенціодинамічно при скануванні потенціалу платинового електрода в межах від  $-0,2$  до  $1,2$  В у водному середовищі в присутності фонового електроліту –  $0,5$  М сульфатної кислоти. Ефект від модифікації ВНТ фенільними залишками солі діазонію можна бачити з наведених даних щодо впливу введення в структуру поліаніліну немодифікованих і модифікованих бензендіазоній тетрафторборатом вуглецевих нанотрубок (табл. 1).

Таблиця 1. Порівняльні значення сили струму першого та другого піків окиснення для ПАН, ПАН+ВНТ та ПАН+мод.ВНТ

№	Значення сили струму, мкА					
	Перший пік			Другий пік		
	поліанілін	Поліанілін + ВНТ	Поліанілін + мод. ВНТ	поліанілін	Поліанілін + ВНТ	Поліанілін + мод. ВНТ
1	83	414	4507	220	646	6936
2	191	895	5388	335	1075	7713
3	315	1243	6262	455	1424	8543
4	455	1556	7039	571	1706	9468
5	592	1772	7816	671	1921	10401
6	720	1953	8594	758	2053	11386
7	836	2085	9320	853	2169	12008

У гетероструктурі поверхневого шару ПАН+ВНТ, останні відіграють роль посередників електронного перенесення між редокс-центрами поліаніліну і платиновим електродом. Очевидно, що поліанілінові ланцюги в присутності

вуглецевих нанотрубок стають менш скрученими. Модифікація ж ВНТ бензендіазоній тетрафторборатом підвищує їх сумісність з ПАН. У витягнутому конформаційному стані кількість доступних реакційних центрів полімерного ланцюга збільшується. До того ж вони безпосередньо контактують із ВНТ, за допомогою яких уможлиблюється електронне перенесення від активних центрів до електрода. Наслідком цього є збільшення швидкості електронного перенесення, що виявляється у збільшенні струмів як окиснення, так і відновлення. У практичній площині збільшення величини струмів окиснення-відновлення означає підвищення чутливості активного шару в електронно-молекулярних пристроях. Амперметричний рН-сенсор, створений на основі цього композиту мав високу чутливість, а лінійність струмового відклику характеризувалась коефіцієнтом кореляції, рівним 0,977.

Інформацію стосовно морфології покриття можна одержати з даних електронної мікроскопії. Як показали результати, вуглецевим нанотрубкам властива глобулярна форма агрегатів, а поліаніліну фібрилярно-джутова. Наслідком модифікації ВНТ є впорядкування агрегатів, укладка їх в ряди. В поліаніліновій матриці блоки ВНТ оточені адсорбованими макроланцюгами ПАН (це показують світлі ділянки поверхні) і добре видна гранулярна структура поверхневого шару. Модифікація ВНТ фенільними радикалами, продуктами відновлення бензендіазоній тетрафторборату, сприяє міжмолекулярній взаємодії між ВНТ і ПАН.

Ефект модифікації ВНТ проявляється також на хімічному складі композитного покриття, про що можна судити із спектрів термостимульованої десорбції. Найменш стабільним виявився поліанілін, оскільки йому відповідає найбільша інтенсивність піку десорбції фрагментом з масовими числами 22 і 38. Продукти десорбції з масовими числами 42 і 57 появляються лише для композитів ПАН+ВНТ і ПАН+мод.ВНТ, відповідно. Аналіз даних засвідчує два факти. Підвищення стійкості композиту і ще більше композиту з модифікованими ВНТ, оскільки інтенсивність піків десорбції знижується у тій же послідовності. По-друге, спостерігається тенденція до появи піків десорбції фрагментів з більшими масовими числами за переходу від ПАН до ПАН+ВНТ і ПАН + мод.ВНТ. Все це віддзеркалює характер міжмолекулярної взаємодії компонентів і мікроструктуру композиції. Загальна концентрація прищеплених до поверхні ВНТ фенільних залишків є незначною, оскільки у спектрах термостимульованої десорбції модифікованих зразків з масовим числом ~80 не виявлено.

## СКІЛЬКИ ДНК-ПОДІБНИХ КОНФОРМЕРІВ МАЄ МОЛЕКУЛА 2'-ДЕЗОКСИЦИТИДИЛОВОЇ КИСЛОТИ ?

*Кукліна Ю. І.<sup>1</sup>, Ніколаєнко Т. Ю.<sup>2</sup>, Говорун Д. М.<sup>3,4</sup>*

<sup>1</sup> Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна

<sup>2</sup> Київський національний університет імені Тараса Шевченка

<sup>3</sup> Інститут молекулярної біології і генетики НАН України

<sup>4</sup> Інститут високих технологій Київського національного університету імені Тараса Шевченка

*julia\_dp547@ukr.net*

За допомогою квантово-механічного методу функціоналу густини проведено повний конформаційний аналіз [1] молекули 2'-дезоксидитидилової кислоти – структурної ланки ДНК. Серед одержаних 613 стійких конформерів цієї молекули виявлено 16 (див. Рис. 1), у яких значення усіх (окрім  $\zeta$ ) номенклатурних торсійних кутів [2] подібні до тих, що реалізуються в ДНК у А, В чи Z-формах.

Їхні структурні параметри наведено в Табл. 1 (див. також рис. 1).

Табл. 1. Структурні параметри ДНК-подібних конформерів молекули 2'-дезоксидитидилової кислоти

№	Торсійні кути, град							$\Delta G$ , ккал/моль
	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	$\epsilon$	$\zeta$	$\chi$	$\rho$	
<i>VI-ДНК</i>								
1	-56,7	163,4	58,5	170,1	145,7	-172,7	189,8	5,51
2	-75,7	161,8	51,5	168,6	156,4	-161,3	161,7	5,95
<b>3</b>	-45,8	-172,4	56,2	171,9	<b>-106,1</b>	-144,9	153,6	<b>6,42</b>
<b>4</b>	-48,3	-175,0	55,2	170,3	<b>-106,9</b>	-156,1	155,4	<b>6,49</b>
5	-63,8	153,4	45,3	170,0	-78,4	-176,5	187,5	6,78
6	-58,2	158,9	50,9	168,5	179,5	-159,2	160,0	7,06
<i>AI-ДНК</i>								
7	-71,2	-173,0	56,6	-171,2	157,1	-165,8	13,9	6,60
8	-44,4	177,2	58,6	-171,1	-104,2	-163,8	14,4	6,62
9	-51,6	-177,2	56,5	-175,1	-175,8	-165,0	14,0	6,74
10	-63,3	157,8	50,6	-168,1	147,7	-179,0	351,8	6,87
<b>11</b>	-67,5	-170,1	59,7	-169,0	<b>-59,1</b>	-163,9	15,8	<b>7,83</b>
<i>AII-ДНК</i>								
12	176,4	-158,3	-177,5	-176,4	103,8	-172,1	10,0	9,07
<i>ZI-ДНК</i>								
<b>13</b>	-147,6	-123,5	55,8	-67,9	<b>97,6</b>	-137,4	157,6	<b>8,57</b>
<i>ZII-ДНК</i>								
14	176,8	164,9	51,0	-68,3	-102,2	-158,1	163,8	7,32
15	163,8	168,8	50,0	-69,1	-91,6	-177,2	199,9	7,43
16	178,6	136,8	48,0	-67,5	-45,0	-160,3	159,5	7,49

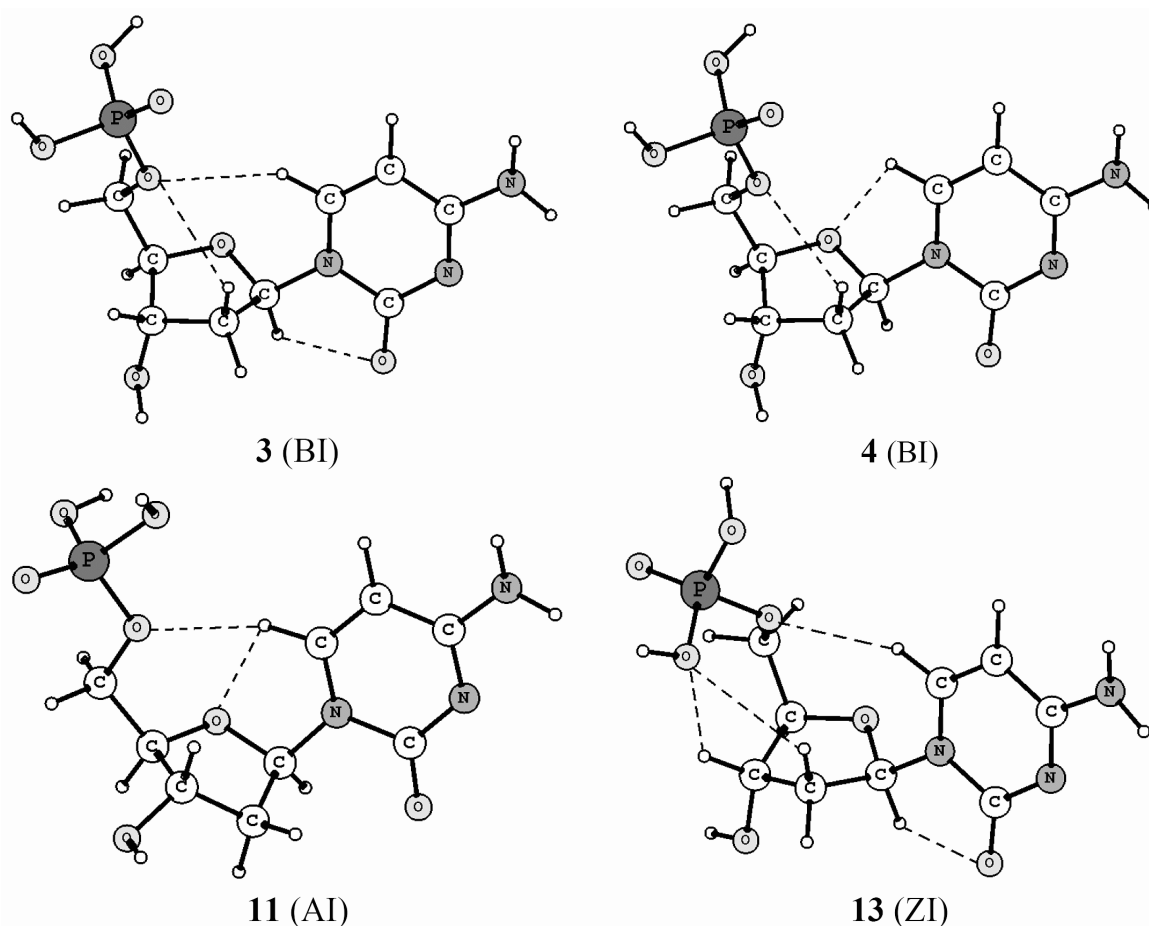


Рис. 1. Структури вибраних ДНК-подібних конформерів молекули 2'-дезокситидилової кислоти

Серед виявлених конформерів лише у 4 (*BI*: №№ 3, 4; *AI*: № 11; *ZI*: № 13) значення кута  $\zeta$  (який визначає орієнтацію однієї із гідроксильних груп у фосфатній групі молекули) також є ДНК-подібним.

За допомогою методу QТАІМ [3] аналізу топології просторового розподілу густини електронного заряду досліджено внутрішньомолекулярні водневі (на рис. 1 показано пунктиром) зв'язки в усіх ДНК-подібних конформерах.

Визначним фактом є те, що конформація нуклеотиду в складі ДНК відповідає одному із численних локальних мінімумів на його поверхні потенціальної енергії. Виявлення в [1] «глобального» мінімуму дозволило з'ясувати, що ДНК-подібні конформації лежать вище від нього на (6,4÷8,6) ккал/моль.

[1] Булавін Л.А., Ніколаєнко Т.Ю., Говорун Д.М. Квантово-механічний конформаційний аналіз молекули 2'-дезокситидилової кислоти – структурної ланки ДНК // Доповіді Національної академії наук України. – 2010. – друкується

[2] Зенгер В. Принципы структурной организации нуклеиновых кислот. – Москва: Мир, 1966. – 668 с.

[3] Бэйдер Р. Атомы в молекулах. Квантовая теория. –М.: Мир, 2001. –532 с.

## ОКИСЛЕНИЕ МЕТИЛФЕНИЛСУЛЬФИДА ПЕРОКСОГИДРОКАРБОНАТ-АНИОНОМ

*Лахтаренко Н. В.<sup>1</sup>, Вахитова Л. Н.<sup>2</sup>, Таран Н. А.<sup>2</sup>, Попов А. Ф.<sup>2</sup>*

<sup>1</sup> Донецкий национальный университет

<sup>2</sup> Институт физико-органической химии и углехимии

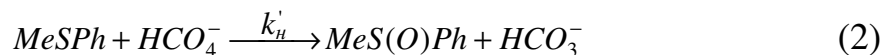
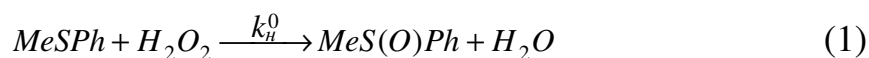
им. Л.М. Литвиненко НАНУ

*natalahtarenko@mail.ru*

При разработке универсальных систем окислительно-нуклеофильного действия для разложения субстратов-экоотоксикантов особый практический интерес представляют системы на основе пероксида водорода ( $H_2O_2$ ) [1, 2]. В качестве альтернативного источника  $H_2O_2$ , можно использовать гидроперит ( $CO(NH_2)_2 \cdot H_2O_2$ ) – твердый комплекс  $H_2O_2$  с мочевиной (1:1), соединение безопасное при транспортировке и удобное при работе в низкотемпературных условиях.

Исследованы кинетические закономерности реакции окисления метилфенилсульфида (МФС) гидроперитом в присутствии гидрокарбоната аммония ( $NH_4HCO_3$ ) в качестве активатора [1, 2], в водных растворах цетилтриметиламмоний бромид (ЦТАБ).

Окисление МФС в системе  $CO(NH_2)_2 \cdot H_2O_2 / HCO_3^-$  протекает по двум параллельным маршрутам:



На рисунке 1 представлена зависимость кажущихся констант скорости второго порядка окисления МФС пероксогидрокарбонат-анионом ( $k_2$ , л·моль<sup>-1</sup>·с<sup>-1</sup>) от концентрации ЦТАБ ( $Dn$ , моль·л<sup>-1</sup>).

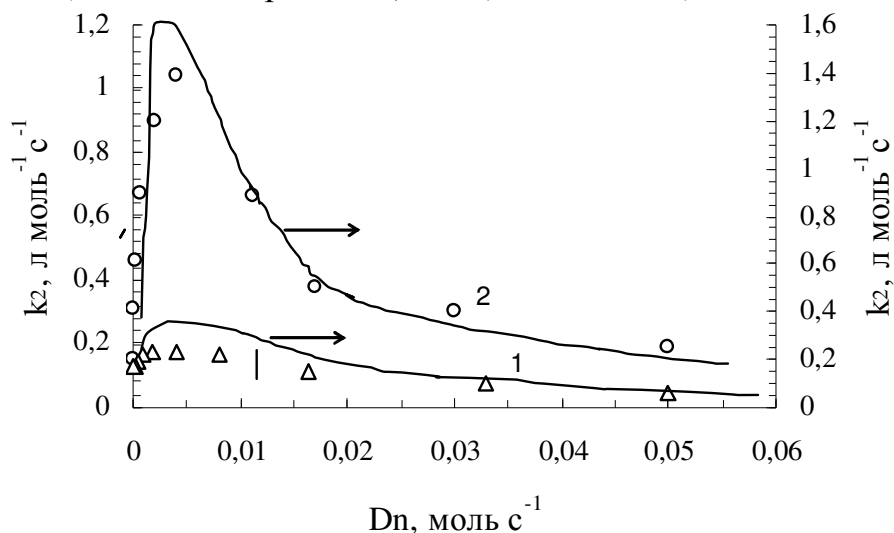


Рис.1. Зависимость кажущихся констант скорости второго порядка ( $k_2$ , л·моль<sup>-1</sup>·с<sup>-1</sup>) окисления МФС пероксогидрокарбонат-анионом, генерированным из пероксида водорода (1) и гидроперита (2) от концентрации ЦТАБ ( $Dn$ , моль·л<sup>-1</sup>).



Обработка полученных данных в рамках псевдофазной распределительной модели (уравнение 3) позволила определить основные параметры окисления МФС в мицелле ЦТАБ.

$$k_2 = \frac{k_H}{[O]_0} = \frac{k_{2,B} + (k_{2,M}/V) \cdot K_S \cdot K_O \cdot D_n}{(1 + K_S D_n)(1 + K_O \cdot D_n)} \quad (3)$$

где  $k_2$  (л·моль<sup>-1</sup>·с<sup>-1</sup>) – кажущаяся константа скорости второго порядка, а  $k_H$  (с<sup>-1</sup>) – наблюдаемая константа скорости в двухфазной системе;  $[O]_0$  – исходная концентрация окислителя (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> или HCO<sub>4</sub><sup>-</sup>);  $k_{2,B}$  и  $k_{2,M}$  (л·моль<sup>-1</sup>·с<sup>-1</sup>) – константы второго порядка соответственно в воде и в мицеллярной псевдофазе;  $K_O$  (л·моль<sup>-1</sup>) – константа связывания окислителя поверхностью мицеллы;  $V$  (л·моль<sup>-1</sup>) – мольный объем детергента (для ЦТАБ ≈ 0,4 л·моль<sup>-1</sup>).

Определены константы связывания МФС мицеллами:  $K_S = (1000 \pm 60)$  л·моль<sup>-1</sup> (pH = 10) и  $K_S = (900 \pm 100)$  л·моль<sup>-1</sup> (pH = 9,4). Рассчитанная величина константы скорости второго порядка окисления МФС пероксодигидрокарбонат-анионом, генерированным из гидроперита, составляет:  $k'_{2,M} \approx 7 \cdot 10^{-3}$  л·моль<sup>-1</sup>·с<sup>-1</sup> и имеет более низкое значение, чем константы скорости в воде  $k'_{2,B} = 0,2$  л·моль<sup>-1</sup>·с<sup>-1</sup>. Однако хорошая солубилизация МФС мицеллами ЦТАБ, позволяет рассматривать систему CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> · H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>/катионный детергент, как перспективную для разложения органических сульфидов, а также, как эффективную составляющую рецептур окислительно-нуклеофильного действия для уничтожения субстратов-экоотоксикантов различной химической природы.

[1] Вахитова Л.Н. Окисление метилфенилсульфида пероксидом водорода в присутствии гидрокарбонат-аниона. / Л.Н. Вахитова, А.В. Скрыпка, В.А. Савёлова, А.Ф. Попов, Б.В. Панченко // Теоретическая и экспериментальная химия. – 2005. - № 2. – С. 60-70.

[2] Bennett D.A. Mechanism of sulfide oxidations by peroxomonocarbonate. / Deon A. Bennett, Huirong Yao, David E. Richardson // Inorg. Chem. – 2001. - № 40. P. 2996 – 3001.

## МЕЖИОННАЯ АССОЦИАЦИЯ И СТРУКТУРА ИОННОЙ ПОДСИСТЕМЫ В КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ РАСТВОРАХ $\text{Bu}_4\text{NBr}$ и $\text{Bu}_4\text{NBF}_4$ В АЦЕТОНИТРИЛЕ: МД МОДЕЛИРОВАНИЕ

*Мареха Б. А., Калугин О. Н.*

Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина

*marekha@univer.kharkov.ua*

Современные суперконденсаторы, использующие концентрированные растворы солей тетраалкиламмония (ТАА) в ацетонитриле (АН) в качестве электролитов, широко применяются в разнообразных накопителях электрической энергии. Однако ионная ассоциация и структура в этих системах и их влияние на эксплуатационные характеристики суперконденсаторов до сих пор недостаточно изучены.

Ранее нами были опубликованы результаты квантово-химического исследования структуры и параметров ЯМР для ряда солей ТАА [1], где было показано, что ионные пары  $\text{R}_4\text{N}^+\text{X}^-$  ( $\text{R}=\{\text{Et}, \text{Bu}\}$ ,  $\text{X}=\{\text{Br}, \text{BF}_4\}$ ) относятся к разряду проникающих, в которых анион проникает в доступные пустоты в структуре многоатомного катиона, в результате чего наиболее подверженными влиянию аниона оказываются  $\alpha$ -метиленовые атомы водорода катиона ТАА. Однако эти результаты относятся лишь к изолированным ионным парам. Для теоретического исследования этих явлений в электролитном растворе нами был привлечён метод классической молекулярной динамики.

Молекулярно-динамическое (МД) моделирование растворов  $\text{Bu}_4\text{NBr}$  и  $\text{Bu}_4\text{NBF}_4$  в АН (концентрации растворов  $\sim 1.5$  и  $0.1$  моль/кг) производили при помощи программного комплекса MDNAES [2] с использованием разработанных ранее полноатомных моделей ионов. Анализ микроскопической структуры ионной подсистемы в этих растворах показал, что:

- 1) в системе существуют как неассоциированные ионы, так ионные пары и ионные агрегаты более сложного состава;
- 2) в ионных парах анион преимущественно координируется по трём из четырёх алкильных остатков катиона ТАА, в случае аниона три из четырёх атомов фтора ориентированы в сторону противоиона;
- 3) ионные пары и ионные агрегаты на их основе можно отнести к разряду проникающих, в которых в непосредственной близости к аниону находятся  $\alpha$ -метиленовые атомы водорода катиона ТАА.

[1] Мареха Б.А., Лукинова Е.В., Калугин О.Н. Вестн. Харьк. Нац. Унив. Серия химия. – 2009. – №. 870, Вып. 17(40). – С. 88-94.

[2] Калугин О.Н., Волобуев М.Н., Колесник Я.В. Вестн. Харьк. Унив. Химическая Серия. – 1999. – №. 454, Вып. 4(27). – С. 58-79.

## ИСПОЛЬЗОВАНИЕ QSPR-АНАЛИЗА ДЛЯ ПРОГНОЗИРОВАНИЯ ЭФФЕКТИВНОСТИ ДЕЙСТВИЯ ФЛОТАЦИОННЫХ СОБИРАТЕЛЕЙ СОЕДИНЕНИЙ УРАНА (VI)

*Мокшина Е. Г.*<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> ОНУ имени И.И. Мечникова

<sup>2</sup> Физико-химический институт им. А.В. Богатского НАН Украины

*MokshinaElena@ukr.net*

Ионная флотация – процесс основанный на естественной или искусственно созданной способности молекулярно- или коллоидно-растворенных веществ переходить на границу раздела фаз жидкость-газ. Эффективность флотационного процесса оценивают по величине степени извлечения компонента раствора ( $\alpha$ ) [1]. Для гидрофобизации извлекаемых компонентов используют поверхностно-активные вещества (ПАВ) – собиратели.

Преимуществами ионной флотации как метода очистки являются высокая экономичность метода, простота аппаратной реализации, возможность извлечения малых количеств компонентов из больших объемов вод, возможность регенерации, как флотационных реагентов, так и извлекаемых веществ. Одной из наиболее сложных проблем при изучении процесса ионной флотации является выбор наиболее эффективного собирателя. В настоящее время эта задача решается в основном эмпирическим путем.

В данной работе был проведен QSPR анализ влияния структурных факторов катионных собирателей [2] на эффективность извлечения соединений урана (VI) из карбонатных и сульфатных растворов. Основными факторами, влияющими на эффективность извлечения компонента, являются структура собирателя и форма извлекаемого вещества, зависящая от условий извлечения.

В рамках данной работы для описания структуры ПАВ была применена QSPR технология основанная на симплексном представлении молекулярной структуры [3]. В рамках данного метода каждая структура может быть представлена в виде набора фрагментов фиксированного состава, длины, структуры, и симметрии. Например, молекула уксусной кислоты может быть представлена в виде такого набора четырехатомных фрагментов (симплексов):

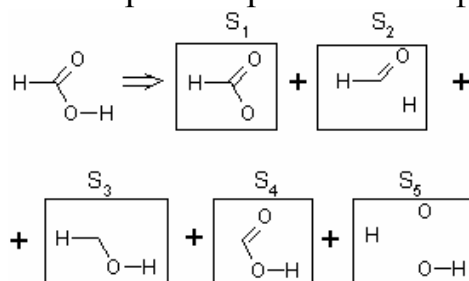


Рис.1. Схема представления молекулы уксусной кислоты в виде набора симплексов.

Кроме того, атомы во фрагментах могут быть дифференцированы на основе различных характеристик: меток, характеризующих уникальность

атома, частинний заряд на атомі, ліпофільність атома, рефракцію атома, можливість атома бути донором/акцептором водорода в потенціальної водородної зв'язі, інформаційний потенціал на атомі, розрахований на основі концепції поля потенціальної інформації молекул. Таким образом, декрипторами флотационних собирателей выступают количества определенных фрагментов с учетом меток атомов описанных выше.

На основе сгенерированных дескрипторов PLS-методом было построено несколько высококачественных моделей для карбонатных и сульфатных растворов, применимых в различных областях рН. Коэффициенты детерминации составили ( $R^2=0.90-0.95$ ), в рамках скользящего контроля ( $Q^2=0,75-0,80$ ), для тестовой выборки ( $R^2_{\text{test}}=0.55-0.65$ ). Построенные модели позволяют оценить влияние физико-химических свойств атомов собирателей на степень извлечения соединений урана (VI). Анализ полученных QSPR моделей показал, что наибольшее влияние на степень извлечения оказывают липофільність рефракція і частинні заряди на атомах (34 % , 42 % і 17 % впливу відповідно), в меншій ступені впливають топологія молекули собирателя - 7 % впливу. Крім того, в рамках отриманих PLS-моделей існує можливість оцінювати внески атомів і фрагментів в досліджуване властивість. Так в рамках отриманих моделей можна сказати, що в випадку карбонатних розчинів оптимальна довжина насиченої вуглеводородної ланцюга становить 16-20 атомів. Розгалуженість довгої вуглеводородної ланцюга також є фактором підвищення ступеня вилучення. В відношенні амінів можна зробити висновок що ефективність зростає при переході від первинних амінів до вторинних. Для вторинних амінів оптимальна довжина вуглеводородної ланцюга становить 6 атомів, в випадку сульфатних розчинів – 12 атомів. Наявність галогензаміщених ароматических фрагментів також сприяє збільшенню активності собирателя. Наявність карбонільних груп поблизу ароматического кільця незначительно впливає на ефективність собирателя.

На основе полученных данных возможно осуществлять скрининг более эффективных собирателей соединений урана, осуществлять направленный молекулярный дизайн новых высокоактивных флотационных реагентов.

Таким образом, в данной работе показана возможность QSPR анализа ПАВ, используемых при ионной флотации, с целью предсказания их эффективности и модификации их свойств.

[1] Скрылев Л.Д., Сазонова В.Ф. Коллоидно-химические основы защиты окружающей среды от ионов тяжелых металлов. Ионная флотация. – Киев, УМК ВО, 1992. 215 стр.

[2] Скрылев Л.Д., Менчук В.В., Нилова О.В. Закономерности флотационного выделения урана (VI) из разбавленных карбонатных и сульфатных растворов. // Журнал прикладной химии. – 1989. – Т.62, №4. – С. 770-774.

[3] V.E. Kuz'min, A.G. Artemenko, P.G. Polischuk et al. Hierarchic System of QSAR Models (1D-4D) on the Base of Simplex Representation of Molecular Structure // J. Mol. Mod. – 2005. –11. – P. 457-467.

## РАСЧЕТ ПАРАМЕТРОВ ВЯЗКОСТИ БИНАРНЫХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ

*Морозова А. Д., Ефимов П. В.*

Харьковский национальный университет имени В.Н.Каразина

*pavel.v.efimov@univer.kharkov.ua*

Вязкость является одним из важнейших физико-химических свойств жидких систем. Широкое использование смешанных растворителей вызывает необходимость определять значения вязкости при различных составах и температурах. Пока не существует теории, которая с удовлетворительной точностью могла бы предсказывать значения коэффициента вязкости в зависимости от температуры и состава. Вместе с этим, существует ряд полуэмпирических теорий [1], которые довольно успешно описывают экспериментальные данные, используя относительно небольшое количество подгоночных параметров. На данный момент значения этих параметров не могут быть описаны на молекулярном уровне. Как правило, представление о молекулярных механизмах вязкости сводится к двум основным концепциям: концепции свободного объема (Бачинский) и концепции активационного движения (Аррениус, Френкель и др.). Зависимости вязкости могут быть выражены в виде двухпараметрических уравнений:

Бачинского 
$$\eta = \frac{C}{V_M - b} \quad (1)$$

Френкеля 
$$\eta = A \cdot \exp\left(\frac{E}{RT}\right) \quad (2)$$

где  $C$ ,  $b$ ,  $A$  и  $E$  являются подгоночными параметрами, которые нетрудно определить методом наименьших квадратов из линеаризированных зависимостей (1) и (2) экспериментальных данных температурной зависимости вязкости и молярного объема [2].

Анализ полученных результатов показывает, что, например, полученные параметры  $A$  и  $E$  коррелируют между собой. Следовательно, для дальнейшего анализа возможно ограничиться только одним параметром ( $E$ ). Зависимости параметра  $E$  от состава бинарных смесей растворителей существенно неаддитивны. Используя уравнение Панченкова

$$E = E_1 X_1^2 + E_2 X_2^2 + 2E_{12} X_1 X_2 \quad (3)$$

для большинства систем рассчитаны значения параметра  $E_{12}$ . Проанализировано влияние природы растворителей на величины  $E$  и  $E_{12}$ .

Сделана попытка количественного описания этих параметров при помощи структурно-молекулярных дескрипторов.

[1] Панченков Г.М. Теория вязкости жидкостей. М: Гостоптехиздат, 1947, 156.

[2] Афанасьев В.Н., Ефремова Л.С. Волкова Т.В. Физико химические свойства бинарных растворителей. Иваново 1988.

## КИСЛОТНО-ОСНОВНІ ВЛАСТИВОСТІ АМІНОКСЕРОГЕЛІВ

*Мясоєдов О. Ю., Деркач Д. О., Следзевська А. Б., Христенко І. В.*

Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна

*myaso.keo@ua.fm*

Сучасні напрямки досліджень в галузі золь-гель технології пов'язані з синтезом нових матеріалів з заданими властивостями, модифікацією методик синтезу з метою отримання однорідних за структурою матеріалів. Можливість добування матеріалів різної морфології, простота синтезу та керування синтезом на різних стадіях сприяють поширенню золь-гель методу при отриманні гібридних матеріалів. [1-3]

Метою даної роботи було добути ксерогель, модифікований аміногрупами, та дослідити властивості отриманого матеріалу.

За допомогою золь-гель методу були отримані аміноксерогелі з однаковим співвідношенням вихідних речовин ( $\gamma$ -амінопропілтриетоксисилан (APES)/тетраетоксисилан (TEOS) (50/50) + етиловий спирт + вода) з різною концентрацією каталізатору (гексафторсилікату амонію, GFSA) (рис.1).

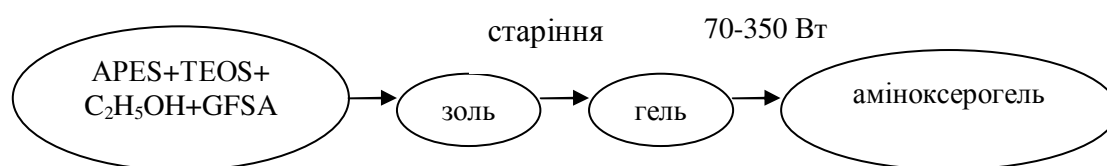


Рис.1 Схема отримання аміноксерогеля золь-гель методом

Методом потенціометричного титрування досліджено кислотно-основні властивості отриманих матеріалів. Співвідношення початкових реагентів та рН водної суспензії добутих аміноксерогелів наведено у табл.1.

Табл. 1. Співвідношення початкових реагентів при добуванні аміноксерогеля

№	Об'єм силанізуючих реагентів		Концентрація каталізатора, моль/л	рН суспензії
	APES, мл	TEOS, мл		
1	2	2	0.203	5.72
2	2	2	0.025	7.50
3	5	5	0	10.04

Знайдено, що концентрація каталізатору впливає на швидкість гелеутворення, як наслідок отримуємо більш однорідний матеріал, але з високою концентрацією кислотних груп, завдяки негідролізованим силанольним групам. У випадку аміноксерогеля, добутого в відсутності каталізатору, отримали значно неоднорідний матеріал з високою концентрацією груп з основними властивостями.

На підставі експериментальних даних за допомогою програми CLINP розраховані константи іонізації отриманих ксерогелів.

- 
- [1] Шабанова Н.А., Саркисов П.Д. Основы золь-гель технологии нанодисперсного кремнезема. - М.: АКАДЕМКНИГА, 2004. - 207 с.
- [2] Добрянская Г.И., Мельник И.В., Зуб Ю.Л. Влияние соотношения  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4/(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{SH}$  на структурно-адсорбционные характеристики образующихся ксерогелей и доступность функциональных групп в их поверхностном слое // ЖФХ. - 2006. - Т.80, № 6. - С. 1071 - 1077.
- [3] Шилова О.А. Золь-гель технология: Учеб. пособие. - СПб.: СПбГЭТУ "ЛЭТИ", 2005. - 156 с.

## ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ПЕРЕТВОРЕННЯ ГРАФІТУ В СИНТЕЗІ БРОДІ

*Папаяніна О. С., Савоськін М. В., Вдовиченко О. М.,  
Родигін М. Ю., Абакумов О. О.*

Інститут фізико-органічної хімії та вуглехімії ім. Л.М. Литвиненка  
НАН України

*elena.papayanina@gmail.com*

Оксид графіту представляє величезний, як теоретичний, так і суто практичний інтерес у зв'язку з можливістю одержання на його основі вуглецевих наноматеріалів. Отримана В.Броді, ця речовина була об'єктом багатьох досліджень з використанням численних хімічних, фізичних та фізико-хімічних методів. Існуючі моделі структурної організації оксиду графіту на даний момент не дозволяють скласти цілісні уявлення щодо сутності перетворень графіту в межах процесу Броді (графіт –  $\text{KClO}_3/\text{HNO}_3$ ), характеру та послідовності реакцій і хімічного складу продуктів [1-3].

В межах даного дослідження, з метою визначення природи та вмісту функціональних груп в оксиді графіту, синтезованому при вар'юванні кількості окисника ( $\text{KClO}_3$ ), було комплексно застосовано методи елементного аналізу, ІЧ-спектроскопії з Фур'є перетворенням, а також кислотно-основне титрування для визначення карбоксильних груп та йодометрія – для пероксидних й активних гідроксильних груп. Узагальнені результати аналізів наведено в табл. 1. Число після аббревіатури GO означає кількість калій хлорату в грамах на грам графіту в синтезі Броді. В останньому рядку наведено розрахунковий показник мольного відношення (C-O-/C).

Табл. 1. Узагальнені результати визначення вмісту функціональних груп в оксиді графіту, синтезованому за методом Броді

Фрагмент	Вміст функціональних груп в оксиді графіту, ммоль/г							
	GO-3.2	GO-6.4	GO-9.6	GO-12.8	GO-16.0	GO-22.4	GO-28.8	GO-32.0
-O-O-	1.4	2.1	2.1	1.6	1.4	1.7	1.7	1.3
-ОН	1.5	14.2	15.6	15.4	7.1	19	4.2	18.1
епокси-	*	*	5.2	*	*	2.7	11.3	*
C=O + -C-O-C-	*	*	*	9.8	10.4	*	*	5.5
-COOH	0.18	0.24	*	0.46	*	0.62	0.68	*
$\Sigma$ -C-O-	3.6	17.6	29.2	37.5	30.1	26.7	29.3	30.6
(C-O-/C)	0.06	0.38	0.61	0.87	0.63	0.55	0.59	0.68

\* – параметр не визначено

Раніше наявність пероксидних груп обговорювалась на рівні якісних даних. Неочікуваним виявилось, що їх вміст є сталим та доволі суттєвим і практично незалежить від кількості окисника. Функціоналізація речовини обумовлена переважно накопиченням гідроксильних груп. Наведений в табл. 1 вміст гідроксилів є сумарним і зумовлений, як вихідними гідроксигрупами, так



і гідроксигрупами, утвореними в результаті розкриття епоксидних циклів під час аналізу. Дані щодо вмісту епоксидних, карбонільних та етерних груп, хоча і є розрахунковими та неповними, проте дають змогу оцінити тенденцію їх накопичення і витрачення як проміжних продуктів ланцюга послідовних реакцій.

Загальний ступень окисненості (С-О-/С) (рис. 1) в інтервалі витрат калій хлорату від 3,2 до 12,8 г/г зростає практично лінійно. Подальше додавання окисника веде спочатку до незначного зниження ступеня окисненості, а далі при витратах 28-32 г/г спостерігається його певне зростання.

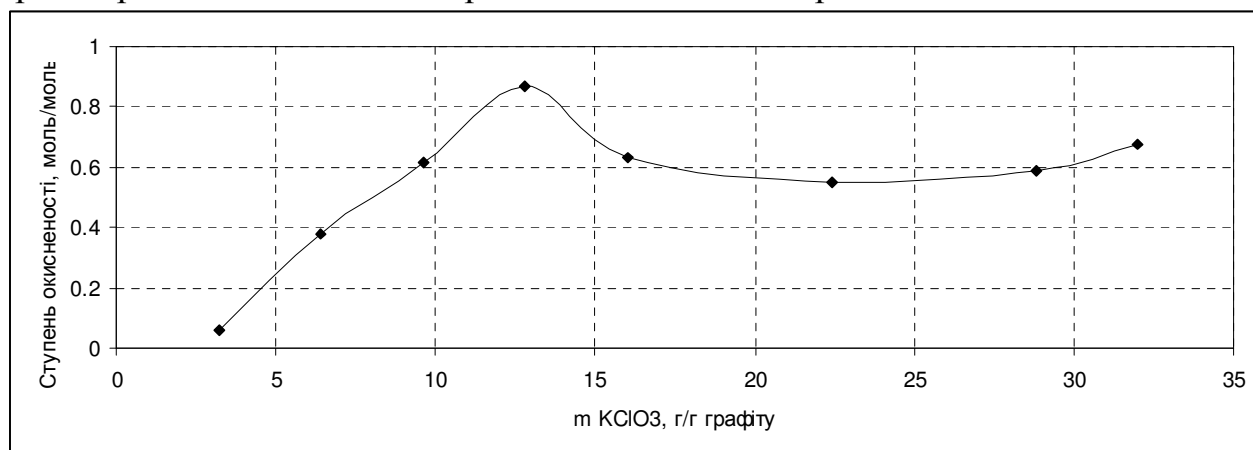


Рис. 1. Залежність показника (С-О-/С) від кількості окисника (КClO<sub>3</sub>)

Аналіз залежності на рис. 1 показує, що на початковому етапі превалюючими є процеси первинного окиснення речовини – утворення фрагментів С-О-. Подальші перетворення, вочевидь, приводять до збільшення внеску фрагментів С-О-, де кисень є пов'язаним з атомом карбону, не одним зв'язком, як при первинному окисненні, а двома водночас.

Отже, процеси функціоналізації графітової матриці в синтезі Броді можна умовно поділити на три етапи. Перший – первинна функціоналізація графіту, що характеризується утворенням переважно функціональних груп, де атом кисню пов'язаний з карбоном одним зв'язком (С-ОН, С-ОО-С, С-ООН). Другий – трансформація первинно утворених функціональних груп, що має наслідком формування фрагментів, де кисень пов'язаний з карбоном двома зв'язками – С=О або С-О-С епоксидної, етерної, можливо лактонної природи. На третьому етапі відбувається фазове окиснення карбонової ґратки оксиду графіту.

[1] He H., Riedl T., Lerf A., Klinowski J. Solid-State NMR Studies of the Structure of Graphite Oxide // J. Phys. Chem. – 1996. – 100. – P.19954 – 19958.

[2] Buchsteiner A., Lerf A., Pieper J. Water Dynamics in Graphite Oxide Investigated with Neutron Scattering // J. Phys. Chem. B. – 2006. – 110. – P.22328 – 22338.

[3] Jeong H.-K., Colakerol L., Jin M.H., Glans P.-A., Smith K.E., Lee Y.H. Unoccupied electronic states in graphite oxides // Chem. Phys. Lett. – 2008. – 460. – P.499 – 502.

## ДИНАМІКА ФУНКЦІОНАЛІЗАЦІЇ ГРАФІТУ В СИНТЕЗІ ОКСИДУ ГРАФІТУ ЗА МЕТОДОМ БРОДІ

*Папаяніна О. С., Савоськін М. В., Вдовиченко О. М.,  
Родигін М. Ю., Абакумов О. О.*

Інститут фізико-органічної хімії та вуглехімії ім. Л.М. Литвиненка  
НАН України  
*elena.papayanina@gmail.com*

За рівних умов збільшення відношення ( $\text{KClO}_3/\text{графіт}$ ) в синтезі Броді має наслідком загальне зростання кількості зв'язків С-О в продукті. Проте, після певного моменту (орієнтовно 12,8 г  $\text{KClO}_3/\text{г}$  графіту) зміни відбуваються переважно не внаслідок кількісного збільшення загального ступеня окиснення, а за рахунок зміни якісного складу функціональних груп.

Загальну динаміку функціоналізації оксиду графіту ілюструє рис. 1. Стосовно вмісту епоксигруп наведено результати, коли дані дослідів не можна пояснити в інший спосіб. Коли вміст епоксидів експериментально не вдалося виокремити, ця величина, вочевидь, входить в сумарний показник вмісту гідроксильних груп.

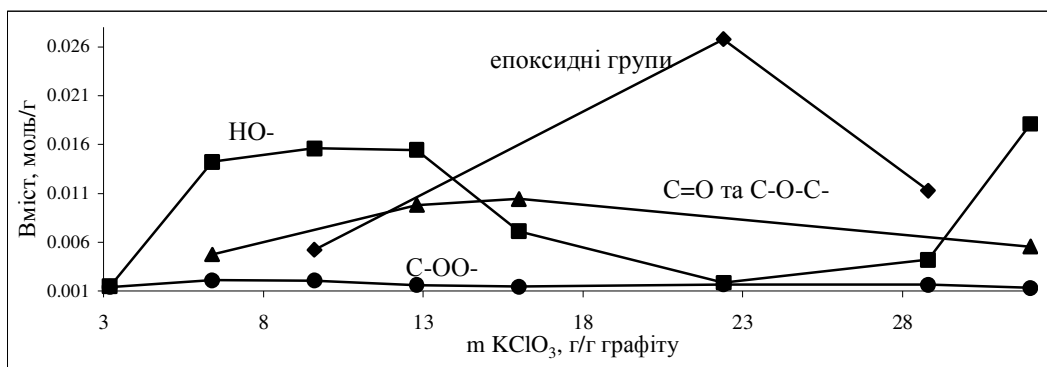
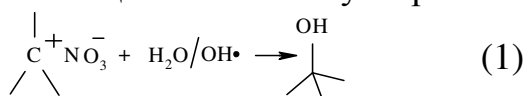


Рис. 1. Загальна динаміка функціональних груп в оксиді графіту

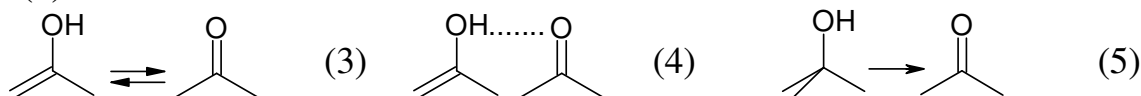
Сукупність літературних та власних експериментальних даних дозволяє виділити первинну функціоналізацію й пов'язані з цим трансформації графітової матриці, та вторинні перетворення – процеси, що зумовлено реакціями первинно утворених функціональних груп.

Видається вірогідним, що функціоналізація графіту починається з утворення гідроксильних груп, можливо при гідролізі інтеркаляту або внаслідок прямої атаки ароматичної структури ОН-радикалом (1). Також на основі ароматичної поліциклічної структури відбувається утворення ендопероксидів (2). Наслідком реалізації процесів (1-2) є загальна деароматизація системи та утворення ненасичених фрагментів структури.

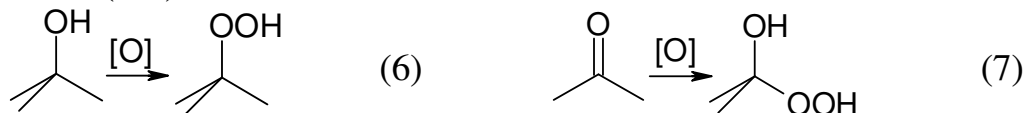


Вторинні перетворення. Накопичення гідроксильних груп має наслідком їх поступову кетонізацію (3) та утворення водневих зв'язків (4). Подальше

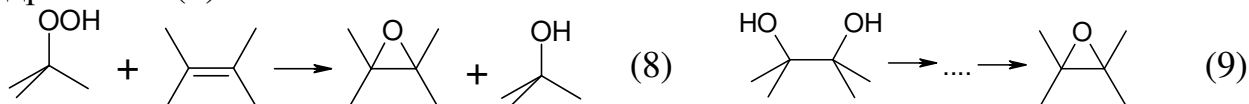
окиснення приводить до незворотнього перетворення гідроксилів на кетонні групи (5):



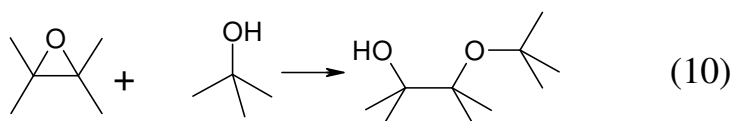
За участі гідроксильних та кетонних груп відбувається утворення гідропероксидів (6-7):



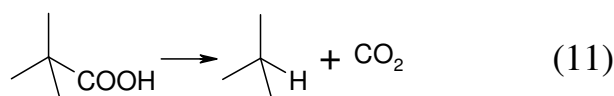
Суттєвий вплив на функціоналізацію карбонової матриці мають епоксидні групи, утворення яких можна пояснити дією гідропероксидів на етенові фрагменти структури за типом реакції Прилежаєва (8). Не можна також виключити утворення епоксидів шляхом стадійної конденсації віцинальних гідроксилів (9):



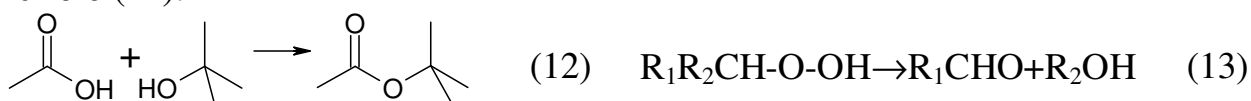
Утворення етерних груп може бути зумовлено реакцією між гідрокси- та епоксигрупами (10):



Невід'ємною складовою хімічних процесів в синтезі Броді є реакція декарбоксилювання, яка інтенсифікується при значному збільшенні кількості окисника (11):



Можна припустити реалізацію інших процесів, а саме, естерифікацію карбоксильних груп (12) та ланцюжок послідовних трансформацій гідропероксидів: виникнення в результаті  $\beta$ -розриву С-С-зв'язку «діркового» дефекту матриці з утворенням альдегідної та спиртової групи (13), окиснення альдегідної групи та формування естерного фрагменту в результаті реакції щойно утвореного карбоксильної групи зі стерично наближеним гідроксидом за схемою (12):



## ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ПОЛИЦИКЛИЧЕСКОГО УГЛЕВОДОРОДА C<sub>11</sub>H<sub>14</sub> МЕТОДАМИ 1D И 2D ЯМР-СПЕКТРОСКОПИИ

*Папаянина Е. С.<sup>1</sup>, Новикова Е. В.<sup>1</sup>, Бычков М. Л.<sup>1</sup>,  
Левандовский И. А.<sup>2</sup>, Гайдай А. В.<sup>2</sup>*

<sup>1</sup> Институт физико-органической химии и углехимии  
им. Л.М. Литвиненко НАН Украины

<sup>2</sup> Национальный технический университет Украины  
“Киевский политехнический институт”

*elena.papayanina@gmail.com*

Использование полициклических углеводородов – производных кубана – в качестве спейсеров для молекулярной электроники является достаточно перспективным. В данной работе представлено исследование углеводорода C<sub>11</sub>H<sub>14</sub> методами ЯМР спектроскопии 1D: <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, DEPT, 2D спектроскопии: HETCOR <sup>1</sup>H-<sup>13</sup>C (HSQC, HMQC), COSYDQ, COSYTQ (рис. 1).

Использование одномерных методов позволило предварительно отнести полосы в протонном и углеродном спектрах к определенным ядрам, DEPT – позволил определить степень замещения углеродных атомов.

Методами двумерной гетероядерной корреляции HSQC и HMQC в комплексе с квантохимическими расчетами установили связь между атомами водорода и углерода.

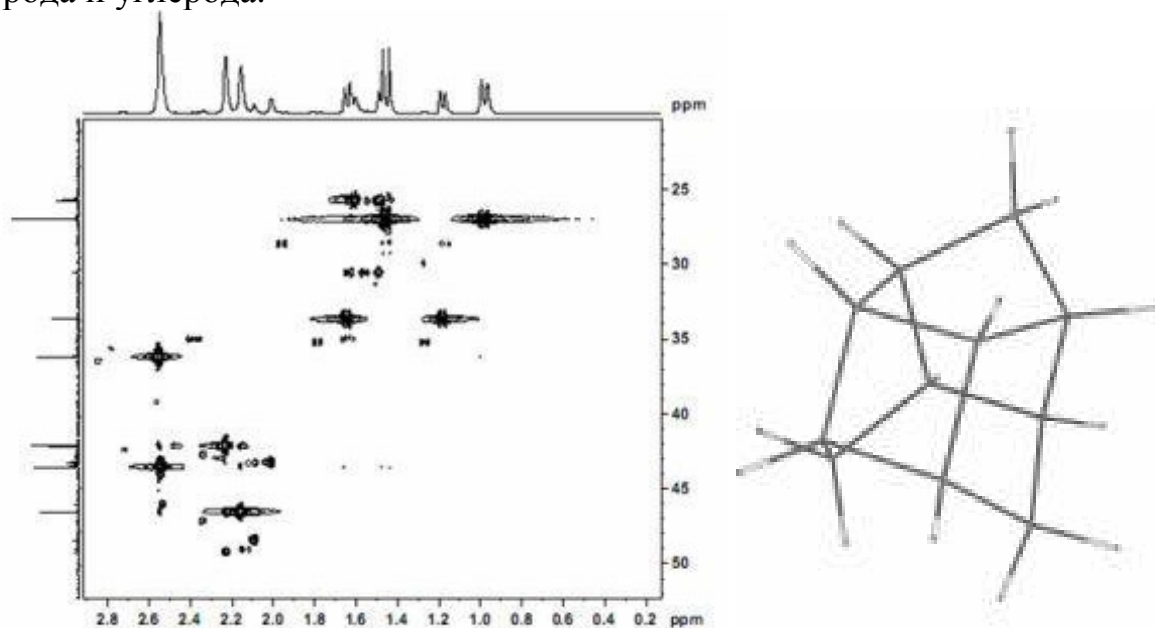


Рис. 1. ЯМР HSQC спектр в растворе CDCl<sub>3</sub> на частоте 400 МГц и структура исследуемого углеводорода C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>

Двумерные гомоядерные спектры COSYDQ, COSYTQ обеспечили прямое наблюдение системы спин-спиновых взаимодействий (ССВ) <sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H в молекуле соединения.

В результате исследования структура синтезированного соединения C<sub>11</sub>H<sub>14</sub> была подтверждена.

## МОДИФІКАЦІЯ ПОВЕРХНІ АЛЮМІНІЄВИХ АМОΡФНИХ СПЛАВІВ, ЯК СПОСІБ РЕГУЛЮВАННЯ ЇХ ФІЗИКО-ХІМІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ

*Переверзєва Т. Г., Герцик О. М., Трубич М. Г., Беднарська Л. М.*

Львівський національний університет імені Івана Франка

*o\_hertsyk@yahoo.com*

Аморфні металеві сплави (АМС) на основі алюмінію легко вкриваються захисними поверхневими шарами, що визначає їх антикорозійну стійкість у агресивних середовищах. Однак, розширення застосування таких матеріалів в екстремальних умовах, а також формування пристроїв та деталей певної конфігурації, вимагає модифікації поверхні. Одним із способів є нанесення полімерних покриттів. Першим етапом модифікації поверхні може бути створення олігопероксидних шарів. У зв'язку з цим, важливою є оцінка формування плівок олігопероксидів на поверхні алюмінієвих АМС від різних чинників.

Первинними плівкоутворюючими речовинами були вибрані гетерофункціональні олігопероксиди на основі вінілацетату (ВА), 2-трет.-бутилперокси-2-метил-5-гексен-3-їну (ВЕР) та малеїнового ангідриду (МА), ВА:ВЕР:МА=1:1:1 (ОП-1) та на основі вінілацетату (ВА), 3-трет.-бутилперокси-3-фенілбутилметилметакрилат (ТБПФМ) та малеїнового ангідриду (МА), тобто ВА:ТБПФМ:МА=1:1:1 (ОП-2) (пероксидні олігомери-плівкоутворювачі синтезовані співробітниками кафедри органічної хімії Національного університету «Львівська політехніка»).

Як металеві електроди використовувались АМС на основі алюмінію у вигляді стрічки товщиною 40 мкм, шириною 20 мкм наступного складу (ат.%):  $Al_{87}Gd_5Ni_8$  (АМС-1);  $Al_{87}Y_4Gd_1Ni_8$  (АМС-2);  $Al_{87}Gd_5Ni_4Fe_4$  (АМС-3);  $Al_{87}Y_4Gd_1Ni_4Fe_4$  (АМС-4), для яких за способом їх виготовлення розрізняють контактну (к) та зовнішню (з) поверхні. Формування покриттів здійснювалось шляхом 10 хвилинного витрування металевих зразків у 1% водно-аміачних розчинах олігопероксидів. Після чого зразки висушувались при температурі 293 К. Стійкість одержаних покриттів досліджували у 0,5 М водному розчині NaCl.

Аналіз результатів потенціометричного дослідження, а саме величини, часу ( $\tau$ ) та швидкості ( $\nu$ ) встановлення стаціонарного потенціалу ( $E_{ст}$ ) на обох поверхнях АМС-електродів у розчині натрій хлориду показало, що в даних умовах добавки Y підвищують корозійну стійкість сплаву, а добавки Fe – знижують (табл. 1). Оцінка стійкості плівок, нанесених на поверхню сплавів з 1,0-% водно-аміачних розчинів, свідчить про залежність спорідненості плівкоутворювачів не тільки від елементного складу АМС на основі алюмінію, але й від ступеня кристалічності. Попереднє формування олігопероксидного шару з ОП-1 підвищує стійкість поверхні до розчинення у 0,5 М водному розчині NaCl, тоді як формування олігопероксидного шару з ОП-2 не є ефективним для даних поверхонь алюмінієвих сплавів, про що свідчить зсув значення стаціонарних потенціалів у від'ємну область.

Необхідно враховувати, що в процесах отримання полімерних покриттів досить важливу роль відіграють процеси змочування твердих поверхонь олігомерними і полімерними молекулами. Хороше змочування є необхідною умовою адгезійного сполучення і високих фізико-механічних властивостей матеріалів. У зв'язку з цим, вимірювали крайові кути змочування поверхонь АМС 1,0-% водно-аміачними розчинами олігопероксидів (табл. 2) та розраховували роботу адгезії.

Таблиця 1. Результати потенціометричних досліджень взаємодії АМС, попередньо покритих плівкою, у 0,5 М водному розчині NaCl

АМС	Поверхня	-			ОП-1			ОП-2		
		-E <sub>ст</sub> , В	$\tau$ , с	$\nu \cdot 10^4$ , В/с	-E <sub>ст</sub> , В	$\tau$ , с	$\nu \cdot 10^4$ , В/с	-E <sub>ст</sub> , В	$\tau$ , с	$\nu \cdot 10^4$ , В/с
1	к	0,50	1320	0,8	0,52	1500	1,5	0,50	1500	1,0
	з	0,51	1920	4,0	0,51	1500	0,9	0,48	1500	8,2
2	к	0,43	1740	6,2	0,49	1320	1,0	0,45	1500	0,6
	з	0,49	1320	7,3	0,47	1380	0,8	0,46	1500	0,5
3	к	0,60	1860	5,0	0,47	1260	1,0	0,46	1320	1,5
	з	0,38	2400	11,6	0,46	1800	1,0	0,47	1500	1,0
4	к	0,32	2880	3,1	0,49	1200	0,2	0,44	1740	0,5
	з	0,23	3540	0,8	0,48	1200	1,0	0,45	1740	0,7

Таблиця 2. Результати вимірювання крайового кута змочування поверхонь АМС 1,0% водно-аміачними розчинами ОП

АМС	Поверхня	ОП-1		ОП-2	
		cos $\theta$	W <sub>адг.</sub> , Дж/м <sup>2</sup>	cos $\theta$	W <sub>адг.</sub> , Дж/м <sup>2</sup>
Al <sub>87</sub> Gd <sub>5</sub> Ni <sub>8</sub>	к	0,732	0,089	0,625	0,083
	з	0,753	0,090	0,446	0,074
Al <sub>87</sub> Y <sub>4</sub> Gd <sub>1</sub> Ni <sub>8</sub>	к	0,783	0,092	0,704	0,087
	з	0,784	0,092	0,613	0,082
Al <sub>87</sub> Gd <sub>5</sub> Ni <sub>4</sub> Fe <sub>4</sub>	к	0,746	0,090	0,508	0,077
	з	0,766	0,090	0,653	0,084
Al <sub>87</sub> Y <sub>4</sub> Gd <sub>1</sub> Ni <sub>4</sub> Fe <sub>4</sub>	к	0,724	0,088	0,588	0,081
	з	0,768	0,091	0,385	0,071

Результати вимірювання крайового кута змочування (табл. 2) поверхонь АМС водно-аміачними розчинами ОП-1 та ОП-2 та розраховані значення роботи адгезії корелюють з результатами потенціометричного вимірювання. Чим краще змочується поверхня сплавів розчинами і більше значення роботи адгезії, тим стійкішою є утворена плівка.

## ОТРИМАННЯ СРІБНИХ ТОЧКОВО-КОНТАКТНИХ НАНОСТРУКТУР МЕТОДОМ ЕЛЕКТРОХІМІЧНОЇ КОМУТАЦІЇ В АВТОКОЛИВАЛЬНОМУ РЕЖИМІ

*Пилипенко О. І.<sup>1</sup>, Поспелов О. П.<sup>1</sup>, Александров Ю. Л.<sup>1</sup>, Камарчук Г. В.<sup>2</sup>*

<sup>1</sup> Національний технічний університет «Харківській політехнічний інститут»

<sup>2</sup> Фізико-технічний інститут низьких температур ім. Б.І. Веркіна  
*pilipenkoai@mail.ru*

Однією з особливостей розвитку науки в останні десятиліття є розширення спектру задач, які вирішуються за допомогою використання нанорозмірних матеріалів [1]. Особливе місце серед таких матеріалів займають точкові контакти – унікальні структури, що утворюються при торканні двох масивних провідників на малій площі [2]. Дослідження властивостей точкових контактів дозволяє отримати детальну інформацію про будову кристалічних решіток металів, зокрема особливості електрон-фононої взаємодії в металах. Нещодавно проведені роботи показали, що такі структури можуть бути використані і в якості високочутливих детекторів газів [3]. Це обумовлює актуальність проблеми розробки нових способів їх отримання.

Перспективним напрямком для отримання точкових контактів є використання електрохімічних прийомів синтезу. Густина струму та потенціал, які визначають швидкість, напрямок і природу електрохімічної реакції на межі «електрод-електроліт», дозволяють легко контролювати процес. Одним з найбільш простих і надійних електрохімічних способів отримання металевих точкових контактів є спосіб, заснований на використанні автоколивального ефекту електрохімічної комутації [4].

В якості базового варіанту в даному випадку використовується відомий механічний спосіб «голка-ковадло». Отримані таким чином структури мають низьку концентрацію дефектів структури і великі значення довжини вільного пробігу носіїв заряду. При цьому перенос носіїв заряду в балістичному режимі відбувається вже при кімнатній температурі, що свідчить про високу якість таких структур. Результат досягається за рахунок того, що механічне зведення електродів замінюється на переміщення верхівки дендрита в процесі його росту в електричному полі. В момент комутації дендрит представляє собою так званий протяжний елемент з розподіленим потенціалом в якому частина поверхні дендриту, розташована безпосередньо в місці дотику до протиелектроду, поляризована анодно, а основа дендриту – катодно. Це приводить до електрохімічного розчинення матеріалу точкового контакту і його наступного руйнування. Після руйнування в міжелектродному просторі знов спостерігається ріст дендриту і утворення нового точкового контакту. В подальшому вказані стадії процесу багаторазово циклічно повторюються. При цьому всі цикли відбуваються в автоматичному режимі без зовнішнього впливу і фіксуються у вигляді коливань опору електрохімічної комірки.

Досліджувана електрохімічна система складалася зі срібних електродів і розчину нітрату срібла з концентрацією 0,5 моль/дм<sup>3</sup>. Отримання електродів

включало попередню обробку поверхні срібних заготовок в стандартних розчинах знежирювання та травлення. Для отримання голки застосовувалась електрохімічна розмірна обробка кінцевої частини дроту. Синтез та дослідження властивостей точкових контактів виконували на спеціально сконструйованому вимірювальному комплексі, який дозволяв отримувати контакти в гальваностатичному або потенціостатичному режимі і одночасно проводити вимірювання їх характеристик на змінному струмі.

Автоколивальний ефект спостерігався в широкому діапазоні струмів – від 1 до 1000 мкА. Виготовлені зразки точкових контактів мали електричний опір в межах від 0,1 до 2000 Ом. Було помічено, що збільшення робочої величини струму приводить до формування точкових контактів з переважно низькими значеннями опору порядку 0,1-5,0 Ом, руйнування яких потребує більшої кількості електрики і приводить до зниження інтенсивності автоколивань.

Отримані за даним способом точкові контакти проявляли чутливість до дії різних газів, зокрема оксидів азоту і хлороводню. Реакція контактів проявлялась у вигляді зміни їх електричного опору в 3-10 разів під впливом зовнішнього агенту з наступним поверненням до початкового стану в результаті релаксації після припинення дії газу. Більшість зразків точкових контактів витримували декілька циклів дії і при цьому суттєво не змінювали своїх характеристик.

Таким чином, в системі реалізується автоматичний режим утворення-руйнування срібних точкових контактів з широким діапазоном параметрів, що дозволяє створювати велику кількість структур впродовж невеликого проміжку часу. Шляхом відключення електрохімічної комірки від джерела живлення можна перервати процес і вибрати контакт з необхідними характеристиками. Отримані срібні точкові контакти можуть використовуватись в фундаментальній фізиці для дослідження особливостей будови металів, а також в аналітичній техніці при виготовленні чутливих елементів сенсорів для аналізу газових середовищ.

[1] Cao G. Nanostructures&Nanomaterials: Synthesis, properties&applications / Cao G. – London: Imperial College Press, 2004. – 448 p.

[2] Naidyuk Yu.G. Point-Contact Spectroscopy / Yu.G. Naidyuk, I.K. Yanson. – Berlin/Heidelberg/New York/HongKong/London/Milan/Paris/Tokyo: Springer, 2005. – 300 p.

[3] Kamarchuk G.V. Point-Contact Sensors: New Prospects for a nanoscale Sensitive Technique / Kamarchuk G.V., Pospelov O.P., Yeremenko A.V., Faulgues E., Yanson I.K. // Europhys. Lett., 2006. – Vol. 76, № 4(4), p. 575-581.

[4] Пат. 32638 Україна, МПК7 В 82 В 3/00. Спосіб одержання провідних наноструктур / Поспелов О.П., Камарчук Г.В., Фісун В.В., Александров Ю.Л., Пилипенко О.І.; заявник та патентовласник Національний технічний університет „Харківський політехнічний інститут”. - №32638; заявл. 02.01.08; опубл. 26.05.08, Бюл. №10.



## КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ В СИСТЕМЕ N-ГИДРОКСИФТАЛИМИД - АЦЕТАТ КОБАЛЬТА (II) В УКСУСНОЙ КИСЛОТЕ

*Плехов А. Л., Куц О. В., Компанец М. А., Опейда И. А.*

Институт физико-органической химии и углехимии

им. Л.М. Литвиненко НАН Украины, Донецк,

*opeida@infou.donetsk.ua*

Каталитическая система  $\text{Co}(\text{OAc})_2$  - N-гидроксифталимид (NHPI) используется для селективного окисления молекулярным кислородом алканов, алкиларенов, алкилпиридинов, ацеталей, спиртов, в реакциях эпоксидирования алкенов. Добавление солей металлов переменной валентности повышает каталитическую эффективность N-гидроксифталимида. При этом соли металлов выполняют двойную функцию: участвуют в стадии инициирования, а также катализируют распад образующихся гидропероксидов. Нитроксильный радикал фталимид-N-оксил (PINO), генерируемый из N-гидроксифталимида (NHPI) в присутствии  $\text{Co}(\text{OAc})_2$ , является основной реакционной частицей в процессе окисления молекулярным кислородом.

В представленной работе с помощью метода  $^1\text{H}$  ЯМР-спектроскопии получены доказательства образования промежуточного комплекса между компонентами каталитической системы NHPI и  $\text{Co}(\text{II})$ . Данные по изменению относительных химических сдвигов протонов бензольного кольца NHPI в присутствии ацетата кобальта позволили рассчитать константу устойчивости комплекса ( $K_p = 29,7$  л/моль). В уксусной кислоте  $\text{Co}(\text{OAc})_2$  существует в виде октаэдрического комплекса  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{OAc})_2(\text{HOAc})_4]$ , где два координационных места заняты ацетат-анионами и четыре места уксусной кислотой, которая является очень слабым лигандом и легко вытесняется из координационной сферы кобальта. Можно предположить, что N-гидроксифталимид входит во внутреннюю координационную сферу металла в форме лиганда, замещая уксусную кислоту. Распад комплекса приводит к образованию фталимид N-оксильного радикала (PINO), который дальше участвует в каталитическом цикле окисления органических субстратов. Координируясь с двухвалентным кобальтом, NHPI становится каталитически активным, что и обеспечивает образование PINO.

Показано, что молекулы субстратов с разной энергией C-H связи (кумол, этилбензол, толуол) также принимают участие в комплексообразовании. В  $^1\text{H}$  ЯМР-спектрах наблюдаются изменения относительных химических сдвигов протонов алкилбензолов в уксусной кислоте в присутствии ацетата кобальта, что свидетельствует об участии субстратов в формировании координационной сферы кобальта, т.е. об образовании малопрочных лабильных каталитических комплексов. Константы устойчивости комплексов субстрат -  $\text{Co}(\text{II})$  имеют практически одинаковые значения ( $K_p = (1,11 - 1,89)$  л/моль), что может свидетельствовать о едином типе образующихся координационных связей с  $\text{Co}(\text{OAc})_2$ .

Величини констант устойчивости комплексов подтверждают предположение о том, что NHPI входит во внутреннюю сферу ( $K_p = 29,7$  л/моль), а субстраты во внешнюю координационную сферу ( $K_p = (1,11 - 1,89)$  л/моль) металла.

## ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОРИСТЫХ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ИЗ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ

*Плехова Е. Л., Лесишина Ю. О., Дмитрук А. Ф.*

Донецкий национальный университет экономики и торговли  
имени Михаила Туган-Барановского  
*lamedd@mail.ru*

Работа заключалась в исследовании электрических и кислотно-основных свойств пористых углеродных материалов из растительного сырья.

Пористые углеродные материалы (ПУМ) получали карбонизацией растительного сырья (опавшей листвы) при температуре 200 °С в течение 30 минут, затем карбонизат охлаждали до комнатной температуры и выдерживали 50 раз при температуре 600 °С в течение 15 минут [1] – образец обозначен как ПУМ\_0. Для сравнения по той же методике были получены ПУМ на основе листвы, предварительно обработанной соляной кислотой – ПУМ\_(НСl) и образцы, в качестве исходного сырья для которых использовали целлюлозу – ПУМ\_Ц.

Характеристики ПУМ представлены в таблице 1.

Табл. 1 Характеристики образцов ПУМ

Образец	Зольность, %	рН водной вытяжки	Элементный анализ, %				S <sub>БЭТ</sub> , м <sup>2</sup> /г
			C <sup>daf</sup>	H <sup>daf</sup>	S <sup>daf</sup>	O <sup>daf</sup> <sub>dif</sub>	
ПУМ_0	12,50	10,20	39,90	1,60	0,40	15,40	174
ПУМ_(НСl)	6,00	6,70	63,40	3,07	0,59	22,24	264
ПУМ_Ц	0,05	6,80	89,80	1,93	0,68	4,86	294

Из таблицы видно, что полученные ПУМ существенно отличаются по содержанию углеродной и минеральной частей. С увеличением доли углерода наблюдается рост величины удельной поверхности ПУМ; образец ПУМ\_0, характеризующийся максимальной зольностью, обуславливает щелочную среду водной вытяжки.

Величина рН точки нулевого заряда (ТНЗ) ПУМ\_0, определенная методом потенциометрического титрования, составляет 8,5; ПУМ\_(НСl) – 7,5; ПУМ\_Ц – 6,5. С уменьшением зольности ПУМ ТНЗ смещается в кислую область, при этом разница между значением рН<sub>ТНЗ</sub> и рН водной вытяжки ПУМ уменьшается.

Установлено, что с ростом рН системы ПУМ – водный раствор КСl происходит увеличение плотности поверхностного заряда ПУМ\_0 и ПУМ\_Ц, для ПУМ\_(НСl) имеет место уменьшение этого показателя. Возможно, между содержанием минеральных веществ в ПУМ и величиной заряда поверхности имеет место зависимость – снижение зольности образцов приводит к уменьшению величины заряда поверхности.

В водной среде поверхности ПУМ\_0 и ПУМ\_(HCl) заряжены положительно, тогда как заряд поверхности ПУМ\_Ц практически равен нулю.

Наибольшим значением  $\zeta$ -потенциала, определенным методом электроосмоса, обладает ПУМ\_(HCl). Это свидетельствует о том, что толщина двойного электрического слоя в водной суспензии ПУМ\_(HCl) больше, чем в ПУМ\_0 и ПУМ\_Ц. При проведении электроосмоса отмечалось движение жидкой фазы к положительно заряженному электроду. Следовательно, диффузная часть двойного электрического слоя всех образцов ПУМ заряжена отрицательно, а углеродная поверхность при значении рН раствора, равном рН водной вытяжки, положительно.

Для определения кислотно-основных центров адсорбции ПУМ использовали индикаторный метод [2], основанный на адсорбции одноосновных красителей на твердой поверхности из водной среды. В качестве красителей применяли о-нитроанилин, метиловый оранжевый, бромтимоловый синий и индигокармин, что позволило регистрировать кислотно-основные центры поверхности в диапазоне  $pK_a$  от -0,29 до 12,8. Химическую природу адсорбционных центров подтверждали методами ИК-спектроскопического и рентгенофазового анализов.

Результаты адсорбции красителей показали, что на поверхности ПУМ присутствуют кислотно-основные центры, характеризующиеся значениями  $pK_a$  3,4–12,8 и  $pK_a \leq -0,29$ . Адсорбция метилового оранжевого, бромтимолового синего и индигокармина может быть обусловлена присутствием на поверхности кислотно-основных центров органической природы, а именно карбоксильных и фенольных функциональных групп. Адсорбция о-нитроанилина может протекать на кислотных центрах Льюиса неорганической природы, обусловленных наличием большого количества кальцита в ПУМ\_0. Однако, в ПУМ\_Ц и ПУМ\_(HCl) кальцит обнаружен не был, а значения предельной адсорбции о-нитроанилина и фенола ( $pK_a = 9,98$ ) достаточно высокие, причем адсорбция фенола на ПУМ Ц превышает значение предельной адсорбции о-нитроанилина. Поэтому, учитывая разную природу ( $pK_a$ ) о-нитроанилина и фенола и сходство в их строении (размеры молекул, наличие бензольного кольца) можно сделать вывод, что основной вклад в адсорбционные взаимодействия ПУМ с такого рода веществами вносят не кислотно-основные, а дисперсионные взаимодействия.

[1] Zhenhui Kang et al 2005 Nanotechnology 16. – P.1192 – 1195

[2] Танабе К. Твердые кислоты и основания. – М.: Мир, 1973. – 183 с.

## МОДЕЛИ СОЛЬВАТАЦИИ РЕАГЕНТОВ В ТЕРМОДИНАМИКЕ ХИМИЧЕСКИХ РАВНОВЕСИЙ

*Пономарёв А. И., Бондарев Н. В.*

Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина  
*Entey5@yandex.ru*

Сочетание термодинамических и модельных подходов позволяет выявить не только вклады энтальпийных и энтропийных факторов сольватации реагентов в изменение силы электролита или устойчивости комплексов, но и дает информацию о причинах (механизмах) влияния растворителя на термодинамику химических реакций. Поэтому развитие моделей сольватации является актуальной задачей термодинамики химических равновесий.

Модели сольватации реагентов: электростатическая, учитывающая диэлектрические свойства растворителя; химические (донорно-акцепторные) на основе параметров Димрота-Райхардта и Камлета-Тафта; модель Гильдебранда на основе параметров растворимости (плотности энергии когезии) реализованы в анализе термодинамики равновесий диссоциации карбоновых кислот и устойчивости коронатов калия (18-краун-6K<sup>+</sup>) в водно-органических растворителях.

Показано, что проблема выбора адекватной модели тесно связана с вопросами отбора, унификации и обработки экспериментальных данных. Поэтому для выявления закономерностей влияния диэлектрических, донорно-акцепторных свойств и плотности энергии когезии растворителя на термодинамику равновесий диссоциации и комплексообразования использованы аквамолярные термодинамические параметры – унифицированные константы химических равновесий, что позволило исключить влияние вклада упаковочного члена.

Показано, что проблема критериев адекватности моделей сольватации является одной из основных, так как при отсутствии строгой теории растворов выбор оптимальной модели из совокупности физически допустимых представляет довольно сложную задачу. Поэтому корреляционно-регрессионный анализ содержал такие основные этапы: 1) построение системы дескрипторов (свойств растворителей), которые существенно влияют на энергию Гиббса диссоциации или комплексообразования; 2) разработка моделей сольватации реагентов, отображающих общее содержание взаимосвязей между свойствами растворителя и термодинамикой химического равновесия; 3) количественная оценка параметров модели; 4) проведение достаточно обоснованной дискриминации моделей сольватации. Для дискриминации моделей сольватации использованы статистические критерии проверки гипотез с помощью современного пакета статистического анализа данных STATISTICA 6.0.

Регрессионный анализ зависимости энергии Гиббса ( $\Delta_r G^\circ(C_{sm})$ , кДж/моль) диссоциации карбоновых кислот и энергии Гиббса устойчивости короната калия от донорно-акцепторных ( $E_T^N$  – нормализованный параметр Димрота-

Райхардта,  $B_{KT}$  – нормализованный параметр Камлета-Тафта), диэлектрических ( $1/\epsilon_N$ ,  $\epsilon_N$  – нормализованная диэлектрическая проницаемость) свойств и плотности энергии когезии ( $\delta_N^2$ ) водно-органических растворителей состоял в проверке коллинеарности дескрипторов; оценке параметров регрессионной зависимости; оценке стандартной ошибки  $s$  коэффициентов регрессии; проверке нулевой гипотезы о значимости уравнения регрессии по  $F$ -критерию (критерий Фишера); проверке нулевой гипотезы о значимости коэффициентов регрессии по  $t$ -критерию (критерий Стьюдента); оценке адекватности регрессионной модели на основе анализа остатков.

Оценка коэффициентов уравнений регрессии проведена методом наименьших квадратов (МНК). Факторные признаки (дескрипторы) для построения моделей взаимосвязи отбирались шаговым регрессионным анализом. Наличие мультиколлинеарности и наиболее значимые дескрипторы выявлены построением корреляционной матрицы. Численная проверка независимости остатков проведена с помощью Durbin – Watson теста. Адекватность построенной модели подтверждена анализом расстояний Махаланобиса и Кука.

В качестве примера на рисунке показано, что наиболее значимыми факторами, определяющими зависимость энергии Гиббса диссоциации уксусной кислоты от состава смешанных растворителей, являются диэлектрическая проницаемость и плотность энергии когезии.

$$\Delta_r G_d^{\circ}(\text{HAc}) = (37,3 \pm 2,8) + (3,62 \pm 0,51) \cdot \epsilon_N^{-1} - (13,2 \pm 2,7) \cdot \delta_N^2$$

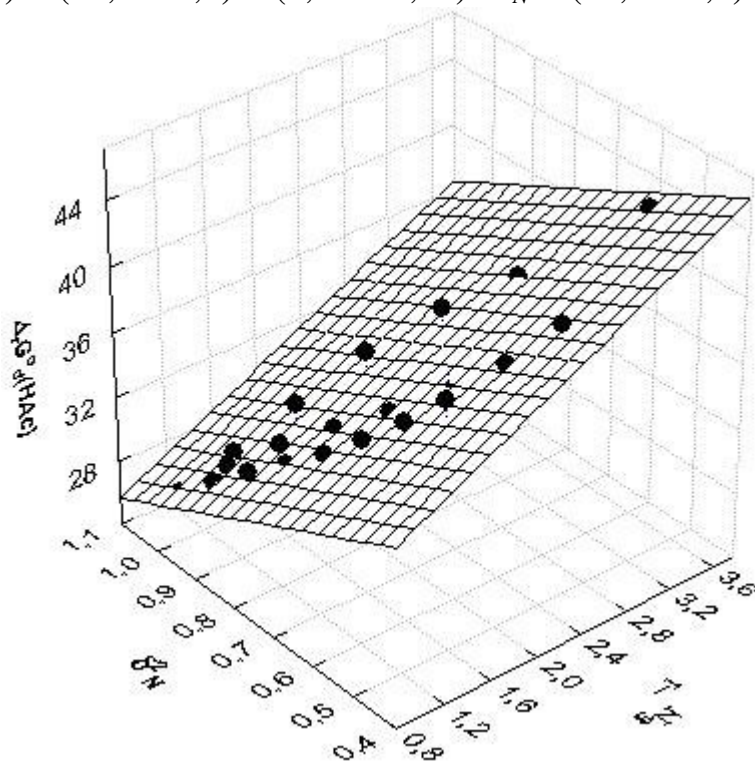


Рисунок. Зависимость энергии Гиббса диссоциации уксусной кислоты  $\Delta_r G_d^{\circ}(\text{HAc})$  от свойств водно-органических (вода-метанол, вода-этанол, вода-пропан-2-ол) растворителей  $\epsilon_N^{-1}$  и  $\delta_N^2$

## ВПЛИВ ТЕРМІЧНОЇ ОБРОБКИ НА АДСОРБЦІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ КАЛЬЦІЙ ГІДРОКСИЛАПАТИТУ

*Ротар Д. М., Волощук А. Г.*

Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича  
*v\_diychuk@ukr.net*

Науковий і практичний інтерес до кальцій гідроксилапатиту зумовлений тим, що за кристалічною будовою і фізико-хімічними властивостями він максимально наближений до кісткової тканини людей і тварин. Біосумісність  $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$  з живим організмом зробила його найбільш перспективним сучасним матеріалом для виготовлення кісткових імплантатів і забезпечила широке застосування у хірургії та ортопедії. Разом з тим в останній час, появилася значна кількість наукових публікацій в яких досліджуються адсорбційні властивості  $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ .

Наявність різних за природою і характером активних поверхневих груп, висувають кальцій гідроксилапатит в ряд ефективних адсорбційних матеріалів, які можуть бути використані для очищення води від йонних та молекулярних забруднень.

В цій роботі, методом рН-метрії, досліджено вплив термічної обробки на адсорбційну здатність дисперсного  $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$  по відношенню до йонів  $H^+$  та  $OH^-$ . Встановлено, що температура попередньої термічної обробки впливає на характер зміни рН водних суспензій  $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$  з часом. Так, для зразків прокалених при  $150^\circ C$ , величина рН суспензій з часом зменшується. Для зразків прокалених при  $500^\circ C$ ,  $750^\circ C$  і  $1000^\circ C$  – навпаки, рН суспензій з часом зростає. При цьому, чим вища температура прокалювання, тим більш помітною є зміна рН. Наприклад, для зразків прокалених при  $500^\circ C$  зміна рН (суспензійний ефект) становить 0,1 тоді, як для зразків прокалених при  $1000^\circ C$ , ця величина вже складає 1,8.

Показано, що величина і знак суспензійного ефекту дозволяють зробити певні висновки про характер адсорбційних процесів, які відбуваються в системі  $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$  – водне середовище. Для зразків прокалених при  $150^\circ C$  спостерігається від'ємний суспензійний ефект, що може бути викликане адсорбцією йонів  $OH^-$  на поверхні кальцій гідроксилапатиту. У випадку зразків прокалених при  $500^\circ C$ ,  $750^\circ C$  і  $1000^\circ C$  має місце додатний суспензійний ефект, що свідчить про підвищення концентрації йонів  $OH^-$  у водному середовищі, яке може бути пов'язане з адсорбцією йонів  $H^+$  на поверхні  $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ .

Таким чином, проведені дослідження показали, що в залежності від температури попереднього прокалювання, на поверхні  $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$  формуються адсорбційні центри різної природи – при термічній обробці нижче  $500^\circ C$  домінують позитивно заряджені центри, а термічна обробка при вищих температурах призводить до утворення негативно заряджених адсорбційних центрів.

## ВПЛИВ РЕАКЦІЙНОГО СЕРЕДОВИЩА НА ШВИДКІСТЬ РЕАКЦІЙ ЕЛЕКТРОФІЛЬНОГО ОКИСНЕННЯ

*Самсонова І. І., Мацюк Н. В., Дутка В. С.*

Львівський національний університет імені Івана Франка,  
*Natalya\_macyuk@mail.ru*

Реакції електрофільного окиснення широко використовують для одержання епоксидів, сульфоксидів, N-оксидів та ін. Як окисники в таких процесах часто застосовують пероксикислоти (ПК), які мають ряд переваг перед іншими окислювальними агентами. Окислювальні реакції за участю ПК проходять гладко, при цьому процес розділення отриманих продуктів проходить легко. В даній роботі наведено результати дослідження впливу природи розчинника на швидкість реакції епоксидування  $\alpha$ -пінену або  $\Delta^3$ -карену пероксидекановою кислотою (ПДК). З найбільшою швидкістю процес перебігає в дихлоретані та бензені, тоді як в діоксані та етилацетаті швидкість процесу найменша. За температурною залежністю сумарних констант швидкості реакції було розраховано енергії активації процесу, які лежать в межах  $20,4 \div 57,9$  кДж/моль. Розраховані параметри  $\Delta H^\ddagger$  та  $\Delta S^\ddagger$  перехідного стану. Відзначено лінійний зв'язок між величинами  $\Delta H^\ddagger$  та  $\Delta S^\ddagger$ , тобто в умовах наших дослідів спостерігається компенсаційний ефект. Компенсаційний ефект вказує на складність впливу розчинника на швидкість реакції. Знайдено кореляційні рівняння, які зв'язують сумарні константи швидкості окиснення з основними фізико-хімічними параметрами розчинників. Показано, що визначальний вплив на швидкість процесу має основність реакційного середовища. Швидкість окиснення піридину, хіноліну та акридину ПДК також значно залежить від розчинника в якому проводять процес. В пропанолі-2 та ацетоні окиснення цих сполук протікає з найменшою швидкістю в дихлоретані та нітробензені – швидкість процесу найвища. Як у випадку окиснення  $\alpha$ -пінену,  $\Delta^3$ -карену, піперидину, хіноліну та акридину ПДК, механізм реакції включає швидке формування проміжної сполуки  $\alpha$ -пінену з ПДК, яка розкладаючись на другій стадії дає продукти реакції. Запропоноване кінетичне рівняння, яке описує досліджувані окислювальні процеси за участю пероксикислот. Проведені квантово-хімічні розрахунки досліджуваних процесів. Знайдені теплоти утворення вихідних речовин та продуктів реакції. Розраховані теплові ефекти окислювальних процесів.

Розрахунок та побудова поверхонь потенціальної енергії досліджуваних процесів вказує на одностадійний узгоджений механізм реакції.



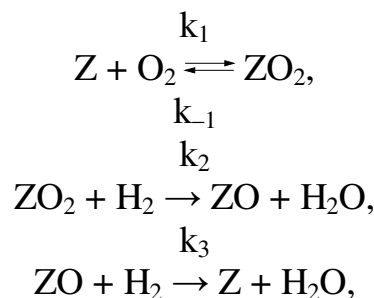
## КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ ВОДОРОДА И МОНООКСИДА УГЛЕРОДА НА ФОСФАТАХ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ (ФПМ) И СИСТЕМАХ Pt(Pd)/ФПМ

*Лесняк В. В., Яцимирский В. К., Сафонова В. В., Болдырева О. Ю.*

Київський національний університет імені Тараса Шевченка

*lisnyak@univ.kiev.ua*

В данной работе представлены результаты изучения активности фосфатов переходных металлов и систем, сформированных при восстановлении водородом ряда фосфатов Nb(IV), Mo(III), W(IV) с нанесенными Pt(Pd), в реакциях каталитического окисления H<sub>2</sub> в газовых смесях с избытком кислорода. Показано, что в реакции окисления H<sub>2</sub> системы Pt(Pd)/ФПМ проявляют каталитическую активность, превышающую активность традиционных нанесенных Pt(Pd)-катализаторов с таким же содержанием нанесенных металлов и близкими значениями удельной поверхности, и существенно превышают каталитическую активность чистых оксидов и фосфатов. Кинетических закономерности реакции окисления H<sub>2</sub> изучены на системах Pt(Pd)/фосфат переходного металла (WP<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, NbP<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, MoP<sub>3</sub>O<sub>9</sub>, NaMoP<sub>2</sub>O<sub>7</sub> и др.). Кинетика реакции окисления водорода на данных катализаторах объяснена в рамках механизма Или-Ридила:



где Z – активный центр поверхности. Приведенной схеме соответствует следующее уравнение для скорости реакции:

$$r = \frac{2k_1k_2C_{O_2}C_{H_2}}{k_1C_{O_2}\left(1 + \frac{k_2}{k_3}\right) + k_2C_{H_2} + k_{-1}} \quad (1)$$

Показано, что в реакции окисления CO фосфаты переходных металлов проявляют активность, превышающую активность чистых оксидов соответствующих металлов и нанесенных катализаторов 0,5 % мас. Pt(Pd)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с близкими значениями удельной поверхности.

Комплекс физических методов: РФА, РСМА, РФЭС, СЭМ, ТЭМ был использован для определения фазового состава объема катализаторов, изучения состава и строения приповерхностного слоя, зарядового состояния металлов в приповерхностном слое и морфологии нано- и микрочастиц Pt(Pd) в поверхностном и приповерхностном слое.

Реакция окисления  $H_2$ , по-видимому, протекает на границе раздела фаз – металлических Pt(Pd) и переходных металлов в составе фосфатов, способных менять степень окисления в ходе каталитической реакции, причем *red-ox* превращения переходных металлы стабилизированы фосфатной матрицей. При этом активные в катализе участки поверхности включают платиновый металл и частично восстановленный переходный металл фосфатной матрицы. Реакция окисления CO на катализаторах – фосфатах переходных металлов протекает на  $W^{4+}$ ,  $Mo^{4+}$ ,  $Nb^{4+}$ ,  $Re^{4+}$  – металлах, находящихся в нехарактерных низких степенях окисления и способных в условиях каталитической реакции к восстановлению/окислению и формированию активной пары, например,  $W^{4+/5+}$ . Отметим, что высокая кислотность поверхности фосфатов облегчает десорбцию с поверхности продукта реакции ( $CO_2$ ), что способствует повышению каталитической активности систем Pt(Pd)/ФПМ.

## ВПЛИВ рН ТА СПОСОБИ МОДИФІКУВАННЯ ПОВЕРХНІ CdSb НА ЙОГО ЕЛЕКТРОДНИЙ ПОТЕНЦІАЛ У РОЗЧИНАХ КОНТАКТНОГО ВИДІЛЕННЯ КУПРУМУ

*Сема О. В., Волощук А. Г., Кобаса І. М.*

Чернівецький національний університет імені Ю.Федьковича

*oksisema@rambler.ru*

Відомо [1,2], що суттєвий вплив на процес контактного виділення металів має рН електроліту та стан поверхні електроду і хімічна форма катіона металу в розчині.

Термодинамічний аналіз системи CdSb-H<sub>2</sub>O [3] показав, що в залежності від рН середовища поверхня CdSb може знаходитися як в активному так і в пасивному станах. Активний стан поверхні напівпровідника зумовлений процесами його розчинення в сильноокислих розчинах (рН<2).

В слабоокислих, нейтральних і слаболужних середовищах на поверхні монокристалів CdSb формуються оксидні та гідроксидні сполуки. Такими сполуками в залежності від рН та величини потенціалу окисника можуть бути Sb(OH)<sub>3</sub>, HSbO<sub>2</sub>, Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cd(OH)<sub>2</sub>. Зрозуміло, що різний хімічний стан поверхні напівпровідника буде в значній мірі впливати на реакцію контактного виділення Купруму, оскільки остання, як уже відзначалося відбувається за участю поверхневих атомів кадмію.

Оптимальними умовами виділення Купруму буде атомарно чиста поверхня CdSb, тобто поверхня, вільна від оксидних і гідроксидних сполук. З другого боку рН визначає форму існування іонів Купруму у водному розчині. Відомо, що в залежності від рН, Купрум у водних розчинах може існувати у вигляді іонів Cu<sup>2+</sup>, CuOH<sup>+</sup>, Cu(OH)<sub>2</sub><sup>°</sup>, Cu(OH)<sub>3</sub><sup>-</sup> та Cu(OH)<sub>4</sub><sup>2-</sup>.

Результати, що відображають вплив рН розчинів системи HCl-NaCl на потенціал CdSb-електродів, які піддавалися різній попередній обробці зображені на рис. 1 та 2.

Як видно із наведених даних, залежності E=f(pH) для CdSb-електродів представляють собою характерні S-подібні криві, що мають тенденцію до різкого зниження значень потенціалу при рН>2,5. При цьому величини максимальних значень потенціалу, які досягаються при рН 2,4-2,6, залежать від способу попередньої обробки поверхні електроду і складають 0,028 В для хімічно травлених електродів, і 0,06 В для анодно поляризованих електродів. Характерно, що у розчинах з рН<2,5 потенціали CdSb-електроду лежать в області від'ємних значень, і найнижче значення (-0,036 В) спостерігається для електроду, який піддавався попередній анодній поляризації. Дана обставина підтверджує відомий факт, що хімічний стан поверхні CdSb-електроду залежить від способу попередньої обробки, і найбільш активною в електрохімічному відношенні є поверхня після анодної поляризації.

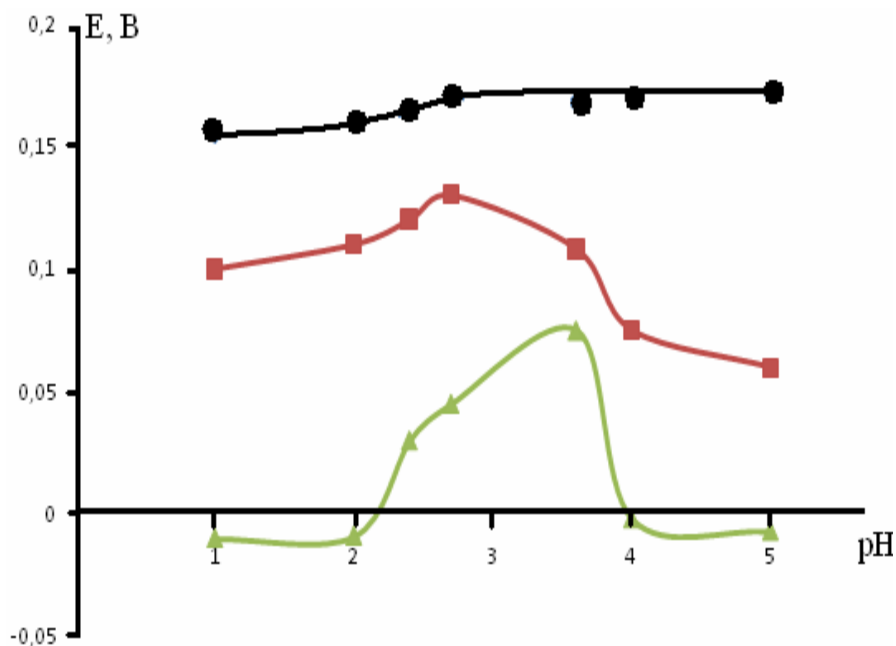


Рис. 1 Вплив рН на потенціал Cu (крива 1), Cd (крива 2) та CdSb (крива 3) електродів. Попередня обробка – хімічне травлення

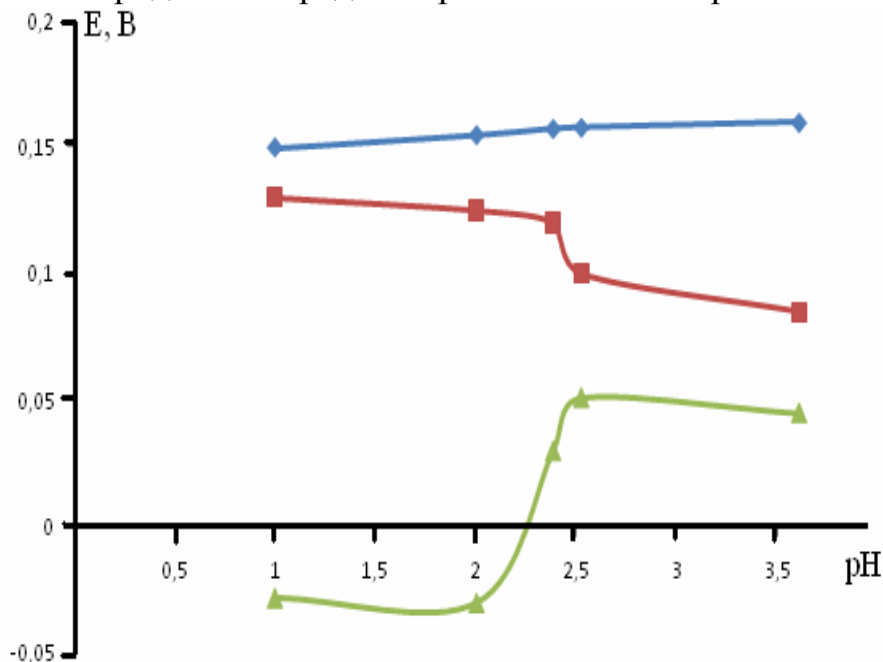


Рис. 2 Вплив рН на потенціал Cu (крива 1), Cd (крива 2) та CdSb (крива 3) електродів. Попередня обробка - анодна поляризація при  $E=1,0V$ .

[1] Мамлин В.А., Плесков Ю.В. Электрохимия полупроводников. – М.: Наука, 1965. – 338с.

[2] Калужина С.А. Электрохимия и коррозия полупроводников. – Воронеж: ВГУ, 1995. – 120с.

[3] Сема О.В., Волощук А.Г. Термодинамічний аналіз реакцій контактного обміну в системі  $CdSb-Cu^{2+}-H_2O$  // Наук. Вісник Чернівецького університету: Збірник наукових праць – Вип. 307. – Хімія. – 2006. С. 93-97.

## КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ МДО ПОКРЫТИЙ ДОПИРОВАННЫХ РРЭ

*Смирнова О. Ю., Штефан В. В.*

Национальный технический университет  
«Харьковский политехнический институт»

*shtefan@kpi.kharkov.ua*

Для катализа, в том числе и для электрокатализа актуальной темой является создание новых электродных материалов это существенный вклад в решении многих проблем современной химии. Для экологии и химической технологии большое значение имеет направленный синтез тонких пленок заданного состава и кристаллической структуры на поверхности металлов и сплавов.

Одним из современных и перспективных методов формирования на металлах оксидных слоев заданного состава – микродуговое оксидирование (МДО), которое заключается в формировании на металлической оксидных покрытий в режиме электрических пробоев в водных и неводных электролитах.

Технология МДО позволяет формировать высокоразвитые поверхности, которые обладают целым рядом уникальных свойств: высокой твердостью, коррозионной стойкостью, износостойкостью и др.

Титан и его сплавы отличаются многими технологическими и эксплуатационными качествами, поэтому оксидные слои на сплавах титана, которые содержат в качестве допантов оксиды редких и редкоземельных элементов представляют большой интерес для электрокатализа.

Соответствующим выбором режимов электролиза, состава электролита, формы тока поляризации можно в широких пределах влиять на качественный состав покрытий и существенно улучшать механические, каталитические и другие свойства.

В работе приведен экспериментальные результаты и их анализ по кинетике формирования МДО покрытий в гальваностатическом режиме из электролитов, которые содержали соединения молибдена, вольфрама, ванадия и церия. Так же установлены зависимости состава, морфологии, толщины, адгезии к основе и других свойств полученных оксидных покрытий от режимов МДО; определено влияние соединений ванадия, вольфрама, молибдена и церия на фазовый, и элементарный состав полученных покрытий на титане.

Оптимизирован состав электролитов и режимов микродугового электролиза сплавов титана с целью получения износостойких, коррозионностойких а, главное, электрокаталитических поверхностных слоев с высокоразвитой поверхностью. Установлена каталитическая активность полученных покрытий в модельной реакции выделения водорода, и подтверждено целесообразность использования допированных покрытий на лабораторном стенде на примере сгорания бензола.

## ІММОБІЛІЗАЦІЯ РЕКОМБІНАНТНОЇ АРГІНАЗИ І ЛЮДИНИ НА МІКРО- ТА НАНОНОСІЯХ

Стасюк Н. Є.<sup>1,2</sup>, Гайда Г. З.<sup>2</sup>, Серкіз Р. Я.<sup>3</sup>, Ковальчук Є. П.<sup>1</sup>, Гончар М. В.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Львівський національний університет ім. І. Франка

<sup>2</sup> Інститут біології клітини НАН України, м.Львів

<sup>3</sup> Науково-технічний та навчальний Центр  
низькотемпературних досліджень, м.Львів

*stasuk\_natalia@ukr.net*

В останні роки у світі зростає інтерес до створення принципово нових біотерапевтичних підходів у лікуванні раку, зокрема ензимотерапії. На відміну від хіміотерапії, ензимотерапія має принципово іншу дію, оскільки ферменти, які розщеплюють аргінін, не є токсичними для організму. Використання специфічних ферментів, які розщеплюють аргінін (Arg), напівзамінну амінокислоту, яку потребують у значній кількості клітини, що активно проліферують, представляє значний інтерес для терапевтичного використання аргінін-катаболізуючих ферментів.

Для контролю за таким лікуванням необхідним є постійний моніторинг вмісту аргініну в крові за допомогою високо селективних та швидких методів. Найбільш перспективними для цієї мети можуть бути ензиматичні та біосенсорні підходи. Ензиматичні тести можуть ґрунтуватися на використанні аргінази та колориметричному визначенні продукту аргіназної реакції – сечовини, або ж здійснюватися за використання двох ферментів – аргінази та уреази – та колориметричного моніторингу кінцевого продукту двох послідовних реакцій – аміаку. Оскільки основний вклад у вартість ензиматичних наборів складає ціна на ферменти, то такий варіант аналізу є дорогим, і існує потреба його здешевлення. Серед можливих розв'язань даної проблеми є використання іммобілізованих ферментів у формі колонкових біореакторів багаторазового використання або ж ковалентне зв'язування ферментів із мікро- або наночастинками, які можуть усуватися із сфери реакції методом центрифугування.

Оскільки застосування наночастинок у сенсорних технологіях є надзвичайно актуальним питанням, особливо у поєднанні із біоселективними елементами, створеними із використанням новітніх генно-інженерних технологій, тому в якості наноматеріалів для іммобілізації біоселективних елементів було використано біосумісні наночастинок – золоті та срібні і мікрочастинок.

Аргіназу з питомою активністю близько 1000 Од./мг білка виділяли із клітин генно-інженерного штама дріжджів *Hansenula polymorpha* за допомогою афінної хроматографії та іммобілізували на різних мікро- та наноносіях з привитими карбоксильними групами: 1) 4 мкм-монодисперсні сферичні частинки на основі біосумісного полімера; 2) золоті наночастинок, отримані методом відновлення Au(III) із розчину HAuCl<sub>4</sub>; 3) Срібні наночастинок, отримані відновленням Ag із розчину AgNO<sub>3</sub>.

Розмір адсорбованих частинок визначали на растровому електронному мікроскопі-мікроаналізаторі РЕММА-102-02; досліджували ступінь зв'язування з ферментом, а також стабільність фермента при зберіганні на поверхні носіїв.

## СОРБЦИЯ АНИОННЫХ КРАСИТЕЛЕЙ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ВОЛОКНИСТЫМ ИОНИТОМ ФИБАН А-6

*Сагайдак Е. В.<sup>2</sup>, Степаненко О. А.<sup>1</sup>, Солдаткина Л. М.<sup>1</sup>*

<sup>1</sup> Одесский национальный университет имени И.И.Мечникова

<sup>2</sup> Одесский государственный медицинский университет

*E\_Sagaydak@onu.edu.ua*

Волокнистые иониты являются перспективными сорбентами при очистке сточных вод, поскольку они обладают рядом преимуществ в сравнении с гранульными ионитами: характеризуются большой удельной поверхностью, обеспечивают высокую скорость установления сорбционного равновесия, сохраняют гидролитическую устойчивость в сильноокислых и сильнощелочных средах. К сожалению, в настоящее время сведения о применении волокнистых ионитов для выделения красителей крайне малочисленны, что в свою очередь ограничивает широкое внедрение этих сорбентов в практику очистки окрашенных сточных вод.

Цель данной работы – исследовать возможность применения волокнистого ионита ФИБАН А-6 для выделения синтетических анионных красителей различной природы из их водных растворов.

Адсорбтивами служили анионные красители: кислотные (метилоранжевый (МО), кислотный оранжевый (КО)) и прямой (конго красный (КК)). Для приготовления водных растворов применяли красители квалификации ч.д.а. без дополнительной очистки. Концентрация водных растворов анионных красителей составила  $1,4 \cdot 10^{-4}$  М.

В качестве сорбента выбран волокнистый ионит ФИБАН А-6, полученный из полиакрилонитрильного промышленного волокна «нитрон Д» и содержащий в своем составе сильно- и слабоосновные функциональные группы. Волокнистый ионит ФИБАН А-6 разработан и получен в Институте физико-органической химии НАН Беларуси.

Сорбцию красителей исследовали в статических условиях, периодически встряхивая колбы с водными растворами красителей и сорбентом в термостате при температуре 250 °С в течение 1 ч. Концентрацию красителей определяли спектрофотометрически.

Проведенные исследования показали, что при выделении исследованных анионных красителей на анионите ФИБАН А-6 при различных значениях рН степень адсорбционного выделения кислотных красителей достигает 93 %, а прямого красителя – 40%. При этом величина рН раствора в интервале значений от 2 до 10 не оказывает влияния на эффективность сорбционного процесса выделения кислотных красителей, а прямого красителя – в интервале значений рН от 4 до 10.

Оптимальная доза волокнистого ионита ФИБАН составила для КО 2 г/л, а для МО и КК – 3 г/л. Дальнейшее увеличение расхода сорбента не приводит к повышению степени выделения красителей (рис.)



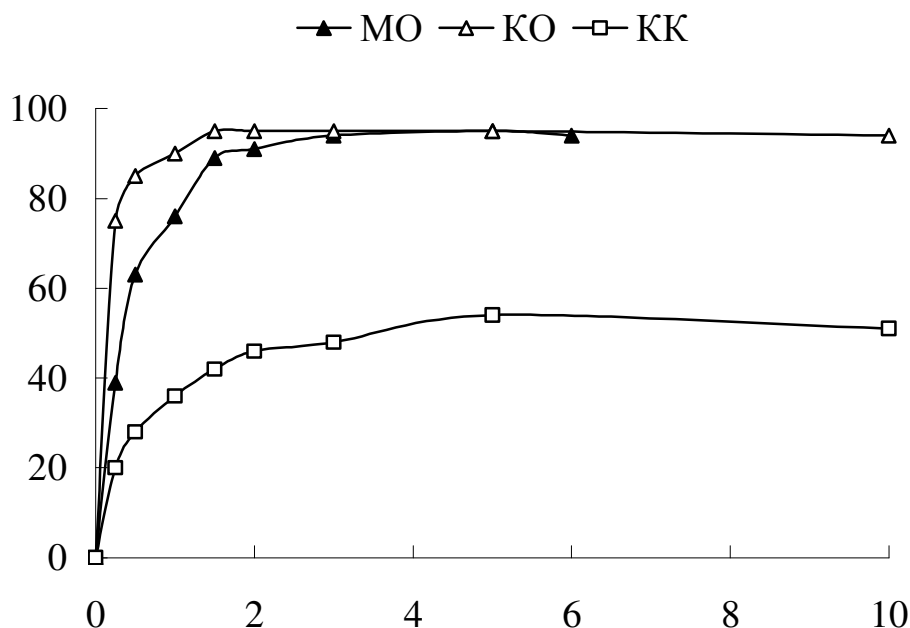


Рис. Зависимость степени сорбционного выделения ( $\alpha$ ) анионных красителей от дозы ( $q$ ) волокнистого ионита ФИБАН А-6

Експериментально отримані кінетическіє криві сорбції красителів МО і КО на іоніті ФІБАН А-6 проаналізовані з допомогою кінетическіє урівнень псевдопершого (модель Лагергрена) і псевдвторого порядку. Рассчитанные константы скорости сорбции представлены в табл. Установлено, что кинетические кривые сорбции красителей на ионите ФИБАН А-6 хорошо описываются кинетическим уравнением псевдвторого порядка.

Табл. Кинетические модели сорбции анионных красителей на ФИБАН А-6

Краситель	$t_{\text{равн}}$ , МИН	$A_{\text{равн}}^{\text{эксп}} \cdot 10^5$ , $\frac{\text{МОЛЬ}}{\text{Г}}$	Модель кинетики					
			Псевдопервого порядка			Псевдвторого порядка		
			$\ln(A_{\text{равн}} - A) = \ln A_{\text{равн}} - k_1 t$			$\frac{t}{A} = \frac{1}{k_2 A_{\text{равн}}^2} + \frac{t}{A_{\text{равн}}}$		
$k_1$ , $\text{МИН}^{-1}$	$A_{\text{равн}} \cdot 10^5$ , $\frac{\text{МОЛЬ}}{\text{Г}}$	$R^2$	$k_2 \cdot 10^{-2}$ , $\frac{\text{Г}}{\text{МОЛЬ} \cdot \text{МИН}}$	$A_{\text{равн}} \cdot 10^5$ , $\frac{\text{МОЛЬ}}{\text{Г}}$	$R^2$			
МО	90	4,5	0,16	9,8	0,761	42,1	4,6	0,997
КО	240	7,0	0,02	1,9	0,852	8,7	7,5	0,977

Таким образом, проведенные исследования показали принципиальную возможность использования и высокую эффективность волокнистого анионита ФИБАН А-6 для выделения кислотных красителей из их водных растворов.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕДЕНИЯ СИСТЕМ С ПОТЕНЦИОСТАТИЧЕСКОЙ ЭЛЕКТРОПОЛИМЕРИЗАЦИЕЙ ПЯТИЧЛЕННЫХ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

*Ткач В. В., Слипенюк О. Т., Нечипорук В. В.*

Черновицкий национальный университет им. Ю. Федыковича

*volodya@llanera.com*

С 1977 года значительно возрос интерес к свойствам нового класса материалов – допированных органических полимеров с высокой проводимостью, которые могут быть использованы для синтеза электрохромных покрытий, изготовления ион-, субституэнт- и энантиоселективных электродов, одноэлектронных транзисторов, наноразмерных хемо- и биосенсоров, а также для защиты от коррозии, поскольку они соединяют в себе эластичность и коррозионную стойкость пластмасс вкупе с металлической проводимостью.

Полимеры пятичленных гетероциклов можно синтезировать двумя способами – химически и электрохимически, однако в последнее время именно электрохимический метод вызывает наибольший интерес.

Хотя присутствие неустойчивостей в электрохимических системах уже длительное время не внове, такое поведение в системах с электрополимеризацией сопряженных систем малоизвестно. Дабы изучить теоретически возможность и причины существования колебаний в данной системе, необходимо построить и исследовать ее адекватную математическую модель.

Динамика системы в потенциостатическом режиме описывается следующими уравнениями:

$$\begin{cases} F_1 \equiv \frac{dc_h}{dt} = \frac{2}{\delta} \left( -w_1 + w_{-1} + \frac{D}{\delta} (c_{h,ii} - c_h) \right) \\ F_2 \equiv \frac{d\theta_h}{dt} = \Gamma_{\max 1} (w_1 - w_{-1} - w_2) \\ F_3 \equiv \frac{d\theta_p}{dt} = w_2 \end{cases} \quad (1)$$

где:  $w_1$ ,  $w_{-1}$ , – скорости адсорбции и десорбции мономера,  $c_h$  – концентрация мономера в поверхностном слое,  $\theta_h$  – степень заполнения электрода мономером,  $\theta_c$  – степень заполнения поверхности результирующим полимером,  $w_2$  – скорость процесса сополимеризации.  $\delta$  – толщина диффузионного слоя.  $D$  – коэффициент диффузии мономера.

Анализ модели показывает, что за электрохимические колебания в данной системе может отвечать притягивающее взаимодействие адсорбат-адсорбат, анодное окисление сильных восстановителей, образующихся в процессе полимеризации и самоускоренный рост полимерной цепи.

## ВЛИЯНИЕ ЧИСЛА ОКСИЭТИЛЬНЫХ ГРУПП В ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЯХ НА РАСТВОРИМОСТЬ ТАРТРАТА НАТРИЯ

*Трифонов В. Д., Красноперова А. П., Южно Г. Д.*

НИИ химии, Харьковский национальный университет имени В. Н. Каразина

*alla.p.krasnopyorova@univer.kharkov.ua*

В настоящее время накоплен значительный теоретический и экспериментальный материал по растворимости различных веществ в воде. Гораздо меньше работ посвящено растворимости в неводных растворителях.

Очевидна актуальность исследований, направленных как на получение экспериментальных данных, так и на их анализ и выявление общих и специфических закономерностей.

Большой научный и практический интерес как растворители вызывают полиэтиленгликоли, которые являясь разомкнутыми аналогами краун-эфиров способны эффективно координировать катионы щелочных металлов.

Полиэтиленгликоли способны образовывать с некоторыми солями щелочных металлов кристаллические соединения с высокой ионной проводимостью, поэтому они весьма перспективны в качестве твердых электролитов энергоемких твердотельных батарей.

В связи с изложенным, исследование растворяющей способности гликолей по отношению к солям щелочных металлов, представляет существенный интерес, как для развития теории растворимости, так и для решения целого ряда практических задач.

В работе изучена растворимость тартрата натрия в этиленгликоле (ЭГ), диэтиленгликоле (ДЭГ), триэтиленгликоле (ТЭГ), тетраэтиленгликоле (ТТЭГ) и полиэтиленгликолях с м.м. 300, 400 и 600 определяли методом изотермического насыщения. Концентрацию насыщенного раствора определяли методом радиоактивных индикаторов с использованием изотопа  $^{22}\text{Na}$  при 298,15К. Максимальная относительная погрешность определения растворимости при доверительной вероятности 0,95 составляла 2-3 %.

Анализ полученных данных показал, что растворимость тартрата натрия с ростом числа оксиэтильных групп в гликолях падает. Зависимость логарифма растворимости исследуемой соли от обратной величины диэлектрической проницаемости (рис.) изученных гликолей нелинейная и не подчиняется уравнению Измайлова, согласно которому растворимость соли в ряду растворителей одной химической природы является линейной функцией от  $1/\epsilon$ .

Вероятно, кроме диэлектрической проницаемости на растворимость исследуемой соли оказывают влияние специфические взаимодействия и структурные особенности в гликолях с ростом числа эфирных групп.

На изотерме зависимости растворимости тартрата натрия от числа эфирных групп в гликолях (рис.) можно выделить две области.

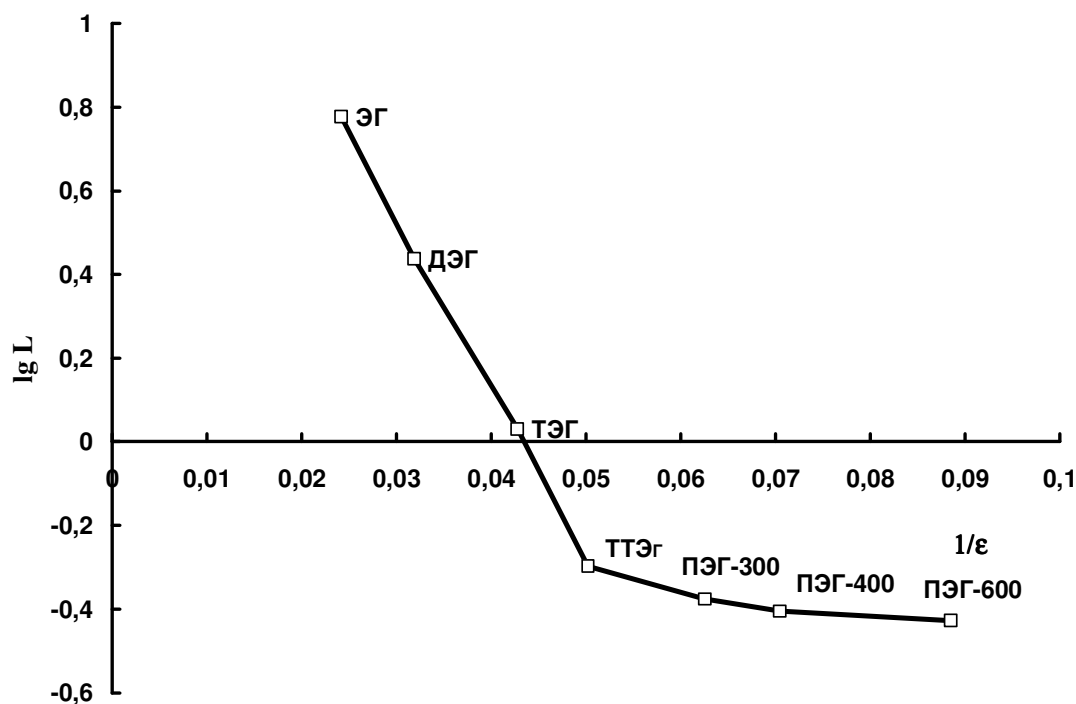


Рис. Зависимость логарифма растворимости ( $\lg L$ )  $\text{Na}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$  от обратной величины диэлектрической проницаемости глицеролей при 298,15 К.

Резкое уменьшение растворимости  $\text{Na}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$  при переходе от ЭГ к ТТЭГ можно объяснить как падением диэлектрической проницаемости глицеролей с ростом числа оксиэтильных групп, так и изменением конформации молекул глицеролей. Известно, что, начиная с тетраэтиленгликоля, оксиэтильная цепь постепенно сворачивается в спираль. Такая конформация лиганда затрудняет оптимальное взаимодействие всех его донорных центров с катионом  $\text{Me}^+$ , поскольку размер катиона, по-видимому, слишком велик по сравнению с размером спиральных витков свободных молекул ПЭГ. В связи с этим по мере роста молекулярной массы, оксиэтильные группы глицеролей из-за стерических затруднений становятся менее доступными для взаимодействия с растворяемым веществом. Эти два фактора и приводят к резкому падению растворимости при переходе от этиленгликоля к ТТЭГ (первая область).

Более плавное уменьшение растворимости тартрата натрия при переходе от ТТЭГ к ПЭГ-600 (вторая область) вероятно связано с двумя взаимоположенными факторами: падением диэлектрической проницаемости и резким ростом дипольного момента глицеролей.

Таким образом, кроме диэлектрической проницаемости существенное влияние на растворимость исследуемой соли, оказывают конформационные преобразования молекул оксиэтилированных глицеролей по мере роста числа оксиэтильных групп.

## ВПЛИВ СТАРІННЯ НА ДІЕЛЕКТРИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ КОМПОЗИЦІЙ ПОЛІКАРБОНАТ- ПОЛІЗОБУТИЛЕН

*Федорчак Т. О.<sup>1</sup>, Безугла Т. М.<sup>2</sup>*

<sup>1</sup> Національний авіаційний університет, м. Київ

<sup>2</sup> Київський національний університет імені Тараса Шевченка

*arconusirij@gmail.com*

Сучасні полімерні матеріали – складні композиційні системи, що містять різноманітні добавки (наповнювачі, стабілізатори, пластифікатори, інш.). Вплив агентів-модифікаторів може бути визначальним при структурних перетвореннях в процесі старіння основного полімеру в композиції.

Проведено порівняльне дослідження діелектричних властивостей плівок з полікарбонату на основі бісфенолу А (ПК), модифікованого добавками поліізобутилену марки П-200 (ПІБ), до та після тривалого зберігання.

Композиції ПК-ПІБ (з вмістом поліізобутилену 0,5, 1, 3 та 5%) були отримані шляхом сумісного висадження розчинених полімерів (ПК в хлороформі, ПІБ в н-гептані) в охолоджений ацетон. Суміші були висушені при кімнатній температурі в вакуумі. Плівки ПК-ПІБ товщиною 170-200 мкм були виготовлені методом гарячого пресування. Досліджувані зразки зберігалися у звичайних умовах протягом 30 років.

Визначення температурної залежності діелектричної проникності ( $\epsilon$ ) та тангенса кута діелектричних втрат ( $\tan \delta$ ) проводили при частоті 1000 Гц в інтервалі температур 110 - 450К. Діелектричні дослідження зістарених зразків проводили з максимальним наближенням до умов досліджень вихідних матеріалів.

Встановлено, що зміни діелектричних властивостей при старінні ПК суттєво залежать від вмісту гнучколанцюгової добавки-модифікатора. Для зразків з невеликим вмістом ПІБ (0,5 та 1%) інтенсивність максимуму в області низькотемпературної релаксації практично не змінилася, а для зразків ПК - 3%ПІБ та ПК - 5%ПІБ спостерігається зсув максимуму втрат в сторону низьких температур та підвищення його інтенсивності. Такі зміни можуть бути пов'язані з окисненням ПК в процесі старіння.

В області високотемпературної релаксації ( $\alpha$ -процес) для зістарених зразків ПК - ПІБ спостерігається виражене розділення максимуму діелектричних втрат на дві компоненти – низько- та високотемпературну, причому такі зміни параметрів сегментальної рухливості менш характерні для зразків ПК, модифікованих 0,5 та 1% ПІБ. Це може бути пов'язане з тим, що при охолодженні із розтопу в присутності малих кількостей ПІБ в полікарбонаті формується більш впорядкована структура, яка забезпечує більшу стійкість полімеру проти старіння, і, зокрема, краще збереження діелектричних властивостей ПК в часі.

## ДОБУВАННЯ АМІНОКСЕРОГЕЛІВ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ

*Хмаренко Д. О., Христенко І. В., Барабан А. Ю.*

Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна

*Dasha.Hmarenko@mail.ru*

Використання золь-гель технології при добуванні органо-мінеральних матеріалів різної морфології набуває поширеного використання, завдяки можливості керувати властивостями матеріалів на етапі синтезу та простоті проведення синтезу. У випадку добування гібридних органо-мінеральних матеріалів, що знаходять використання у якості сорбентів та носіїв в тест-методах аналізу, золь-гель метод дозволяє отримувати матеріали з високими концентраціями модифікаторів.

За допомогою золь-гель технології були отримані аміноксерогелі з різним співвідношенням силанізуючих реагентів (табл. 1). Метою даної роботи було визначити вплив концентрації каталізатору на кислотно-основні властивості добутих матеріалів.

Табл. 1. Співвідношення вихідних речовин

№	Співвідношення силанізуючих реагентів (%) між $\gamma$ -амінопропілтриетоксисилану (APES) та тетраетоксисилану (TEOS)		Концентрація каталізатору $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ , моль/л
	APES	TEOS	
1	10	90	0.2026
2	30	70	0.2026
3	10	90	0.0258
4	30	70	0.0258
5	10	90	0
6	30	70	0

За допомогою стандартного сольватохромного бетаїнового індикатору Райхардта було проаналізовано (не)однорідність поверхні здобутих аміноксерогелів.

Чутливий до мікрооточування стандартний бетаїновий індикатор Райхардта при адсорбції  $0.02 \text{ ммоль} \cdot \text{г}^{-1}$  на поверхні досліджуваних матеріалів (1-3) знебарвлюється, тобто переходить в протоновану форму, що не поглинає світла в видимій області спектру. Така поведінка індикатору є наслідком існування таких областей з кислотними властивостями, що сприяють протонуванню стандартного індикатору Райхардта. У випадку матеріалів 4-6, фіксуємо поглинання стандартного бетаїнового індикатору на поверхні даних зразків (рис.1). Декілька смуг поглинання свідчить про існування різних форм індикатору на поверхні досліджуваних матеріалів, тобто є наслідком існування областей з різними кислотно-основними властивостями.

Таким чином, висока концентрація каталізатору сприяє утворенню більш однорідного матеріалу (1-2), але з високою концентрацією кислотних груп, завдяки негідролізованим силанольним групам. У випадку відсутності каталізатору отримуємо зразки (5-6) з високою концентрацією основних груп і яскраво вираженою неоднорідністю поверхні.

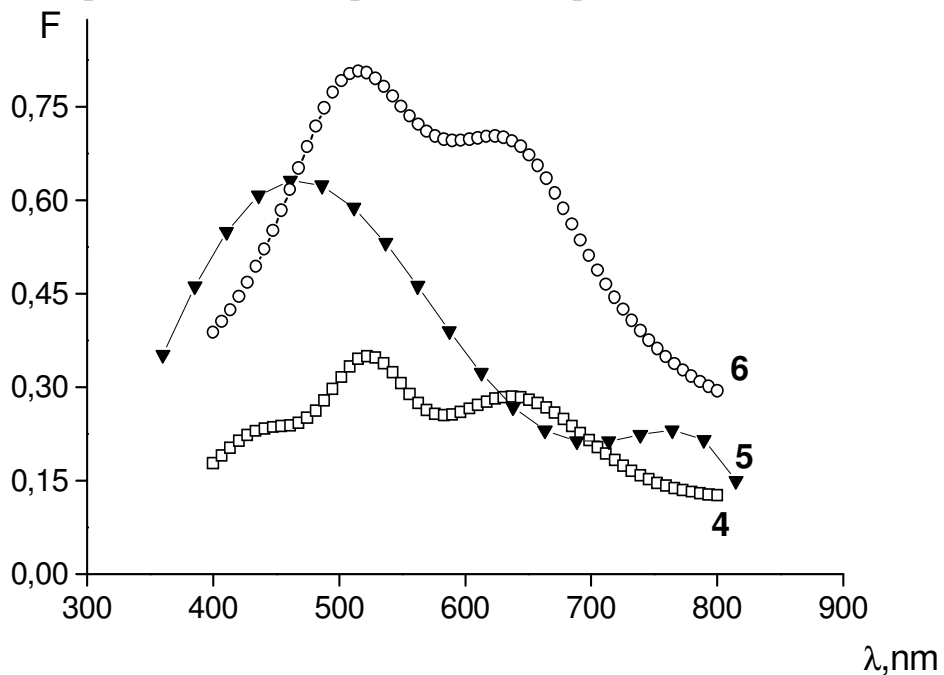


Рис. 1. Спектр поглинання стандартного бетаїнового індикатору на поверхні добутих аміноксерогелів.

**ПРОТОЛИТИЧЕСКИЕ РАВНОВЕСИЯ  
6-АМИНОФЛУОРЕСЦЕИНА В ВОДЕ И В СМЕСИ ВОДА-ЭТАНОЛ  
С МАССОВОЙ ДОЛЕЙ СПИРТА 50%**

*Чейнеш Т. А., Водолазкая Н. А.*

Харьковский национальный университет имени В. Н. Каразина

*chetanol@yandex.ru*

В настоящее время гидроксиксантеновые красители широко распространены в химии и сопредельных науках. Особое место среди этих соединений занимают аминифлуоресцеины, которые содержат легко модифицируемые  $\text{NH}_2$ -группы и поэтому часто применяются как флуоресцентные метки в биологии и медицине.

Благодаря наличию в молекулах подобных красителей близких по силе гидроксильных, карбоксильных и аминогрупп, эти соединения способны к кислотно-основным и таутомерным превращениям, и их свойства, в том числе спектральные, существенно зависят от рН среды, а также ее полярности и других характеристик. Сложность ионных равновесий подобных красителей существенно затрудняет изучение их кислотно-основных свойств, поэтому данный вопрос сравнительно мало освещен в литературе. На основании вышесказанного представляется важным исследование протолитических свойств аминифлуоресцеиновых индикаторов в различных средах.

Нами изучены кислотно-основные свойства и таутомерные равновесия 6-аминофлуоресцеина (6-АФ) в воде и водно-этанольной смеси (массовая доля спирта 50%). Структура дианиона ( $\text{R}^{2-}$ ) 6-АФ представлена на рис. 1.

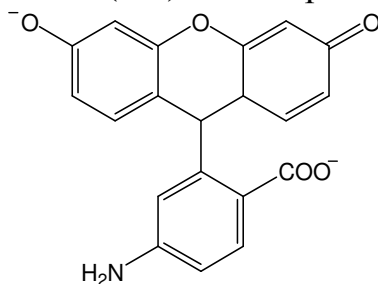
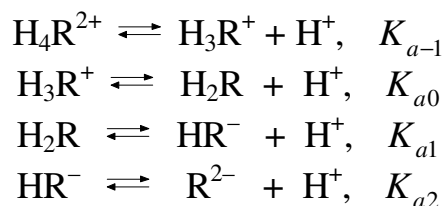


Рис. 1. Дианион 6-аминофлуоресцеина

Схему диссоциации изученного индикатора можно представить следующим образом (в отличие от флуоресцеина для 6-АФ характерно четыре равновесия):



Константы диссоциации 6-АФ определяли при ионной силе ( $I$ ) 0.05 моль/л ( $\text{NaCl}$  + компоненты буферного раствора) с помощью спектрофотометрического метода с одновременным контролем рН среды. В



водно-этанольной смеси с массовой долей спирта 50% значения  $p a_{H^+}^*$  оценивали, внося поправку в инструментальное значение,  $pH_{инстр.}: p a_{H^+}^* = pH_{инстр} - 0.20$  [1]. Данные обрабатывали при постоянных значениях концентрации 6-АФ и длине поглощающего слоя с применением компьютерной программы CLINP [2]. Для расчета значений  $pK_a$  в воде использовали оптические плотности 21 раствора (в области pH 1.34 – 9.08) в интервале длин волн ( $\lambda$ ) 410 – 510 нм через 5 нм. В случае смеси вода-этанол расчет величин  $pK_{a1}$  и  $pK_{a2}$  проводили в интервале  $p a_{H^+}^*$  6.43 – 8.63 и длин волн 415 – 515 нм, а  $pK_{a0}$  – при  $p a_{H^+}^*$  от 1.19 до 2.63 в том же диапазоне  $\lambda$ .

Полученные значения  $pK_a$  представлены в табл.1. На рис.2 приведены спектры поглощения водного раствора 6-АФ.

Табл. 1. Значения  $pK_a$  при  $I=0.05$  моль/л 6-АФ в воде и смеси вода-этанол

Растворитель	$pK_{a-1}$	$pK_{a0}$	$pK_{a1}$	$pK_{a2}$
Вода	$1.30 \pm 0.14$	$2.05 \pm 0.04$	$5.39 \pm 0.03$	$6.53 \pm 0.02$
Водно-этанольная смесь (массовая доля спирта 50%)	– <sup>1</sup>	$0.99 \pm 0.06$	$7.12 \pm 0.04$	$7.82 \pm 0.02$

<sup>1</sup> Равновесие сильно смещено в кислую область.

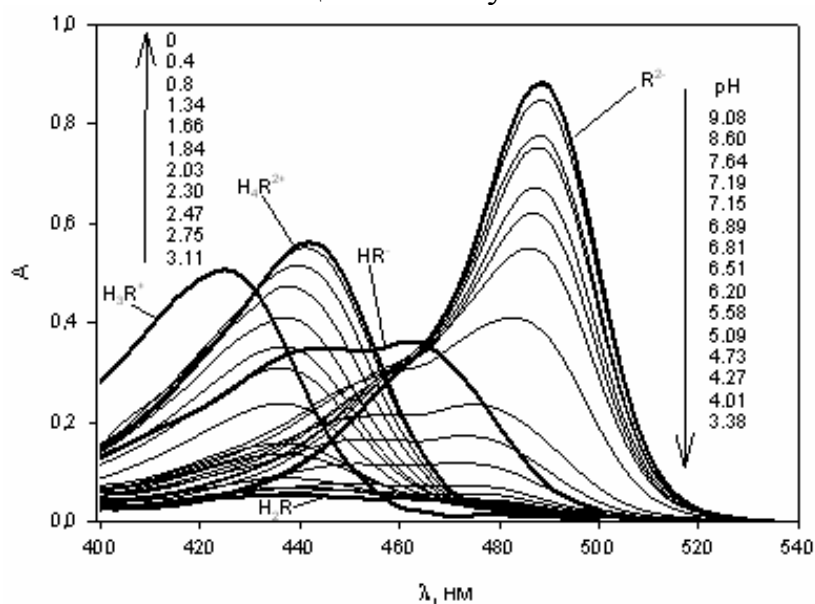


Рис. 2. Спектры поглощения растворов 6-АФ в воде при различных pH и индивидуальных формах красителя

В докладе детально обсуждаются изменения значений  $pK_a$  и спектральных характеристик при переходе от воды к водно-этанольной смеси, а также таутомерные равновесия форм 6-АФ. Отмечены особенности влияния аминогруппы на протолитические свойства изученного красителя.

[1] Бейтс Р. Определение pH. – Л.: Химия, 1972. – 400с.

[2] <http://www-chemo.univer.kharkov.ua/kholin/clinp.html>.

## ВИВЧЕННЯ РЕАКЦІЙНОЇ СУМІШІ В ПРОЦЕСІ КОПОЛІМЕРИЗАЦІЇ N-ВІНІЛПІРОЛІДОНУ ТА МАЛЕЇНОВОГО АНГІДРИДУ В БЛОЦІ БЕЗ ІНІЦІАТОРУ

*Штонда Г. В.<sup>1</sup>, Тюріна Т. Г.<sup>2</sup>, Зайцева В. В.<sup>2</sup>*

<sup>1</sup> Донецький національний університет

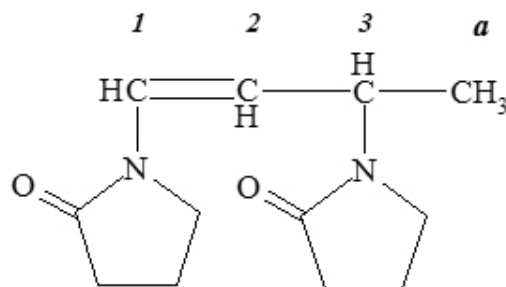
<sup>2</sup> Інститут фізико-органічної хімії і вуглехімії

ім. Л.М. Литвиненка НАН України

*afarafonova@mail.ru*

Кополімеризація N-вінілпіролідону (ВП) з малеїновим ангідридом (МА) вивчається давно у присутності ініціаторів в різноманітних розчинниках. При цьому утворюються кополімери складу 1:1, що пояснюється наявністю комплексу між мономерами. Представлена робота присвячена вивченню особливостей перебігу процесу кополімеризації ВП та МА у відсутності ініціатору до конверсії 10 %. Для цього слідкували за зміною інтенсивності сигналів протонів при подвійному зв'язку обох мономерів в реакційній суміші. Отримані результати показали, що до 50 хв. МА та ВП витрачаються майже рівномірно. Із збільшенням часу витримки суміші інтенсивність мультиплетних сигналів протонів груп  $\text{CH}_2=$ ,  $-\text{CH}=\text{C}$  для ВП та  $\text{CH}=\text{C}$  МА зменшується, при цьому МА витрачається від 5.5 (52 хв.) до 11 (202 хв.) разів менше

В області 7-5 м.ч. з'являються і збільшуються в інтенсивності сигнали груп  $\text{CH}$  поряд з подвійними зв'язками, а також сигнал  $\text{CH}_3$  групи з  $\delta$  1.25-1.16 м.ч., що вказує на утворення продуктів взаємодії цих мономерів. Аналіз крос-піків в COSY-спектрах продуктів показав, що вказані групи  $\text{CH}$  пов'язані між собою, а також з  $\text{CH}_3$  групою. Такі результати свідчать про утворення димеру ВП структури



Крім димеру утворюються олігомерні продукти з 3-5 ланками ВП в ланцюзі, а також з включенням МА. Аналіз складу кополімеру методом потенціометричного титрування показав, що виділений смолоподібний продукт вміщує не більше 10 % МА.

Отримані нами данні щодо кополімеризації малеїнового ангідриду та N-вінілпіролідону без ініціатора при низькій температурі та конверсії до 10 % свідчать про те, що комплекс ВП...МА бере участь здебільшого в ініціюванні процесу, а в рості ланцюга лише деякою мірою.

**СТАРІННЯ ПОЛІМЕРНИХ ПЛІВОК НА ОСНОВІ ПОЛІКАРБОНАТУ**

*Шутенко О. С.<sup>1</sup>, Дмитренко В. В.<sup>1</sup>, Безугла Т. М.<sup>2</sup>*

<sup>1</sup> Національний авіаційний університет, м. Київ

<sup>2</sup> Київський національний університет імені Тараса Шевченка  
*2006bezugla@ukr.net*

В процесі експлуатації та під час зберігання в полімерних матеріалах перебігають процеси старіння, які можуть бути зумовлені деструкцією або зшиванням макромолекул, випотіванням пластифікаторів, стабілізаторів, кристалізацією, перекристалізацією, перебудовою в аморфних областях полімеру, інш. Забезпечення стійкості полімерів до старіння є надзвичайно важливою задачею і потребує вивчення впливу окремих факторів на формування структури матеріалу та на зміни в цій структурі протягом достатньо великого часу.

В роботі проведено порівняльне дослідження властивостей плівок з полікарбонату на основі бісфенолу А (ПК), опромінених прискореними електронами, а також з ПК, модифікованого добавками поліізобутилену марки П-200 (ПІБ) та добавками оксидного наповнювача РbO, до та після зберігання в звичайних умовах протягом 30 років.

Плівки ПК товщиною до 200 мкм були виготовлені методом гарячого пресування. Зразки ПК були опромінені при кімнатній температурі на повітрі в інтервалі доз опромінення 0,2-20 МГр. Модифікування ПК домішками ПІБ (1-5%) проводили методом сумісного висадження з розчинів. Композиції ПК-РbO готували змішуванням сухих порошоків.

Молекулярну масу ПК, в тому числі відокремленого з композицій ПК-ПІБ та ПК-РbO, визначали віскозиметрично, густину зразків – титраційним методом. Дослідження зістарених зразків проводили з максимальним наближенням до умов досліджень вихідних матеріалів.

В результаті роботи встановлено, що в процесі старіння ПК плівок відбулося зниження молекулярної маси полімеру ~ на 6%. Для опромінених плівок це зниження значно суттєвіше (для зразків ПК - 0,5 МГр зниження  $M_v$  становить 27,5%). При цьому зменшилась густина зразків. В наповнених РbO (1%) зразках ПК молекулярна маса полімеру практично не змінилась, але в плівках з'явилися мікротріщини.

Молекулярна маса полікарбонату в композиціях ПК-ПІБ збереглася краще, ніж в зразках немодифікованого ПК (максимальне зниження  $M_v$  становить ~3%). Не виявлено суттєвих змін в забарвленні та прозорості плівок, густина зразків змінилась мало. Це може бути пов'язано з тим, що в присутності ПІБ формується з розтопу більш стійка до старіння структура ПК. Оптимальними виявилися концентрації ПІБ 0,5-1%.



# **АВТОРСЬКИЙ ПОКАЖЧИК**

Al-Asri Jamil M.	104	Бондарев Н. В.	166, 180, 184
Arzumanov P. S.	104		199, 237
Levashov D. V.	104	Бондаренко Е. Ю.	175
Shemchuk L. A.	104	Бортнік О. О.	134
Абакумов О. О.	224, 226	Бражник Д. А.	27
Авдеенко А. П.	110, 125, 131	Брегадзе В. И.	33
Агеенко В. Н.	160	Брильова К. Ю.	71
Александров Ю. Л.	231	Броварець О. О.	176, 178
Анголенко Л. А.	44	Булгакова А. В.	180
Анищенко А. А.	141, 158	Бураков Н. І.	191
Антонюк Н. Г.	195	Бурлака Ю. В.	59
Бабаевская Н. В.	164	Бурмистров К. С.	135
Бабкина А. Е.	161	Бутова В. В.	182
Баканович Ю. В.	54	Бычков М. Л.	228
Балабон О. О.	106	Варченко В. В.	69, 184
Банина М. В.	188	Василец Г. Ю.	185
Барабан А. Ю.	162, 254	Васильев Д. А.	143
Бараболя Т. Ф.	56	Васильев Д. А.	120
Барчина О. І.	115	Васильева В. М.	110
Барчій І. Є.	31	Вахитова Л. Н.	216
Баумер В. Н.	30	Вашкевич О. Ю.	76, 98, 99
Беднарська Л. М.	229	Вдовиченко О. М.	224, 226
Безкровный А. С.	164	Ведь М. В.	188
Безнос В. В.	191	Вивюрська О. А.	61
Безугла Т. М.	253, 259	Вишникин А. Б.	83
Безуглий М. Ю.	108	Вінник А. О.	112
Белевцова Т. В.	166	Водолаженко М. А.	114
Беликов К. Н.	74	Водолазкая Н. А.	256
Белкин Д. И.	24	Войтко Т. М.	162
Белобородов Д. А.	109, 123	Волощук А. Г.	171, 186, 239, 243
Беспалько Ю. М.	168	Ворошилова Ю. В.	196
Биглов Д. А.	16	Гайда Г. З.	246
Бишкіна Т. А.	168	Гайдай А. В.	129, 154, 228
Біленко І. А.	169	Гайдай О. В.	140
Білов В. В.	137	Галапач У. Р.	186
Білокопита Г. М.	171	Галат М. Н.	69
Білостоцька Л. О.	18	Галимбиевская Е. А.	62
Богданов О. О.	18	Герасименко В. О.	137
Богоявленская Е. В.	188	Герасименко М. В.	157, 158
Бойко М. Я.	58	Геращенко І. В.	115
Бойко О. М.	46	Герус І. І.	106
Бойченко А. П.	69, 81, 87	Герцик О. М.	229
	91, 95	Гладиш М.	193
Болдырева О. Ю.	202, 241	Глобин А. Ю.	20
Большаков Д. Н.	173	Глушкова М. А.	188

Говорун Д. М.	176, 178, 214	Захаров А. Б.	201
Гончар М. В.	246	Змеева А. В.	67
Горобец М. И.	21	Иванов В. В.	162
Горобец Н. Ю.	114	Ічетовкіна К. В.	119
Гребенюк Н. Н.	74	Казунин М. С.	120, 144
Грекова А. В.	117	Каліненко О. С.	68
Гринда Ю. М.	189	Калугин О. Н.	21, 160, 196, 218
Гринько Л. Є.	191	Кальченко В. І.	151
Грiщенко Л. М.	169	Камарчук Г. В.	231
Гуртовой Д. В.	175	Каминская Л. В.	29
Давиденко Н. В.	193	Камнева Н. Н.	69
Давiдовiч І. С.	195	Канiболоцька Л. В.	191
Давыскиба В. В.	23	Квашина О. Л.	71
Дахова Е. А.	196	Киндер Т. Д.	202
Демченко О. А.	24	Кириллов С. А.	21
Дерека Б. А.	197	Киричок А. А.	30
Деркач Д. О.	222	Кiбкало Б. В.	121
Десенко С. М.	114	Кiяшко В. Д.	134
Диченко Т. В.	118	Клодзинська О. В.	204
Дiденко А. Г.	64	Клыпа К. И.	205
Дiйчук В. В.	186	Ключник Л. О.	72
Дмитренко В. В.	259	Книга О. П.	205
Дмитрук А. Ф.	235	Кобаса І. М.	171, 243
Догадайло А. В.	119	Кобец Н. Ю.	23
Донец С. С.	199	Коваленко С. Н.	149
Дорошенко А. О.	197	Ковальчук Є. П.	246
Дорошенко Я. А.	26	Козуб П. А.	182
Драпайло А. Б.	151	Козьма А. А.	31
Дробот А. В.	81, 87	Колос Н. М.	112, 121, 127, 152
Дрозд А. В.	68, 77	Колосов М. А.	109, 123
Дуникова Е. А.	44	Компанец М. А.	207, 233
Дутка В. С.	204, 240	Кондратов І. С.	106
Егорова Н. Л.	74	Коновалова О. Ю.	95
Енин С. К.	27	Коновалова С. А.	110, 125, 131
Ермолаева М. С.	66	Корень Я. М.	208
Ефимов П. В.	161, 221	Косенко И. Д.	33
Ефимова И. С.	85	Котел Л. Ю.	210
Єфiменко С. М.	118	Котляр В. Н.	122
Забава Л. К.	54, 56	Кравченко А. В.	39, 115
Загорська В. В.	204	Красноперова А. П.	251
Задерко А. М.	169	Краснянчин Я. М.	64
Зайцева В. В.	258	Краснянчин Я. Н.	73
Замiгайло Л. Л.	112, 121, 152	Крупак А. І.	212
Запорожець О. А.	84	Куак Нгуен Кхань Нгуен	69
Затiрка О. М.	168	Кудря В. И.	122

Кукліна Ю. І.	214	Мясоєдов О. Ю.	222
Кулик Р. С.	74	Нгуен Дик Лан Ань	133
Куликов А. Ю.	69	Нечепоренко О. А.	117
Кулык О. Г.	109, 123	Нечипорук В. В.	250
Кухарук Я. П.	137	Никитченко В. М.	149
Куцевол Н. В.	108	Ніколаєнко Т. Ю.	214
Кущ О. В.	207, 233	Новикова Е. В.	228
Лахтаренко Н. В.	216	Оненко К. А.	137
Левандовский И. А.	129, 154, 228	Онопченко А. В.	138
Левандовський І. А.	140	Опейда І. А.	207, 233
Левашов Д. В.	124	Орлов В. Д.	109, 122, 123
Левчакова Ю. В.	75	Осипов А. В.	81
Левченко Н. Л.	76	Павлов В. О.	140
Левчук І. В.	54, 56	Павлова С. В.	46
Лега Д. О.	124	Павлюк М. В.	42
Леденёва О. П.	125	Паламарчук Г. В.	125
Леонова Н. А.	77	Панасенко І. А.	119
Лесишина Ю. О.	235	Панасенко М. А.	44
Лесняк В. В.	202, 241	Пантелеймонов А. В.	64, 73
Лисачук Г. В.	20	Пантिलеева Ю. В.	112
Лиходід А. С.	189	Папаянина Е. С.	228
Лищина М. А.	35	Папаяніна О. С.	224, 226
Лісачук Г. В.	18	Папонов Б. В.	119
Лобанова И. А.	33	Пацай І. О.	101
Логінова Л. П.	69, 91, 95	Переверзева Т. Г.	229
Максимов П. О.	37	Перевізник О. Б.	208
Малиш А. В.	191	Переш Є. Ю.	31
Мареха Б. А.	218	Петрушина Г. А.	83
Марков В. В.	91	Пилипенко О. І.	231
Маханькова В. Г.	42	Питак І. В.	20
Мацюк Н. В.	240	Питак О. Я.	20
Медведєв В. В.	39	Пітак О. Я.	18
Миколаєнко С. М.	40	Питак Я. Н.	16, 20
Миронович Л. М.	118	Плетенец А. В.	141
Митленко А. Г.	129	Плехов А. Л.	233
Михайличенко О. Н.	131	Плехова Е. Л.	235
Михальчук В. М.	175	Погребняк О. С.	84
Михеєнко Л. А.	40	Пономарєв А. И.	237
Мишура А. М.	133	Попов А. Ф.	216
Мішура А. М.	134	Поспєлов О. П.	231
Мілютіна М. Б.	127	Походило Н. Т.	146, 156
Мокшина Е. Г.	219	Прийменко А. О.	120, 143, 144
Морозова А. Д.	221	Прийменко Б. А.	120, 143, 144
Моторіна А. С.	79	Просьяник А. В.	143, 144
Мурашевич Б. В.	135	Пушкарев П. А.	122



Рабошвиль Е. В.	85	Тананайко О. Ю.	79
Распертова І. В.	26	Таран Н. А.	216
Ренкевич А. Ю.	87	Теребиленко К. В.	30
Ренькас Ю. В.	145	Тимофеев М. П.	149
Родигін М. Ю.	224, 226	Тихонова Г. А.	205
Родионов В. Н.	133	Ткач В. В.	250
Родіонов В. М.	134	Торопин Н. В.	135
Розанцев Г. М.	37	Трифонов В. Д.	251
Рокун А. Н.	67	Трофимчук О. С.	46
Ротар Д. М.	239	Трубич М. Г.	229
Рубцов В. И.	173	Трусова Ю. Д.	18
Руднев В. А.	89	Тюріна Т. Г.	258
Рыщенко М. И.	40	Успенский Б. В.	141
Савина С. А.	44	Федорчак Т. О.	253
Савка Р. Д.	146	Фролова А. М.	95
Савоськін М. В.	224, 226	Харченко С. Г.	151
Савченко В. О.	188	Хижан Е. И.	205
Савченко Т. И.	148	Хмаренко Д. О.	254
Сагайдак Е. В.	248	Холин Ю. В.	162
Сайко О. І.	208	Холоменюк Е. А.	48
Самсонова І. І.	240	Христенко І. В.	222, 254
Саросіка І. О.	37	Худякова С. М.	75
Сафонова В. В.	241	Цигика В. В.	31
Сахненко Н. Д.	188	Цовма В. В.	18
Свечкарёв Д. А.	197	Цыганков А. В.	157
Сема О. В.	243	Цыганок Л. П.	83
Семченко Г. Д.	23, 44	Цымбалюк К. К.	96
Серкіз Р. Я.	246	Чеботарев А. Н.	85
Сиваев И. Б.	33	Чейпеш Т. А.	256
Сидоренко А. Ю.	91	Чечіна Н. В.	152
Силин А. В.	149	Чиркіна М. А.	49
Сирый Д. Ю.	148	Чмиленко Т. С.	62, 72
Склярова А. С.	133	Чмиленко Ф. А.	62
Склярова Г. С.	134	Чмиленко Ф. О.	72, 75
Следзевська А. Б.	222	Шамота Т. В.	133, 134
Слипенюк О. Т.	250	Шарапа Д. И.	129
Слободяник Н. С.	30	Шарапа Д. И.	154
Смирнова О. Ю.	245	Швед О. М.	168
Солдаткина Л. М.	248	Шевцов М. І.	71
Софронов Д. С.	35	Шевченко Н. О.	56
Старова В. С.	93	Шеляженко С. В.	131
Стародуб В. А.	39	Шемчук Л. А.	124
Стасюк Н. Є.	246	Шендрик О. М.	191
Степаненко О. А.	248	Шестака А. А.	51
Стоколоса Л. Я.	58	Шийка О. Я.	156

Шишкин О. В.	125
Шишкін О. В.	151
Шишкіна С. В.	151
Штамбург В. В.	141, 157, 158
Штефан В. В.	48, 245
Штонда Г. В.	258
Шубина Т. Е.	129, 154
Шубіна Т. Є.	140
Шутенко О. С.	259
Щербина М. Г.	97
Щукина Л. П.	40
Юдіч Р. Р.	98
Юдіч Х. Р.	99
Юрченко О. І.	71
Юхно Г. Д.	251
Яцимирский В. К.	202, 241
Яцишин М. М.	189
Яцків О. С.	101

# ЗМІСТ

Програма конференції.....	3
Неорганічна хімія.....	15
Аналітична хімія .....	54
Органічна хімія.....	103
Фізична хімія.....	159
Авторський покажчик.....	261

НАУКОВЕ ВИДАННЯ

Друга Всеукраїнська наукова  
конференція студентів та аспірантів  
"Хімічні Каразінські читання – 2010"  
(ХКЧ'10)

Тези доповідей

19–22 квітня 2010 року

Відповідальний за випуск *О. О. Поступна*

Комп'ютерна верстка *Я. В. Колесник*

ФОП Здоровий Я.А.

Свідоцтво про внесення суб'єкта видавничої справи до державного реєстру видавців,  
виготівників і розповсюджувачів видавничої продукції ДК №2981 від 20.09.2007р.  
м. Харків, пров. Кравцова, 11, «Оперативна поліграфія», тел.: 8(057) 754-55-07

Підписано до друку 05.04.2010 р. Формат 60x90/16.  
Гарнітура Times New Roman. Папір офсетний. Друк різнографічний.  
Ум. друк. арк. 16,75. Наклад 185 прим. Зам. № 04/10

Надруковано: ФОП Половінченко О.В.

Свід. №637395 від 27.01.2005 р.

м. Харків, вул. Мира, 20.

Тел. (057) 751-74-04.

t.novaprint@gmail.com