

Московский государственный
университет
им. М. В. Ломоносова

**Материалы
Международной конференции
молодых учёных
по фундаментальным наукам**

**«ЛОМОНОСОВ-2006»
ХИМИЯ**

(12-15 апреля 2006 года)

ТОМ 1



Фирма ChemBridge Corporation с 1993 года работает в области тонкого органического синтеза соединений для фармакологических исследований

В лабораториях Фирмы проводятся научные исследования, связанные с тонким органическим синтезом и медицинской химией. Активно применяются современные технологии, параллельный и комбинированный синтез, компьютерное моделирование.

Для поиска новых лекарственных соединений наши библиотеки химических веществ используют более 300 компаний, включая все ведущие фармацевтические корпорации США, Европы и Японии.

ChemBridge Corporation ежегодно проводит научные конференции и симпозиумы по органической химии. Фирма реализует программу грантов, направленную на выявление и поддержку талантливых молодых ученых.

V ВСЕРОССИЙСКАЯ ОЛИМПИАДА ПО ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

13 апреля 2006 г. в Москве

Призовой фонд составляет более 150 000 рублей!

Химический факультет МГУ,
ChemBridge Corporation,

Высший химический колледж РАН,

при информационной поддержке журнала «Химия и жизнь — XXI век»

проводят V Всероссийскую олимпиаду по органической химии для студентов старших курсов, аспирантов и молодых ученых. Олимпиада состоится на химическом факультете МГУ, в южной химической аудитории, в рамках конференции «Ломоносов-2006».

Председатель:

В. В. Лунин, академик РАН, профессор, декан химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова,

Заместитель председателя:

А. В. Анисимов, профессор, д. х. н., заместитель декана по научной работе химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова,

Организационный комитет:

С. Е. Семёнов, Московский химический лицей № 1303

С. Е. Сосонюк, МГУ им. М. В. Ломоносова

А. В. Куракин, ChemBridge Corporation

Победителей ожидают призы:

- первый приз — **10000 рублей**,
- два вторых приза — по **5000 рублей**,
- специальный приз — **5000 рублей** лучшему среди участвующих в Олимпиаде повторно.
- **6** олимпиадских стипендий по **1000 рублей** в месяц для студентов МГУ, МГТХТ, РХТУ и ВХК РАН, попавших в первую десятку победителей Олимпиады,
- а также учреждаются **2** олимпийские стипендии по **1000 рублей** в месяц обладателям лучших работ среди участников из региональных ВУЗов.

почтовый адрес:

119048 Москва а/я 424

для вопросов по олимпиаде: olympiada@chembridge.ru

для общих вопросов: info@chembridge.ru

для резюме: vacancy@chembridge.ru

www.ChemBridge.ru

тел: (495)775-06-54, факс: (495) 956-49-48





Исследовательский Институт Химического Разнообразия

Основной специализацией ИИХР являются доклинические разработки синтетических лекарств нового поколения в рамках международной кооперации. Институт отвечает самым современным международным требованиям, предъявляемым к научным центрам. Лабораторные помещения ИИХР соответствуют стандарту GLP и оснащены новейшим научным оборудованием.

Новые технологии в ИИХР:

- ◆ **Высокопроизводительный твердо- и жидкофазный синтез и анализ новых гетероциклических соединений для биоскрининга.**
- ◆ **Реакции под действием микроволнового излучения.**
- ◆ **Компьютерное моделирование фармакологически значимых свойств химических соединений.**
- ◆ **Высокопроизводительный роботизированный биоскрининг.**
- ◆ **Исследование перспективных биологических мишеней в наиболее актуальных областях современной медицины.**

Приглашаем на работу химиков-органиков!

Проект ИИХР является примером практического решения ряда актуальных проблем российской науки, таких как: освоение новейших исследовательских технологий, «утечка мозгов», невостребованность ученых, старение научных коллективов и др. ИИХР позволяет российским ученым занять достойное место в международной интеграции биотехнологических исследований.

**Приглашаем к сотрудничеству все заинтересованные
организации и институты!**

**За дополнительной информацией обращайтесь
на www.iichr.ru и по тел: 995 49 41**

Оргкомитет конференции "Ломоносов-2006"-ХИМИЯ благодарит за помощь в организации и проведении конференции:

- **Российский Фонд Фундаментальных Исследований**
- **Компанию "ChemBridge Corporation"**
- **Научно-внедренческую фирму «ТИМИС»**
- **Компанию "Акзо Нобель"**
- **Студенческую комиссию профкома химического факультета МГУ**
- **Международный Благотворительный Научный Фонд им. К. И. Замараева**
- **Российское отделение Общества Информационных Дисплеев (Society of Information Display - SID)**

Отделение "Аналитическая химия"

Состав жюри:

Нестеренко П. Н.	вед. науч. сотр., д.х.н. - председатель
Иванов А. В.	доцент, к.х.н. - зам. председателя
Кубышев С. С.	аспирант - секретарь
Алов Н. В.	ст. науч. сотр., к.ф.-м.н.
Иванов В. М.	профессор, д.х.н.
Каменев А. И.	доцент, к.х.н.
Плетнев И. В.	вед. науч. сотр., д.х.н.
Ревельский А. И.	науч. сотр., к.х.н.
Тихомирова Т. И.	ст. науч. сотр., к.х.н.

ТРИОКСИФЛУОРОНЫ, ИММОБИЛИЗИРОВАННЫЕ НА ТКАНЯХ, В ХИМИЧЕСКИХ ТЕСТ–МЕТОДАХ АНАЛИЗА

Абраменкова О.И.

Владимирский государственный университет

Показана возможность использования фенилфлуорона, о-нитрофенилфлуорона и салицилфлуорона, иммобилизированных на матрицах из целлюлозных тканей, в качестве реагентов для тест-определения редких элементов: циркония(IV), германия(IV), молибдена(VI), титана(IV), вольфрама(VI), сурьмы(III).

Матрицы из вискозы, ситца, бязи с иммобилизированными на них триоксифлуороны (ТОФ) для тест-определения редких элементов применены впервые. Они являются более прочными, однородными, химически стойкими по сравнению с бумагой и способны прочно удерживать триоксифлуороны за счет большого числа центров, которые притягивают полярные или ионные группы молекул красителя.

Изучено поведение триоксифлуоронов и их комплексов в присутствии поверхностно–активного вещества катионного типа – хлорида цетилпиридиния (ЦП). Установлено, что в присутствии ЦП происходит bathochromное смещение максимума светопоглощения фенил- и салицилфлуорона на 40 и 5 нм соответственно. Для о-нитрофенилфлуорона изменения спектров поглощения при добавлении ЦП не происходит. Максимальный bathochromный сдвиг (40 нм) наблюдается при образовании комплексов титана и вольфрама с ТОФ в присутствии ЦП. Для остальных комплексов bathochromный сдвиг максимума светопоглощения от 10 нм до 15 нм.

Разработаны методики определения Ge(IV), Ti(IV), Zr(IV), Sb(III), Mo(VI) и W(VI) в жидких средах. В отличие от бумаги на ткани возможно проводить определение в сильноокислых средах, что привело к избирательному определению германия (3 М. HCl), молибдена (0,5 М. HCl) и сурьмы (1 М. HCl).

Диапазон определяемых содержаний молибдена, циркония, титана, вольфрама и сурьмы составил 0,01 – 1 мг/л, германия – 0,05 – 1 мг/мл.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ (проект 05-03-32024).

ИССЛЕДОВАНИЕ СОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ АКТИВИРОВАННОГО УГЛЕРОДНОГО ВОЛОКНА

Алексеева Н.В., Валинурова Э.Р., Кадырова А.Д.

Бакирский государственный университет

Целью данной работы явилось исследование структуры и свойств активированного волокна, полученного на основе гидрата целлюлозы.

Исследование сорбционных свойств проводили методом обращенной газовой хроматографии с использованием тест-сорбатов, моделирующих различные межмолекулярные взаимодействия сорбент-сорбат. Удельные удерживаемые объемы сорбатов были определены при 240, 260, 280, 300°C.

Удерживание веществ возрастает в ряду ацетонитрил, ацетон, спирты, сложные эфиры, ароматические и предельные углеводороды. Так, удельный удерживаемый объем для ацетонитрила при 280°C равен 34 см³/г, а для бензола и н-гексана -485 и 945 см³/г. С ростом температуры удерживание сорбатов понижается, что свидетельствует о физическом характере адсорбции. Изотермы сорбции изогнуты к оси адсорбции, что характерно для микропористых адсорбентов. Расчет изотермических теплот сорбции показал, что ацетонитрил и ацетон вступают в диполь-дипольные взаимодействия с поверхностью сорбента, а для спиртов и сложных эфиров характерно образование водородных связей с карбонильными и карбоксильными группами углеродного волокна. Значения изостерических теплот сорбции равны: для ацетона 20 кДж/моль, бутанола-2 – 53 кДж/моль, этилацетата – 45 кДж/моль. Производные бензола вступают в π - π взаимодействие с карбоциклическим скелетом углеродного волокна и имеют теплоту сорбции 32-34 кДж/моль, гексан и гептан, имеющие соизмеримые диаметры молекул (4,9Å) с диаметром микропор сорбента (3,9-4,9Å) сорбируются со значительной теплотой сорбции, достигающей 55 кДж/моль [1].

Таким образом, данное активированное углеродное волокно может быть рекомендовано для очистки водных и газо-воздушных сред от ароматических и предельных углеводородов, а также для селективного удаления из водно-спиртовых смесей сивушных масел и сложных эфиров[2].

1. Филиппов О.А., Тихомирова Т.И., Цизин Г.Н., Золотов Ю.А.// Ж. Аналит. химии. 2003. Т.58. №5. С.454-479.
2. Валинурова Э.Р., Кадырова А.Д., Кудашева Ф.Х.// Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2004. Т.47. №1. С.102-104.

ОБ ЭКСТРАКЦИИ ЦИНКА И КОБАЛЬТА РАСПЛАВОМ СМЕСИ ДИАНТИПИРИЛМЕТАНА И БЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ

Аликина Е.Н., Дегтев М.И.

ГОУ ВПО «Пермский государственный университет»

Одним из наиболее эффективных методов разделения и концентрирования различных веществ является экстракция. Чтобы избежать основного недостатка жидкостной экстракции – применения взрывоопасных, горючих, токсичных и неприятно пахнущих органических растворителей, для аналитических целей применяют расслаивающиеся системы с единственным жидким компонентом – водой. Кроме того, известно, что ионы металлов легко экстрагируются при повышенной температуре из водных растворов расплавленными органическими соединениями.

Для выяснения возможностей использования этого вида экстракции проведено исследование извлечения ионов кобальта и цинка расплавами смесей диантипирилметана (ДАМ) и его алкильных гомологов и бензойной кислоты (БК). В этом случае ДАМ и его алкильные гомологи выполняют роль реагента, а БК – роль легкоплавкого растворителя при экстракции. Нами исследовано извлечение ионов кобальта и цинка из тиоцианатных растворов.

Установлено, что при нагревании до 80-90°C в указанных системах при кислотности среды 0,01 – 3,0 моль/л HCl происходит расслаивание водной фазы. Нижняя микрофаза (расплав), которая является экстрагентом, обеспечивает количественное извлечение ионов кобальта при 0,25 – 3,0 моль/л HCl, а извлечение ионов цинка осуществляется более, чем на 90% при 0,01 – 0,75 моль/л HCl. В присутствии H₂SO₄ извлечение кобальта не изменяется, а цинк начинает извлекаться количественно при 0,25 – 1,0 моль/л H₂SO₄. концентрат с кобальтом имеет ярко-синюю окраску, концентрат с цинком – бесцветный, при охлаждении они кристаллизуются.

Методами насыщения и анализа экстрактов на все компоненты определены мольные отношения R:Me и Me:SCN⁻ (где R – реагент, Me – ионы кобальта или цинка), которые оказались равными 2:1 и 1:4 соответственно, т.е. в микрофазу извлекаются комплексы состава (RH)₂[Me(SCN)₄]. В дальнейшем были рассчитаны приближенные значения констант экстракции и распределения комплекса.

СОЗДАНИЕ ТВЁРДОГО УГОЛЬНО-ПАСТОВОГО ЭЛЕКТРОДА ДЛЯ ИНВЕРСИОННОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ

Геворгян А.М., Артыков А.Т., Нагаев Р.Р.

Национальный университет Узбекистана им. Мирзо Улугбека,

Химический факультет, Ташкент

В настоящее время определение тяжёлых токсичных металлов в природных и промышленных объектах является одним из важнейших направлений аналитической химии. Для этих целей широко используются различные электроаналитические методы анализа, в частности инверсионная вольтамперометрия (ИВ). Данный метод обладает такими преимуществами, как высокая информативность, низкий предел обнаружения, точность, простота и доступность аппаратного оформления.

При электрохимическом исследовании важную роль также играет выбор индикаторного электрода. В ИВ широко используется твердый угольно-пастовой электрод (ТУПЭ), обладающий рядом преимуществ перед ртутным электродом (нетоксичность, простота изготовления и эксплуатации, возможность определения металлов, не образующих амальгам).

В связи с этим, целью данного исследования является разработка оптимальных условий изготовления ТУПЭ и режимов его работы.

Данный электрод изготавливался следующим образом: спектрально чистый графит марки В-3 измельчали до 160 меш (оптимальная степень дисперсности, т.к. от этого зависит величина электропроводности электрода). Затем, в фарфоровом тигле точную навеску предварительно очищенного воска нагревали на песчаной бане до температуры 90 °С и вводили в неё равную навеску графитового порошка. Полученную смесь при постоянном перемешивании нагревали до 120 °С и медленно охлаждали до 110 °С. При данной температуре угольную пасту набирали в пустотелые полиэтиленовые трубочки с помощью шприца. Токосъемником служила медная проволока. Перед эксплуатацией электрод необходимо было выдержать 10-12 дней до полного затвердевания угольной пасты. Площадь рабочей поверхности такого электрода составляет 0,03 см².

Переменно-токовые вольтамперограммы регистрировали на универсальном полярографе ПУ-1, в трёхэлектродном режиме, где индикаторным электродом служил изготовленный нами электрод, электродом сравнения – хлорид-серебряный электрод ЭВЛ-1М, вспомогательным – спектрально-чистый графитовый стержень без изоляции. После каждой серии опытов поверхность электрода механически обновляли и электрохимически очищали.

Результаты испытаний созданного электрода показали, что метрологические параметры сильно зависят от величины его омического сопротивления, температурного режима набора угольной пасты и соотношения компонентов электродного компаунда.

Эксперименты показали, что созданный нами ТУПЭ по своим метрологическим характеристикам и эксплуатационным параметрам несколько не уступает широко используемым ртутным и графитовым электродам. Кроме того, данная методика позволяет разработать селективные сенсоры на определенный металл путем добавления в угольную пасту различных модификаторов.

МНОГОМЕРНЫЙ АНАЛИЗ СПЕКТРАЛЬНЫХ ДАННЫХ ИНФРАКРАСНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ В БЛИЖНЕЙ ОБЛАСТИ РЯДА УГЛЕВОДОРОДНЫХ СИСТЕМ И ЕГО ПРАКТИЧЕСКОЕ ПРИМЕНЕНИЕ

Балабин Р.М.

Российский государственный университет нефти и газа им. И.М. Губкина

За несколько последних десятилетий роль химика-аналитика коренным образом изменилась. Наступление эры «думающих» приборов (систем искусственного интеллекта) и лабораторной автоматизации катализовало превращение аналитической химии в науку об информации. Для того чтобы успешно работать, аналитик сегодня должен помимо знания классической аналитической химии иметь навыки в области математической статистики и компьютерной техники. В тот же период развивалась наука хемометрика как область знания, в которой математические и статистические приемы и подходы используются для извлечения ценной, но порой скрытой информации из данных, получаемых при прямых измерениях.

Основной задачей данного исследования (состоящего из нескольких подпроектов, связанных с различными продуктами нефтепереработки и нефтехимии: нефтяными и газоконденсатными бензинами различных процессов, базовыми маслами, линейными алкилбензолсульфокислотами и др.) является создание и внедрение на производстве методов экспресс-анализа показателей качества вышеназванных объектов, основанных на совместном применении инфракрасной спектроскопии в ближней инфракрасной области и многомерного анализа (Multivariate Data Analysis).

В результате проведенных в течение ряда лет исследований показана возможность использования спектроскопии в ближней инфракрасной области для создания экспресс-методов анализа показателей состава и качества целого ряда преимущественно углеводородных систем, являющихся продуктами нефтепереработки и нефтехимии. На основе полученных при обработке нескольких сотен образцов калибровочных моделей созданы методики быстрого и малозатратного (не требующего специальных реактивов или дорогостоящих приборов) анализа качества целого ряда вышеназванных объектов.

Часть результатов используется для контроля качества продукции на производстве.

ВЛИЯНИЕ ОРГАНИЗОВАННЫХ СРЕД НА ФЛУОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГИСТАМИНА

Белоглазова Н.В., Ларионова Д.А., Королева Е.Н.

Саратовский государственный университет им. Н.Г.Чернышевского

Гистамин – физиологически активный амин, широко распространенный в организме человека и животных. Реакции, вызываемые этим амином, нередко выходят за пределы гомеостаза и сопровождаются патологическими нарушениями, как в отдельных органах, так и в целом организме. Возможным источником поступления высоких концентраций гистамина являются пищевые продукты, в которых накопление амина происходит при несоблюдении санитарных норм или в процессе хранения. Количественное определение гистамина в рыбе, мясе, сыре используют для оценки их качества.

Наиболее чувствительное определение гистамина (ГА) основано на реакции с о-фталевым альдегидом (ОФА) в присутствии нуклеофильных агентов. Цель работы состояла в изучении влияния организованных сред на флуориметрическое определение гистамина в присутствии различных нуклеофильных агентов.

В качестве нуклеофильных агентов использовались N-ацетилцистеин (НАС), 3-меркаптопропионовая кислота (3-МПК), 2-меркаптоэтанол (2-МЭ). Влияние организованных сред рассматривалось на примере анионных (ДДС), катионных (ЦТАБ) и неионных (тритон-X100, бридж 35, проксанол 091, проксанол ЦЛ-3, проксанол 305) поверхностно-активных веществ, а также β -циклодекстрина (β -ЦД) и 2-гидроксипил- β -циклодекстрина (2-ГП- β -ЦД).

Показано, что влияние организованных сред на флуориметрическое определение гистамина с ОФА определяется такими факторами, как природа и концентрация поверхностно-активных веществ и ЦД, порядок сливания компонентов, а также природой нуклеофильного агента. Максимальный эффект увеличения аналитического сигнала и снижения предела обнаружения при определении гистамина получен с ОФА/3-МПК при введении в раствор 2-ГП- β -ЦД. Введение мицелл ПАВ и ЦД также увеличивает время устойчивости флуорофора, а в случае 2-ГП- β -ЦД – расширяет оптимальный диапазон кислотности среды.

На основании выявленных закономерностей разработана методика определения гистамина в рыбе.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, проект № 04-03-32946

ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКИЙ СЕНСОР С ФТАЛОЦИАНИНОМ Co ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВИТАМИНА В6 В БАД

Боев А.С

Томский политехнический университет

Отсутствие дешевых, простых, хорошо воспроизводимых методов анализа витаминов в смесях, усложняет процедуру сертификации и контроля качества некоторых продуктов питания.

Разработано несколько методов отдельного определения витамина В6, такие как флюориметрия, спектрофотометрия, хроматография и электрохимические методы.

Большинство из этих методов не достаточно селективные, сложные в исполнении, а так же подразумевают использование дорогостоящей и сложной измерительной аппаратуры, и опасных реактивов.

Основной проблемой определения данных витаминов методом вольтамперометрии в продуктах питания является то, что потенциалы восстановления их на электроде близки по числовым значениям. Поэтому не представляется возможным разделить и идентифицировать каждый витамин в отдельности.

Селективность, высокая чувствительность и воспроизводимость вольтамперометрических измерений во многом зависит от свойств индикаторного электрода. Поэтому материалу электроду, способам его регенерации, определяющим область потенциалов поляризации, величине аналитического отклика и возможности достижения заданных метрологических характеристик, уделяется большое внимание. В настоящее время стало очевидно, что получить подобные характеристики можно путем химической модификации электродной поверхности.

Целью нашей работы было расширение вольтамперометрического определения витаминов группы В используя модифицированный фталоцианином Co рабочий электрод. В данной работе мы использовали два способа нанесения модифицирующего вещества на электрод.

1. с помощью углеродной пасты которая содержит несколько электроактивных слоев модификатора (фталоцианина $Co(II)$)

2. с помощью сил адсорбции из сернокислого насыщенного раствора (фталоцианина $Co(II)$) на платиновую подложку.

Оптимальный результат был получен с использованием второго способа модификации. Методика эксперимента заключалась в съемке циклических вольтамперограмм витамина В6, используя вольтамперометрический анализатор ТА-2 с подключенной к нему электрохимической ячейкой, состоящей из индикаторного химически модифицированного электрода, хлорид – серебряных электродов сравнения и вспомогательного электрода. $W=50$ mV/s. Оптимальным фоном для определения витамина В6 является фосфатный буфер 0,025 М рН=6.86.

Получен аналитический сигнал витамина В6 при анодной развертке потенциал окисления витамина равен 0,85В. Не модифицированный платиновый электрод не дает откликов в данной области при такой же рабочей концентрации. Измерения производились в присутствии других витаминов группы В в тех же концентрациях, это обстоятельство существенно не изменило формы сигнала витамина В6. На основании этого разработан вольтамперометрический сенсор и методика определения витамина В6 в БАД. Разработаны способы регенерации поверхности химически модифицированного электрода. Рассчитаны основные метрологические характеристики методики.

Работа поддержана грантом Министерства образования и науки РФ.

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДОВ ВЭЖХ И МАЛДИ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ ДЛЯ АНАЛИЗА ТРИФТОРМЕТИЛПРОИЗВОДНЫХ [70]ФУЛЛЕРЕНА

Василюк Н.В.

МГУ им. М.В. Ломоносова, Химический факультет

Среди многочисленных работ по химии фуллеренов C_{60} и C_{70} большое внимание уделяется производным фуллеренов с присоединенными CF_3 -группами. К настоящему времени все предложенные методы синтеза CF_3 -производных приводят к образованию сложных смесей продуктов [1, 2], в связи с чем встает вопрос об идентификации и анализе получаемых трифторметилфуллеренов.

В настоящей работе для решения этой проблемы была использована совокупность двух методов – высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) и масс-спектрометрии МАЛДИ (матрично-активированной лазерной десорбции/ионизации). Целью работы являлось выделение из сложной смеси состава $C_{70}(CF_3)_{2n}$ ($2n=2, 4, 6, 8$ и 10) индивидуальных трифторметильных производных.

Хроматографическое разделение образца, полученного твердофазной реакцией фуллерена с CF_3COOAg с последующей пересублимацией, проводилось методом ВЭЖХ на колонке Cosmosil Buckyper (10 мм x 25 см, Nacal Tesco Co) с применением толуола в качестве элюента. Для доказательства чистоты собранных фракций были проведены дополнительные анализы с использованием в качестве элюента смесей толуола с гексаном в различных соотношениях.

Определение молекулярного состава продуктов реакции и выделенных хроматографических фракций проводилось с использованием МАЛДИ масс-спектрометрии (Bruker Autoflex). В качестве матрицы использовалась матрица ДЦТБ (2-[(2 E)-3-(4-*трет*-бутилфенил)-2-метилпроп-2-енилиден] малонитрил).

В ходе работы был выделен ряд трифторметильных производных фуллерена C_{70} : $C_{70}(CF_3)_{10}$, $C_{70}(CF_3)_8$ (два изомера), $C_{70}(CF_3)_6$ (три изомера), $C_{70}(CF_3)_4$ (три изомера) и $C_{70}(CF_3)_2$ (два изомера).

1. A.A. Goryunkov, I.V. Kuvychko, I.N. Ioffe. *J. Fluorine Chem.*, (2003), v.124, p.61
2. A.D. Darwish, A.G. Avent, R.Taylor, A.K.Abdul-Sada. *Chem. Commun.* (2003), p.1374

БИОСЕНСОР НА ОСНОВЕ ИММОБИЛИЗОВАННОЙ ГИДРОГЕНАЗЫ ДЛЯ ДЕТЕКЦИИ ВОДОРОДА

Воронин О.Г.

МГУ им. М.В. Ломоносова, Химический факультет

Водород в наши дни рассматривается как альтернатива ископаемому топливу. Одним из наиболее перспективных методов его получения считается использование водород продуцирующих микроорганизмов. По примерным оценкам к 2010 году до 30% всего водорода будет иметь биологическое происхождение. В связи с этим встают проблемы мониторинга его содержания в микробных культурах, поскольку водород в высоких концентрациях подавляет активность продуцентов. Однако использующиеся в промышленности сенсоры не подходят для данных условий, поскольку чувствительны ко многим примесям (углеводороды) либо отравляются ими (соединения серы).

В работе был разработан биосенсор на основе фермента гидрогеназы из *Thiocapsa roseopersicina*, иммобилизованной на графитовую ткань. Гидрогеназа – фермент, катализирующий реакции окисления и выделения водорода. За счёт высокой специфичности и активности она может обеспечить селективность и чувствительность сенсора.

В работе проведена оптимизация методов иммобилизации фермента для достижения высокоэффективного прямого биоэлектродкатализа. Показано, что оптимальным промотором ориентации является полипиррол-виологен. Исследованы характеристики биосенсора. Осуществлён анализ зависимости электрохимических характеристик электродов от концентрации водорода и от содержания различных примесей. Проведенное сравнение с платиновым электродкатализатором в таких же условиях показало, что ферментный электрод не уступает ему по своим характеристикам. Показана возможность использования биосенсора для определения водорода в среде водород продуцирующих микроорганизмов.

Благодарности: работа выполнена при финансовой поддержке Программы Президиума РАН №26 «Водородная энергетика», гранта INTAS №03-56-102, федеральной целевой научно-технической программы “Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития науки и техники” на 2002-2006 годы Российского Федерального агентства по науке и инновациям (государственный контракт от № 02.434.11.5003 от 1 июня 2005г.).

ТЕСТ-ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПАВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ИНДИКАТОРНЫХ МАТРИЦ ИЗ ИСКУССТВЕННЫХ И НАТУРАЛЬНЫХ ВОЛОКОН

Ганькова О.Б.

Владимирский государственный университет

Присутствие поверхностно-активных веществ (ПАВ) в водной среде является причиной нарушения многих естественных процессов, протекающих в окружающей среде. В настоящее время области применения ПАВ очень многообразны, что указывает на необходимость создания все более универсальных методик определения ПАВ в водных средах.

В данной работе показана возможность тест-определения катионных поверхностно-активных веществ (КПАВ) в водных растворах на основе индикаторных матриц из искусственных и натуральных волокон (бязь, вискоза и вискоза с хлопком), импрегнированных хелатами металлов с органическими реагентами трифенилметанового ряда. Были выбраны наиболее чувствительные реагенты – хромазуrol S (ХАЗ) и эриохромцианин R (ЭХЦ).

Индикаторные матрицы получали путем последовательного замачивания ткани в растворе реагента и растворе металла. Образующиеся комплексы устойчивы и не вымываются с носителя.

Установлено, что эффект действия целлюлозы аналогичен действию ПАВ, но только для ХАЗ. Это объясняется высокой субстратной специфичностью ХАЗ солюбилизоваться в мицеллах неионогенных (НПАВ) и КПАВ. В качестве матрицы в этом случае могут быть использованы только ткани из ацетатного волокна. Поэтому ЭХЦ может быть применен только для определения КПАВ, а ХАЗ использован для определения как КПАВ так и НПАВ.

Определение проводили с помощью тест-полос размером 4 x 80 мм, заклеенных в полимерную пленку. При прохождении анализируемого раствора через тест-полосу образуется окрашенная зона. Пропорциональная зависимость длины окрашенной зоны тест-полосы от содержания КПАВ наблюдается в диапазоне 10 – 2000 мг/л. Определение КПАВ также возможно при пропускании анализируемого раствора через индикаторную ткань с помощью тест-устройства. Визуально наблюдать окраску реакционной зоны можно в диапазоне 0,1 – 1,0 мг/л.

Проанализирована избирательность данных тест-систем.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ (проект 05-03-32024).

ЭКСТРАКЦИЯ АМИНОСОЕДИНЕНИЙ ИЗ ПРОБ ВОДЫ ВОДОЕМОВ ВОЛГОГРАДСКОГО РЕГИОНА

Храмов В.А., Гиззатова Г.Л.

Волгоградская государственная сельскохозяйственная академия

Одним из важных показателей биологического, в том числе антропогенного, загрязнения природных вод является уровень в них азотистых соединений, таких как аммиак, мочевины, сумма аминокислот (аминоазот). Однако низкая концентрация последнего в образцах воды создает ряд методических проблем, которые можно решить концентрированием образцов.

Концентрируя образцы воды простым упариванием, в 100-200 раз мы добились того, что уровень аминоазота стал доступным измерению с помощью нингидриновой реакции. Однако цветной продукт «нингидрин-аминоазот» (пурпур Руэмана) при этом имел нехарактерный коричневый цвет, по-видимому, из-за влияния сопутствующих примесей (минеральных солей). С целью устранения последних проведена экстракция упаренных образцов воды этиловым спиртом, что приводило к осаждению солей. Надосадочная жидкость при этом давала более четкую нингидриновую реакцию. Уровень аминоазота в исследованных нами образцах воды составил от 0,88 мкм/л до 1,32 мкм/л. Эти результаты хорошо согласуются с литературными данными, полученными для проб морской воды у берегов Ирландии.

СЕНСОРНЫЕ СВОЙСТВА ЭТИОПОРФИРИНОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Гольдштрах М.А.

*Московская государственная академия тонкой химической технологии
им. М.В. Ломоносова*

Применение тонких пленок органических полупроводников (в частности, порфиринов и фталоцианинов - аналогов таких биологически активных веществ, как гемоглобин и хлорофилл) в качестве материалов химических сенсоров открывает большие возможности для создания нового поколения газовых датчиков адсорбционно-резистивного типа. Свойства таких соединений, в том числе и сенсорные, могут быть легко оптимизированы выбором центрального атома металла и периферийных заместителей донорного или акцепторного типа.

В работе было изучено обратимое влияние ряда газов и паров: O₂, N₂O, NO, NH₃, H₂O, C₂H₅OH на сенсорный отклик (электрическую проводимость) тонких пленок этиопорфиринов с различными переходными металлами в качестве центральных атомов (Zn²⁺, Cu²⁺, Ni²⁺, Co²⁺, Pt²⁺, VO²⁺). Газочувствительные элементы сенсора формировали термической сублимацией металлопорфиринов в высоком вакууме на ситалловые подложки со встречно-штырьевой системой электродов с возможностью контроля *in situ* проводимости напыляемых слоев.

Методом атомно-силовой и сканирующей электронной микроскопии изучены морфологические характеристики напыленных пленок. Установлена связь электрофизических свойств газочувствительных слоев с их морфологическими характеристиками и природой центрального атома металла этиопорфирина.

Разработаны газовые стенды, позволяющие изучать сенсорный отклик в условиях предварительного вакуумирования системы и атмосферного воздуха с одновременным считыванием сигнала с нескольких образцов. Исследовано влияние температуры газочувствительного слоя и параметров фотовоздействия на чувствительность и времена отклика-релаксации сигнала датчиков при детектировании газов. На основе проведенных измерений оптимизированы условия определения аммиака в атмосферном воздухе.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 04-03-33099.

ИНВЕРСИОННОЕ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ РЕНИЯ В СЕРЕБРЯННЫХ РУДАХ

Гольц Л.Г., Колпакова Н.А.

Томский политехнический университет

Основными источниками получения рения являются молибденитовые, серебряные и медные концентраты, продукты их переработки, а также отходы от переработки медистых сланцев и др. В зависимости от содержания рения в анализируемых объектах для его определения используются многие методы. Недостатками большинства методов являются недостаточно низкий предел обнаружения, невысокая чувствительность, необходимость устранения мешающих определению элементов.

В последнее время все большее распространение получил метод инверсионной вольтамперометрии. Метод характеризуется более низким пределом обнаружения, высокой чувствительностью, правильностью и воспроизводимостью, а также позволяет устранить мешающее влияние некоторых сопутствующих элементов.

Целью данной работы является подбор оптимальных условий для вольтамперометрического определения рения в молибденовых, серебряных и медных рудах и рудных концентратах.

Определению рения методом ИВ в рудах мешают многие электроположительные компоненты пробы (Mo, W, Cu, Ag, Au).

В процессе пробоподготовки некоторые мешающие компоненты отделяются (W, Au и Cu), некоторые не мешают определению рения (Mo). Проведенные нами исследования показали, что электроокисление рения из бинарного сплава с серебром происходит при потенциалах электроокисления второго металла (Ag). В этом случае количественное определение рения невозможно.

Для отделения рения (+7) от ионов серебра было предложено восстанавливать серебро (+1) до металла путем облучения раствора ультрафиолетом (УФ). Установлено, что при облучении УФ растворов, содержащих рений (+7) и серебро (+1), в течение 10-15 мин. возможно отделение 100 кратных избытков серебра по сравнению с рением.

Проведенные исследования позволили разработать методику определения рения в молибденовых, серебряных и медных рудах и рудных концентратах методом ИВ.

СОРБЦИОННОЕ КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ ПАЛЛАДИЯ(II) ИЗ НИТРАТНЫХ И АЗОТНОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ

Дычко О.В., Павлова О.М., Горяева Н.Г., Кононова О.Н.

Красноярский государственный университет

В настоящее время требуется разрешение задачи, связанной с разработкой и усовершенствованием новых селективных гидрометаллургических методов извлечения серебра из вторичного сырья. Одним из наиболее перспективных способов выделения и концентрирования благородных металлов считается сорбционный с использованием сорбентов того или иного типа.

Для сорбционного извлечения палладия были использованы следующие иониты: АН-251, АН-25, АВ-17-8 (производитель-фирма «Токем», Россия), АНКФ-5 (Черкассы, Украина), А-500, А-530, А-300, S-985, S-108 (Purolite, Великобритания)- в исходных хлоридной и сульфатной формах.

Исследование сорбционного извлечения палладия проводили в статических условиях, при соотношениях твёрдой и жидкой фаз 1:100. Исходная концентрация контактирующих растворов палладия была $5 \cdot 10^{-4}$ моль/л, что соответствует производственным условиям. Равновесную концентрацию палладия (II) определяли спектрофотометрическим методом с нитрозо- R-солью ($\lambda=490\text{nm}$, $l=1\text{cm}$) [1].

При изучении концентрирования Pd (II) на ионитах в различных исходных формах из нитратных (pH=7) растворов и азотнокислых сред (pH=2) лучше всего зарекомендовали себя иониты в хлоридной форме. Получены соответствующие ряды сорбируемости, из которых следует, что наибольшую селективность проявляют отечественные иониты АН-251, АН-25 (pH=7), АВ-17-8, АН-25 (pH=2) и зарубежные S-985, S-108 (pH=7), S-985, А-500 (pH=2).

Степень извлечения палладия при pH=7 достигает 99,15% на ионите S-985, 97,8% - АН-251, 97,6% - АН-25 и при pH=2 – 98,85% на ионите А-500, 98,8% - АВ-17-8, 98,6% - S985 в хлоридных формах. Поэтому для концентрирования Pd (II) могут быть предложены следующие системы: АН-251, АН-25, S-985, S-108 - Pd (II) – $\text{KNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ и АВ-17-8, АН-25, S985, А-500 - Pd (II) - $\text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$.

1. Гинзбург С.И. Аналитическая химия платиновых металлов/ С.И.Гинзбург, И.В.Прокофьева, Н.А.Езерская.- М.: Наука, 1972.

УСЛОВИЯ ИОННОГО ОБМЕНА НИОБИЯ НА ЦЕОЛИТАХ

¹Горян А.С., ²Конфедератов В.А.

¹Благовещенский государственный педагогический университет, Благовещенск

²Институт геологии и природопользования ДВО РАН, Благовещенск

Ниобий принадлежит к числу редких элементов. Он применяется для производства жаропрочных (конструкционных), коррозионно-стойких и прецизионных сплавов. В последнее время для выделения и разделения некоторых редких и радиоактивных элементов из растворов электролитов используют природные и синтетические алюмосиликаты, в том числе цеолиты, так как остальные методы выделения этих элементов (гидролитическое осаждение, экстракция, хроматография) трудоемкие, малорентабельные, дорогие и загрязняют окружающую среду. Целью работы явилось исследование ионообменных свойств цеолитов Вангинского месторождения Амурской области в зависимости от концентрации ионов ниобия и нахождение оптимальных условий для их выделения из растворов электролитов.

В работе использовали предварительно очищенные цеолиты фракции +0,16 – 0,25мм переведенные в активную Na^+ - форму. Для изучения их ионообменных свойств брали навески по 1 грамму, которые помещали в химические стаканчики объемом 50 мл, приливали по 10 мл соли ниобия заданной концентрации на бидистилляте при различном рН и температуре 20°C. Концентрацию ионов ниобия после контакта раствора с цеолитом определяли фотоэлектроколориметрическим методом. Метод основан на образовании окрашенного в желтый цвет роданидного комплекса иона ниобия и экстракции его в кислой среде диэтиловым эфиром. Каждый анализ выполняли в трехкратной повторности. Результаты обработаны с помощью метода наименьших квадратов.

Ионообменную емкость (Е) цеолитов рассчитывали по формуле: $E = \frac{E_{cp}}{C_0} 100\%$,

где E_{cp} – средняя удельная ионообменная емкость, C_0 – начальная концентрация ионов ниобия.

Ионный обмен катионов ниобия на цеолите ВКГ-23 при рН= -0,606 с увеличением концентрации раствора увеличивается с 0,903 до 6,766 мкг/г, на цеолите ВК-42 с 0,885 до 7,443 мкг/г и с 0,901 до 8,835 мкг/г на ВК-50. Установлено, что значение рН сильно влияет на величину ионного обмена. При рН= 1,018 ионный обмен изменяется от 0,396 до 7,023 мкг/г, при рН=-0,606 он изменяется от 0,901 до 8,835 мкг/г. На ионный обмен также влияет время контакта цеолита с раствором соли ниобия. Так, ионный обмен при контакте в течение 1 часа минимальный, при контакте в течение 6-7 часов – максимальный. Таким образом, в результате проведенных экспериментальных работ было установлено, что выделение ионов ниобия из растворов электролитов при помощи цеолитов необходимо проводить в сильно кислой среде при достаточном времени контакта образца цеолита с раствором. Наиболее эффективным ионообменником является цеолит ВК-50 (ионообменная емкость составляет 71,9%). Проведенные исследования свидетельствуют, что Вангинское месторождение цеолитов может эффективно использоваться для извлечения ионов редких элементов, в том числе и ниобия, из растворов электролитов.

Настоящая статья подготовлена по результатам исследований, проведенных в рамках гранта ДВО РАН.

Авторы выражают признательность профессору, к.б.н. Колесниковой Л.Г., а также к.х.н. Маловицкому Ю.Н. и к.г-м.н. Римкевичу В.С.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ АСКОРБИНОВОЙ КИСЛОТЫ В РАДИОФАРМПРЕПАРАТАХ МЕТОДОМ ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОГО ТИТРОВАНИЯ

¹Шилина А.С., ¹Гусенков С.В., ²Эпштейн Н.Б. ¹Хомушку Г.М., ¹Жлоба А.А.

¹Обнинский государственный технический университет атомной энергетики,

²Медицинский радиологический научный центр РАМН, Обнинск

Цель: разработка простой, быстрой и надежной методики определения аскорбиновой кислоты (АК), входящей в состав ряда РФП, с использованием метода потенциометрического титрования (ПТТ).

Результаты: разработана методика ПТТ для определения АК в реагенте для приготовления РФП с помощью 2,6 – дихлорфенолиндофенола. В качестве индикаторного электрода использовали платиновый электрод, в качестве электрода сравнения – хлоридсеребряный. Конечные точки титрования находили с помощью дифференциальных кривых: первой и второй производных потенциала по объему. Определение проводили при рН 2,8, которое достигали путем добавления к титруемой аликвоте реагента раствора 2М уксусной кислоты. Методика позволяет количественно определять АК в растворах с концентрацией до 0,05 мг/мл в присутствии 20 мг оксиэтилидендифосфоновой кислоты (ОЭДФ) и 5 мг олова (II).

Правильность разработанной методики определения АК подтверждали методом ВЭЖХ. Использовали систему Shimadzu, SCL-10A с УФ-детектором, $\lambda=265$ нм, хроматографическую колонку Supelcosil LC-18, 5мкм, 4,6*250 мм, 25°C. Разделение проводили в изократическом режиме при скорости потока подвижной фазы 1 мл/мин. Подвижную фазу готовили на основе ацетата натрия с добавлением дециламина в качестве ион-парного агента. Хроматографические пики идентифицировали по времени удерживания в сравнении со стандартами АК и дегидроаскорбиновой кислоты. Количественное определение АК проводили по калибровочной прямой в диапазоне концентраций от 0,005 до 0,5 мг/мл. Получены сопоставимые результаты определения АК методами ВЭЖХ и ПТТ.

Вывод: разработана правильная и воспроизводимая методика определения АК методом ПТТ, которая позволяет проводить надежный контроль качества радиофармпрепаратов на основе ОЭДФ.

ЭЛЕКТРООКИСЛЕНИЕ ГЛЮКОЗЫ НА ЭЛЕКТРОДАХ С ПЛЕНКОЙ ГЕКСАЦИАНОФЕРАТА НИКЕЛЯ ИЛИ НИКЕЛЯ-ПАЛЛАДИЯ

Давлетшина Л.Н., Шайдарова Л.Г., Будников Г.К.

Казанский государственный университет

Безусловно важной является проблема быстрого определения сахара в крови человека. Кроме того, необходимо контролировать содержание углеводов в продуктах питания. Электрохимические методы определения глюкозы, главным образом, делятся на амперометрические и вольтамперометрические с индикаторными электродами на основе металлов или графитовых материалов. Вольтамперометрия с химически модифицированными электродами (ХМЭ) имеет ряд преимуществ. Данный метод отличается высокой чувствительностью, воспроизводимостью, точностью определения и экспрессностью. В последнее время в качестве модификаторов широко используют гексацианоферраты (ГЦФ) переходных металлов. Они хорошо зарекомендовали себя в качестве катализаторов протекания многих электрохимических реакций, как в гомогенных, так и в гетерогенных системах.

В настоящей работе изучено электрохимическое поведение неорганической пленки гексацианоферрата (III) никеля (II) (ГЦФ Ni) и смешанной пленки гексацианоферрата (III) никеля (II) – палладия (II) (ГЦФ Ni-Pd), осажденных на поверхности электрода из стеклоуглерода (СУ). Сопоставлена электрокаталитическая активность этих ХМЭ при окислении глюкозы. Включение дополнительного платинового металла в состав кристаллической структуры ГЦФ пленки позволяет повысить стабильность и каталитическую активность ХМЭ.

Определены способы получения ХМЭ и условия регистрации наибольшего каталитического эффекта. Лучший каталитический эффект при электроокислении глюкозы получен на ХМЭ на основе смешанной пленки гексацианоферрата (III) никеля (II) – палладия (II). Глюкоза окисляется до глюконовой кислоты при потенциалах окисления модификатора со значительным ростом тока как по отношению к току окисления модификатора, так и по отношению к току окисления самого органического соединения на СУ. Во всех случаях в роли катализатора выступают частицы никеля (III).

Разработан способ вольтамперометрического определения глюкозы на ХМЭ с пленкой ГЦФ Ni-Pd. Линейная зависимость аналитического сигнала от концентрации глюкозы наблюдается в интервале концентраций от 10^{-5} до 10^{-2} М.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОЛОВА(II) В РАДИОФАРМПРЕПАРАТАХ МЕТОДОМ ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОГО ТИТРОВАНИЯ

¹Шилина А.С., ¹Давыдов Д.Ю., ²Эпштейн Н.Б., ³Харитонов Ю.Я.

¹Обнинский государственный технический университет атомной энергетики

²Медицинский радиологический научный центр РАМН, Обнинск

³Московская медицинская академия им. И.М. Сеченова

Цель: разработка простой и надежной методики определения Sn(II), входящего в состав ряда РФП, методом потенциометрического титрования (ПТТ).

Результаты: разработана методика ПТТ для определения Sn(II) в реагенте в присутствии аскорбиновой кислоты (АК) с помощью 2,6 – дихлорфенолиндофенола. Олово(II) входит в состав ряда РФП в качестве восстановителя для радионуклида, вводимого в препарат изначально в высокоокисленном состоянии. ПТТ проводили в уксуснокислой среде (рН = 2,8), что позволяет этим же методом сначала провести определение АК, а затем Sn(II). Это возможно благодаря значительному сдвигу реального окислительно-восстановительного потенциала АК в область положительных потенциалов в данных условиях. Для подтверждения последовательности определения АК и Sn(II) применяли метод добавок. ПТТ проводили с использованием платинового электрода в качестве индикаторного электрода и хлоридсеребряного – в качестве электрода сравнения. Конечную точку титрования находили с помощью дифференциальной кривой ($\Delta E/\Delta V = f(V)$).

Правильность разработанной методики подтверждали валидированной спектрофотометрической методикой (СФ) определения Sn(II), которая основана на измерении поглощения комплекса восстановленного Re(IV) с роданид-ионами при 353 нм. Соблюдение закона Бугера-Ламберта-Бера наблюдается в интервале концентрации олова 2,2 - 7,4 мкг/мл в измеряемом растворе. Предел обнаружения олова(II) составляет 0,58 мкг/мл. Рассчитанный коэффициент молярного поглощения для определения олова(II) при 353 нм равен 15571 ± 815 л/моль·см (n = 9, P = 0,99). Относительная ошибка определения составляет $\pm 5,2\%$.

Результаты определения Sn(II), полученные с использованием ПТТ и СФ методик, хорошо согласуются друг с другом. Таким образом, разработана правильная и воспроизводимая методика определения Sn(II) методом ПТТ, которая позволяет проводить надежный контроль качества радиофармпрепаратов.

НОВАЯ МОДЕЛЬ ДЛЯ РАСЧЁТА ТЕМПЕРАТУР ПЛАВЛЕНИЯ СОЛЕЙ, ОСНОВАННЫХ НА КАТИОНАХ ЗАМЕЩЁННОГО АММОНИЯ

Джигайло Д.И., Егоров В.М.

МГУ им. М.В. Ломоносова

Среди разнообразных ионных жидкостей (низкоплавких органических солей), играющих всё более важную роль в аналитической химии в качестве эффективных и нетоксичных экстрагентов, очень перспективно выглядят те, что основаны на катионах замещённого аммония, вследствие своей доступности и низкой стоимости ([1], [2]). Для поиска новых ионных жидкостей этого типа необходима адекватная теоретическая модель, предсказывающая их температуры плавления. Эмпирически было установлено [2], что по мере удлинения алифатических цепей в катионах четвертичного аммония температура плавления этих солей вначале падает, но затем, после прохождения минимума, снова возрастает. Подобное поведение объяснимо, если принять во внимание, что энергия решётки солей с органическими катионами включает ионную и молекулярную компоненты [3]. В этом случае:

$$T_m, K = \Delta_m H^0 / \Delta_m S^0 \approx U^0_{\text{lattice}} / \Delta_m S^0 = (U^0_{\text{ion}} + U^0_{\text{mol}}) / \Delta_m S^0 \quad (1)$$

$$U^0_{\text{ion}} = 1201,645 \times \Sigma m \times z_1 \times z_2 \times (1 / (R_+ + R_-)) \times (1 - 0,345 / (R_+ + R_-)) \quad (\text{Капустинский}) \quad (2)$$

$$U^0_{\text{mol}} = U^0_{\text{or}} + U^0_{\text{ind}} + U^0_{\text{disp}} \quad (\text{энергия Ван дер Ваальса}) \quad (3)$$

$$U^0_{\text{or}} = 2/3 \times (\mu^4 / R^6_{\text{intermol}}) / (R \times T) = \text{Const}_1 \times \mu^4 \quad (\text{энергия Кезома}) \quad (4)$$

$$U^0_{\text{ind}} = 2 \times \alpha \times \mu^2 / R^6_{\text{intermol}} = \text{Const}_2 \times \alpha \times \mu^2 \quad (\text{энергия Дебая}) \quad (5)$$

$$U^0_{\text{disp}} = 3/4 \times h \times v_0 \times \alpha^2 / R^6_{\text{intermol}} - 3 \times h \times v_0 \sim \text{Const}_3 \times \alpha^2 \quad (\text{энергия Лондона}) \quad (6)$$

С удлинением радикалов эффективный радиус катиона, R_+ , возрастает, и ионная составляющая энергии уменьшается. Однако увеличение боковых цепей означает увеличение молекулярной составляющей энергии. Попытка непосредственно использовать уравнения (1-6) не удалась из-за неоднозначности многих параметров. Было принято решение использовать полуэмпирическую модель, основанную на полилинейной корреляции, которая включает ряд параметров из уравнений (1-6), а также параметры, учитывающие влияние энтропии плавления и жёсткость/мягкость аниона в соответствии с теорией Пирсона. Предсказательная сила модели оказалась удовлетворительной ($N=71$, $R=66,26\%$).

1. Weyershausen B., Lehmann K. // Green Chemistry. 2005. V. 7. P. 15–19.
2. Eike D.M., Brennecke J.F., Maginn E.J. // Green Chemistry. 2003. V. 5. P. 323–328.
3. C. Austen Angell, Wu Xu, Masahiro Yoshizawa and Jean-Philippe Belieres. // MOLTEN SALTS. № 79. P. 1–12.

**ИССЛЕДОВАНИЕ ГЕТЕРОПОЛИСОЕДИНЕНИЙ СОСТАВА $XZ_{10}O_{36}^{N-}$,
ГДЕ X – Ge, Cr, Ga, Z – Mo, W МЕТОДОМ ВОЛЬАМПЕРОМЕТРИИ**

Дорожкина А.И., Виссер Е.Е., Чернов Е.Б.

Томский политехнический университет

Гетерополисоединения (ГПС) относятся к обширному классу соединений, называемых металл-кислородными кластерами. Известно несколько типов структур. ГПС, в которых гетероатом (к.ч. 8) окружен 8 атомами кислорода (квадратная антипризма), описаны и изучены только для лантаноидов и актиноидов. В последнее время получены и описаны аналогичные соединения германия, хрома и галлия [1,2]. Эти соединения применяются в таких областях, как катализ, аналитическая химия, медицина, электроника, производство защитных покрытий, лаков и др. Исследование ГПС проводили методом постоянноточковой вольтамперометрии на ртутно-плёночном электроде в фосфатном буферном растворе (рН = 6,86). В качестве электрода сравнения использовали хлорид серебряный электрод. Вольтамперограммы тока электровосстановления ГПС снимали в катодной области от 0 В до -1,2 В. Показано, что внешний катион почти не влияет на величину потенциала пика, так для $(NH_4)_2[H_7CrW_{10}O_{36}]$ он равен -1.0 В, а для аналогичной соли натрия – -1.05 В. Влияющим фактором на потенциал восстановления ГПС является заряд центрального иона, например, для Ga^{3+} потенциал пика равен -1.0 В, а для иона с идентичным строением (d^{10}) Ge^{4+} он увеличивается до -0.9 В. Существование 4f подуровня у иона вольфрама (VI) значительно изменяет величину потенциала пика по сравнению с молибденом (отсутствие 4f подуровня) для одного и того же центрального гетероатома (при практически равных ионных радиусах W^{6+} и Mo^{6+}). Природа центрального иона также влияет на потенциала пика, для $Na_2[H_7CrW_{10}O_{36}]$ его величина равна -1.05 В, а для $Na_2[H_7GaW_{10}O_{36}]$ – -0.8 В. Это связано с электронным строением центрального иона и его радиусом. Исследованные соединения можно использовать для вольтамперометрического анализа таких элементов как молибден и вольфрам (прямым методом), германий, хром, галлий (косвенным методом).

1. Сидоренкова И. В., Чернов Е. Б. // Материалы Межд. конф. студентов и аспирантов по фундаментальным наукам "Ломоносов-2005", Москва, 2005. Т. 2, с. 60.
2. Чернов Е.Б., Чернова Е.Е., Плотников В.М., Сидоренкова И.В. // Известия Томского политехнического университета, 2006, Т. 309, № 1 с. 94-97.

ТВЕРДОФАЗНАЯ ЭКСТРАКЦИЯ ИЗ ВОДНО-МИЦЕЛЛЯРНЫХ РАСТВОРОВ В ЛЮМИНЕСЦЕНТНОМ МЕТОДЕ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПАУ

Дячук О.А.

Саратовский государственный технический университет

Определение полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) является важной задачей экологического мониторинга, так как многие ПАУ обладают канцерогенной и мутагенной активностью и входят в группу приоритетных загрязнителей окружающей среды. Количественное определение ПАУ представляет собой сложную задачу, поскольку в процессе подготовки пробы и аналитического определения могут претерпевать необратимые изменения.

Применение предварительного концентрирования позволяет значительно повысить чувствительность и снизить предел обнаружения ПАУ. Способы подготовки проб к анализу и техника самого эксперимента должны исключать все виды жесткого воздействия. Нами предлагается чувствительный, селективный метод определения ПАУ, сочетающий регистрацию фосфоресценции при комнатной температуре на твердой матрице (целлюлозе в виде фильтровальной бумаге) и предварительное концентрирование компонента твердофазной экстракцией из микрогетерогенных сред на основе поверхностно-активных веществ (ПАВ). Показано, что применение водно-мицеллярных растворов позволяет осуществить концентрирование ПАУ в микрообъеме гидрофобной мицеллярной фазы, а также сблизить молекулы ПАУ с катионами тяжелых металлов, сорбированными в Штерновском слое мицеллы. В результате с высокой эффективностью образуется комплекс: молекула ПАУ - тяжелый атом, в котором значительно увеличивается квантовый выход фосфоресценции ПАУ. Ассоциация неполярных веществ с ПАВ способствует их лучшему закреплению на волокнах целлюлозы, вероятно, за счет того, что полярная часть молекулы ПАВ способна эффективно взаимодействовать с целлюлозой. Это приводит к повышению жесткости среды в микроокружении молекул ПАУ и позволяет увеличить интенсивность аналитического сигнала фосфоресценции.

Применение триплет-триплетного переноса энергии электронного фотовозбуждения между донорами энергии – красителями и акцепторами – ПАУ, сорбированными на целлюлозе, позволяет избежать негативного воздействия ультрафиолетового излучения на ПАУ и повысить селективность определения.

ИОНОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ДИМЕТИЛГИДРАЗИНА С ДИНАМИЧЕСКИМ КОНЦЕНТРИРОВАНИЕМ

Затираха А.В.

МГУ им. М.В. Ломоносова

1,1-диметилгидразин (НДМГ) широко используется в качестве горючей составляющей топлива в высокоэнергетичных двигателях, применяющихся в космической промышленности. Это соединение обладает канцерогенной и мутагенной активностью, а также сильным токсичным воздействием на живые организмы.

Метод ионной хроматографии с амперометрическим детектированием является высокочувствительным и позволяет определять 0,01 мг/л НДМГ непосредственно прямым вводом в хроматограф без каких-либо дополнительных манипуляций. Это значение ниже ПДК, установленного в России для вод хозяйственного-бытового значения. Однако планируемое снижение ПДК для НДМГ до 0,06 мкг/л превышает возможности современных аналитических методов, что вызвало необходимость разработки методик с использованием предварительного концентрирования.

Для снижения предела обнаружения НДМГ в природных водах предложен новый способ ионохроматографического определения НДМГ, основанный на предварительном динамическом сорбционном концентрировании проб и вводе всего концентрата в хроматограф в on-line режиме. Такой вариант позволяет вводить пробу непосредственно в хроматограф, избегая дополнительных потерь определяемого компонента и существенно сокращая трудоемкость анализа.

В данной работе исследовали возможность концентрирования НДМГ на сульфокатионообменниках Диапак Сульфо и Nucleosil SA. Установлена необходимость проведения концентрирования НДМГ на фоне 10 мМ аскорбиновой кислоты, так как она создает необходимый рН для существования компонента в протонированной форме и предотвращает окисление НДМГ.

Предел обнаружения НДМГ составил 0,01 мкг/л. Объем пробы 100 мл. Подход при сохранении всех достоинств ионной хроматографии позволяет определять НДМГ с минимально определяемой концентрацией 0,05 мкг/л. Мешающее влияние катионов щелочных металлов не наблюдается вплоть до концентрации ионов 1 мМ.

ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫЕ КАТАЛИТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ В АНАЛИЗЕ СМЕСЕЙ ИРИДИЯ(IV) И РОДИЯ(III)

Капустина Е.В.

Саратовский государственный университет

Присутствие соединений платиновых металлов как в природных, так и промышленных объектах в микроколичествах предъявляет высокие требования к методам, используемым для их анализа. Для решения этой проблемы привлекаются самые различные инструментальные методы (электрохимические, ядерно-физические, различные виды спектрометрии). В тоже время, определенное внимание исследователей привлекает каталитетрия, сочетающая высокую чувствительность, возможность использования широкого круга химических реакций, экспрессность с простотой аппаратного оформления процесса. Применение каталитетрии в ряде случаев позволяет определять близкие по составу соединения без их предварительного разделения, за счёт различия в скорости взаимодействия с одним и тем же индикаторным веществом. Значительные успехи, достигнутые при использовании индикаторных реакций окисления ароматических аминов для индивидуального определения иридия (IV), родия (III) и рутения (VI) делают их перспективными и при дифференциальном определении платиновых металлов редкой группы в сложных смесях без предварительного разделения. В качестве индикаторных реагентов использованы сульфозамещенные ароматические амины: дифениламин, N-метилдифениламин и трифениламин.

Изучены кинетические закономерности реакций каталитического окисления ариламинов; определены константы скорости и энергии активации процессов. Установлено влияние природы индикаторного вещества на величины констант скоростей индикаторных реакций и их соотношения. Проведена оценка синергетического эффекта иридия (IV) и родия (III) на скорость каждой из индикаторных реакций. Отмечено, что отклонение поглощения от аддитивности в кинетических системах, вызванное синергетическими эффектами металлов-катализаторов, может быть компенсировано введением предварительно рассчитанных синергетических коэффициентов. Для одновременного определения концентраций компонентов смеси использованы метод одной точки и метод пропорциональных уравнений по специально созданным программам.

О РАСПРЕДЕЛЕНИИ ИОНОВ МЕТАЛЛОВ ИЗ ФТОРИДНО-ХЛОРИДНЫХ РАСТВОРОВ В ХЛОРОФОРМ ПРОИЗВОДНЫМИ ПИРАЗОЛОНА

Кислицина А.В., Дегтев М.И.

Пермский государственный университет

Экстракция из фторидных сред нашла применение в промышленности только для ниобия и тантала. Именно во фторидных системах обеспечивается наиболее селективное отделение ниобия и тантала от сопутствующих элементов. Показано, что системы, содержащие HF, могут быть применены для последовательного выделения и разделения не только ниобия и тантала, но также Ga, Tl, Fe (III), Zr (IV), Mo и W.

Исследовано распределение HF в присутствии диантипирилметана (ДАМ) и его алкильных гомологов в CHCl_3 . Показано, что в органической фазе происходит образование ассоциатов ($\text{R} \cdot \text{HF} \cdot \text{HF} \cdot \text{HF}$). В присутствии HCl экстракция фтороводородной кислоты резко уменьшается для ДАМ, но остается практически постоянной в случае диантипирилгептана (ДАГ) (ДАГ : HF=1-1,2 – 1). При этом экстракция HCl ДАМ значительно повышается. Эти данные обусловили выбор реагента для извлечения Nb и Ta. Фторидные комплексы состава (ДАГ·Н)[MeF₆] экстрагируются из смеси 2 моль/л HF и 5 моль/л H₂SO₄ или 10 моль/л HCl. Извлечение составляет 98-99,5 %. Затем ионы металлов разделяются реэкстракцией 0,5 М раствором HF. При этом комплекс тантала остается в экстракте, а комплекс ниобия разрушается и переходит в водную фазу. Чистота полученных оксидов достигает 99,5 %.

Изучено разделение Nb и Ta из смешанных HF-H₂SO₄ сред с помощью октанола. При концентрациях 0,3 моль/л HF и 4 моль/л H₂SO₄ коэффициенты распределения ниобия и тантала равны соответственно 1 и 252.

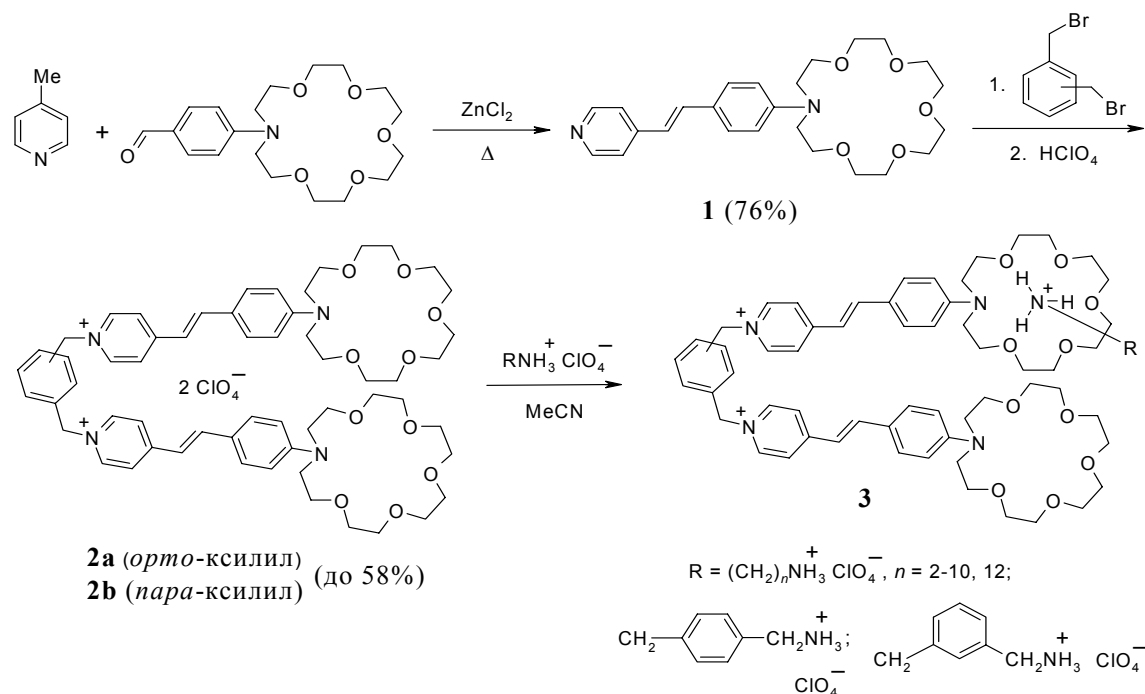
Показано, что Ga, Tl, Fe (III) не извлекаются ДАМ из растворов HF. Но в присутствии хлороводородной кислоты ДАМ экстрагирует их хлоридные ацидокомплексы состава (ДАМ·Н)[MeCl₄]. Состав комплексов изучен методами изомольных серий, билогарифмической зависимости и анализом экстрактов на все компоненты. Фтороводородная кислота выступает в качестве высаливателя, при этом концентрация хлороводородной кислоты в условиях максимального извлечения уменьшается по сравнению с чистыми хлороводородными растворами.

СИНТЕЗ НОВЫХ БИС(АЗА-18-КРАУН-6)СОДЕРЖАЩИХ БИССТИРИЛОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ И ИХ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ С СОЛЯМИ АММОНИЯ

Кондратюк Д.В., Лобова Н.А., Ведерников А.И., Громов С.П.

Центр фотохимии РАН, e-mail: kondratuk@photonics.ru

Конденсацией γ -пиколина с 4'-формилфенилаза-18-краун-6-эфиром синтезирован краунсодержащий 4-стирилпиридин **1**, кватернизацией которого бис(бромметил)бензолами получены новые бисстириловые красители пиридинового ряда **2a,b**, содержащие два фрагмента аза-18-краун-6-эфира. Спектральные и комплексообразующие свойства этих хромоионофоров по отношению к аммонийным соединениям были исследованы методами УФ и ЯМР спектроскопии.



Установлено, что в ацетонитрильных растворах гомодитопные рецепторы **2a,b** образуют комплексы состава 1:1 с моно- (EtNH_3^+) и диаммонийными солями $\text{NH}_3^+\text{RNH}_3^+$ ($R: (\text{CH}_2)_n$, $n = 2-10, 12$; *мета*- или *пара*-ксилил) в результате образования водородных связей группами NH_3^+ с фрагментами аза-18-краун-6-эфира. Найдено, что комплексообразование приводит к гипсохромному сдвигу максимума длинноволнового поглощения и слабopольному смещению сигналов протонов в спектре ПМР. В случае диаммонийных соединений предполагается исследовать возможность образования ими и красителями **2a,b** комплексов 1:1, имеющих псевдоциклическое строение.

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ и Российской академии наук.

ФОРМАЗАНСОДЕРЖАЩИЕ СОРБЕНТЫ

ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ ИОНОВ Co(II)

Кузнецова Е.Г., Половникова Е.С., Глазунова Е.А., Мельник Т.А., Первова И.Г.

Уральский государственный лесотехнический университет

Для извлечения и определения тяжелых металлов в объектах окружающей среды актуально использование комплексообразующих сорбентов, высокая эффективность и селективность которых определяется хелатирующими функционально-аналитическими группами, закрепленными на твердофазном носителе. Ранее [1, 2] нами предложен ряд комплексообразующих сорбентов с иммобилизованными бензазол- и пиримидинформазановыми группировками для избирательного извлечения и последующего спектроскопического или рентгенофлуоресцентного определения ионов Cu(II), Ni(II), Zn(II), Cd(II) Pb(II). В данной работе ковалентным и нековалентным закреплением гетарилформазановых группировок на волокнистые материалы, наполненные анионитами АН-20, АН-31, АВ-17, синтезированы сорбенты, обладающие повышенным сродством по отношению к ионам Co(II). Отмечено, что сорбционная активность модифицированных волокон зависит от природы твердой матрицы, структуры формазановой функционально-аналитической группировки, условий сорбции. Контрастные цветовые переходы окраски диметилпиримидинилформазанов в растворе от исходной желтой до ярко зеленой при комплексообразовании с ионами Co(II) ($\Delta\lambda = 145-230$ нм) создают возможность использования формазановых лигандов для визуального определения элемента. Предложен подход предварительного извлечения металла на дисках волокнистых материалов, наполненных комплексообразующим сорбентом ПОЛИОРГС-34 или катионитом КУ-2, с последующей их обработкой раствором 1-арил-3-изопропил-5-(6-метил-4-оксо-3,4-дигидропиримидинил-2)формазанов. Отмечено повышение контрастности и избирательности цветной реакции исследуемых пиримидинилформазанов на твердой фазе по сравнению с раствором, что может быть успешно использовано для создания эффективных средств экспрессного тестирования ионов Co(II).

1. Первова И.Г., Липунова Г.Н., Мельник Т.А., и др. // ЖПХ. 2003. Т. 76. Вып. 7. С. 1088-1091.
2. Липунов И.Н., Мельник Т.А., Первова И.Г. и др. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2003. Т. 3. Вып. 3. С. 292-298.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ №05-03-32023.

СОРБЦИОННО-ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ АНИЛИНА И 1-НАФТИЛАМИНА С ПРИМЕНЕНИЕМ ПЕНОПОЛИУРЕТАНОВ

Кузьмина Е.В.

МГУ им. М.В. Ломоносова, Химический факультет

Анилин и 1-нафтиламин относят к веществам, вызывающим загрязнение окружающей среды и обладающих токсическим действием на живые организмы. Источниками их поступления в атмосферу и природные воды являются: нарушение технологических процессов химических производств, сточные воды предприятий, метаболизм пестицидов, выбросы автотранспорта. Содержание их в атмосфере и различных видах вод: природной, питьевой, водопроводной, строго регламентировано. Поэтому, определение следовых количеств анилина и 1-нафтиламина на уровне ПДК доступным, экспрессным методом является актуальной задачей.

Наиболее перспективным представляется сорбционное концентрирование на различных полимерных сорбентах. Предварительное переведение этих соединений в азопроизводные существенно повышает эффективность сорбционного концентрирования. В качестве сорбентов для концентрирования азопроизводных анилина и 1-нафтиламина из растворов использовались пенополиуретаны (ППУ).

Окрашенные производные анилина и 1-нафтиламина получали по реакции азосочетания с катионом 4-нитрофенилдиазония. Установлены оптимальные условия образования окрашенных азопроизводных в зависимости от pH реакции азосочетания, концентрации реагента и присутствия КПАВ.

Изучена сорбция анилина и 1-нафтиламина, а также их азопроизводных на ППУ. Установлено влияние на сорбцию их азопроизводных времени контакта фаз, концентрации катиона 4-нитрофенилдиазония, кислотности раствора, строения полимерного звена ППУ, присутствия в качестве КПАВ бромида цетилтриметиламмония (ЦТМА).

Изучено влияние ЦТМА на спектры поглощения и диффузного отражения азопроизводных анилина и 1-нафтиламина.

Правильность разработанных методик определения анилина и 1-нафтиламина проверена методом «введено-найдено» при анализе минеральной, водопроводной и речной вод.

ХЕМИЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ В РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ ГАЛЛОВОЙ КИСЛОТЫ В ВОДНО-ЩЕЛОЧНОЙ СРЕДЕ

Лебедкова О.С., Каниболоцкая Л.В., Шендрик А.Н.

Донецкий национальный университет

Фенольные соединения синтезируются в живой клетке и выполняют функции переносчиков электронов в дыхательной цепи, участвуют в процессе фотосинтеза, используются в качестве компонентов системы антиоксидантной защиты организма. Растительные фенолы могут выступать экзогенными антиоксидантами, в частности, большое количество полифенольных соединений обеспечивает антиоксидантное действие чая. В процессе взаимодействия с активными формами кислорода фенольные соединения претерпевают окислительные превращения, расшифровке механизма которых может помочь анализ данных кинетического исследования модельных систем.

Изучена кинетика реакции окисления галловой кислоты (ГК) кислородом воздуха в карбонатной буферной системе хемилюминесцентным методом ($T=303\text{K}$, $\text{pH}=9.2$). Установлено, что при окислении ГК наблюдается интенсивная хемилюминесценция (ХЛ) с двумя максимумами, наличие которых может быть связано с циклом окислительно-восстановительных реакций с участием окисленной (хинонной) и восстановленной (фенольной) форм ГК. Исследована зависимость I_{max} от pH среды. Установлено, что с увеличением pH среды происходит уменьшение первого максимума ХЛ и увеличение второго, на ХЛ-кривых наблюдается появление размытого третьего максимума.

Антиоксидантная, антимуtagenная, антиканцерогенная, противовоспалительная активность различных видов чаев связывается с наличием в их составе большого количества полифенольных соединений. Исследовано окисление водных экстрактов различных сортов чая (зеленые: "Лазурная россыпь" - Китай, "Челтон" -Китай, черные: "Акбар голд" -Цейлон, "Солнечная долина" -Китай, "Ахмад earl gray" -Китай, "Darjeeling" -Англия, желтый "Туманы Хуанг Шаня" - Китай, красный "Формоза оолонг" -Тайвань, травяной "Матэ" -Парагвай) хемилюминесцентным методом. Обнаружено, что наиболее интенсивная ХЛ в зеленых и желтых чаях, а в черных и красных интенсивность ХЛ-свечения снижается и определяется сортом и качеством чая. Таким образом, хемилюминесцентный метод может быть использован для оценки качества чая и определения количества фенольных соединений.

ВОЗБУЖДЕНИЕ РЕНТГЕНОВСКОЙ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ ТОРМОЗНЫМ ИЗЛУЧЕНИЕМ: РАСЧЕТ ПАРАМЕТРОВ ВИРТУАЛЬНОГО ИСТОЧНИКА

Моногарова О.В.

МГУ им. М.В. Ломоносова, Химический факультет

Для описания возбуждения рентгеновской флуоресценции тормозным излучением традиционно используют монохроматическое приближение. При расчете амплитуды спектральной линии вместо непрерывного волнового распределения интенсивности первичного рентгеновского излучения используют дельта-распределение виртуального источника. В этом случае виртуальный источник характеризуют только двумя параметрами – длиной волны и интенсивностью излучения. Такой подход позволяет кардинально снизить объем необходимых вычислений при проведении как количественного РФА методом внешнего стандарта с учетом матричных эффектов, так и безэталонного РФА методом фундаментальных параметров.

В настоящей работе рассмотрены различные теоретические и экспериментальные способы определения «эффективной» [1, 2], «эквивалентной» [3] и «эквивалентной аналитической» [4] длины волны полихроматического спектра возбуждения рентгеновской флуоресценции. Перечисленные подходы сопоставлены между собой по физическому смыслу получаемых значений, универсальности алгоритма (тонкопленочные и толстые образцы), погрешности результатов анализа, сложности алгоритма и возможности получения аналитического выражения для расчета параметров виртуального источника возбуждения рентгеновской флуоресценции. Обсуждены проблемы использования классических методик определения в случае присутствия мешающих элементов в образце. Показано, что при содержании определяемого элемента в толстом образце менее 1 масс. % для расчета можно применять теоретическое значение эффективной длины волны для тонкого излучателя, не зависящее от концентрации аналита. В работе предложены новые аналитические выражения для расчета эффективной длины волны аналита в тонкопленочном образце и «эквивалентной аналитической» длины волны, традиционно определяемой эмпирически.

1. Лосев Н.Ф. Количественный рентгеноспектральный флуоресцентный анализ. М.: Наука, 1969. 336 с.
2. Афонин В.П., Гуничева Т.Н. и др. // Завод. лаб. 1976. Т. 42. №6. С. 670-674.
3. Павлинский Г.В., Китов Б.И. // Завод. лаб. 1982. Т. 48. №4. С. 21-25.
4. Tertian R., Vie le Sage. // X-ray spectrometry. 1976. V. 5. P. 73-83.

ПЬЕЗОКВАРЦЕВЫЙ ИММУНОСЕНСОР ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ХЛОРАЦЕТАНИЛИДНЫХ ГЕРБИЦИДОВ

Нартова Ю.В.

Липецкий государственный технический университет

Для определения следовых концентраций хлорацетанилидных гербицидов (ацетохлор и алахлор, ПДК в поверхностных и питьевых водах 2,0 и 0,1 нг/мл, соответственно) предложен массочувствительный пьезокварцевый иммуносенсор, включающий трансдьюсер и биорецепторное покрытие на основе гаптен-белкового конъюгата (AMPA-BSA, Ala-MPA-OVA, C4-OVA). В качестве трансдьюсера использован пьезокварцевый резонатор АТ-среза с собственной частотой колебаний 10 МГц с серебряными или золотыми электродами.

Аналитический сигнал сенсора при определении гербицидов регистрировали относительно сенсора сравнения с покрытием на основе белка, что позволило исключить влияние неспецифических взаимодействий и повысить надежность определения.

Для определения гербицидов на поверхность сенсора наносили 5 мкл предварительно подготовленной пробы, содержащей фосфатный буферный раствор (рН=7,2), аналит и установленное заранее количество антител к нему, и выдерживали в течение фиксированного времени до завершения реакции образования гетерогенного иммунокомплекса. После промывания сенсора буферным раствором и высушивания на воздухе измеряли аналитический сигнал, обратно пропорциональный содержанию определяемого соединения в пробе. После каждого измерения регенерировали биорецепторное покрытие, нанося на его поверхность для разрушения иммунокомплекса 5 мкл 0,05 М раствора KCNS, что обеспечивало проведение измерений без снижения чувствительности сенсора свыше 30 раз. Предел обнаружения гербицидов - 0,05 нг/мл.

Оптимизирована продолжительность отдельных стадий анализа. Изучены различные способы иммобилизации конъюгатов на поверхности сенсора и показано, что наиболее прочное покрытие получено путем ковалентной иммобилизации с помощью глутарового альдегида на силанизированной поверхности резонатора.

Для снижения предела обнаружения ацетохлора и алахлора предложено проводить предварительное концентрирование гербицидов способом микроэкстракции; предел обнаружения токсикантов снижается до 0,006 нг/мл. Сенсор апробирован при анализе образцов почвы, молока и яблочного сока.

**АНИОНООБМЕННЫЕ СВОЙСТВА ОБРАЩЕННО-ФАЗОВЫХ СОРБЕНТОВ,
ДИНАМИЧЕСКИ МОДИФИЦИРОВАННЫХ
N-ДОДЕЦИЛ-N,N-ДИМЕТИЛАММОНИО АЛКАНОАТАМИ**

Нестеренко Е.П.

МГУ им. М.В. Ломоносова, Химический факультет

В последнее время цвиттерионная ионная хроматография привлекает особое внимание благодаря необычной селективности цвиттерионных сорбентов. Особенностью метода является использование обращенных фаз, динамически модифицированных цвиттерионными ПАВ, в которых положительно и отрицательно заряженные функциональные группы расположены в близости друг от друга.

Для исследования были выбраны два ПАВ карбоксибетаинового типа - (N-додецил-N,N-диметиламмоний)ундеканоат (ДДМАУ) и (N-додецил-N,N-диметиламмоний)бутират (ДДМАБ), в которых положительно и отрицательно заряженные группы разделены полиметиленовой цепью. Два обращенно-фазовых сорбента (Gemini C₁₈ и Chromolith RP18) были динамически модифицированы этими ПАВ для изучения и сравнения свойств полученных ионообменников лучше.

В работе были получены зависимости удерживания анионов (NO₃⁻, Br⁻, I⁻, BrO₃⁻, IO₃⁻, SCN⁻, NO₂⁻) от концентрации и pH элюента на приготовленных динамически модифицированных сорбентах. Показано, что pH элюента оказывает заметное влияние на удерживание анионов из-за диссоциации поверхностных карбоксильных групп и изменения заряда поверхности. Дальнейшее изучение механизма удерживания основывалось на исследовании влияния заряда катиона элюента на удерживание анионов. В качестве элюентов использовали растворы хлоридов и перхлоратов натрия, магния и церия. Удерживание анионов возрастало при переходе от Na⁺ к Mg²⁺ и Ce³⁺. Полученные данные коррелируют с механизмом, предложенным Кук для сульфированных цвиттерионных ПАВ [1], которая предполагает, что разделение анионов происходит за счет хаотропных взаимодействий с четвертичным аммонием, экранированным внешними слабыми карбоксильными группами.

1. H.A.Cook, W.Hu, J.S.Fritz, P.R.Haddad A Mechanism of Separation in Electrostatic Ion Chromatography // Anal.Chem.v.73.p3022-3027

ПРИМЕНЕНИЕ АЛКАНОВ НОРМАЛЬНОГО СТРОЕНИЯ ДЛЯ ХИМИЧЕСКОЙ МАРКИРОВКИ АВТОМОБИЛЬНЫХ БЕНЗИНОВ

Нехорошев С.В.

Институт химии нефти Сибирского отделения Российской Академии наук, Томск

В области криминалистического исследования автомобильных бензинов в настоящее время обозначились три немаловажные проблемы: выявление каналов реализации фальсифицированных бензинов, хищение нефтепродуктов, а также их идентификация при расследовании фактов поджога. В современных условиях проведение диагностических исследований как правило не вызывает больших затруднений, и позволяет устанавливать их тип и марку. Однако сравнительное исследование бензинов, проводимое с целью отнесения объектов к общему источнику происхождения в редких случаях приносит категоричный положительный результат. Причиной этого является повышенная летучесть большей части компонентов нефтепродуктов данного вида, что влечет за собой непостоянство количественного химического состава бензинов и его высокая зависимость от условий хранения веществ. Решающим при исследовании химического состава продуктов горения на пожарах оказывается температурный фактор – воздействие высоких температур изменяет химический состав бензинов до неузнаваемости.

Для решения данных задач, предлагается использование химического маркера на основе нормальных алканов состава C_{20} - C_{30} . Маркировка объекта заключается путем внесения в ограниченный объем вещества смеси алканов нормального строения в количествах от $1 \cdot 10^{-4}$ до $1 \cdot 10^{-5}$ % от массы маркируемого объекта. В данных концентрациях наличие маркера не оказывает влияния на эксплуатационные свойства бензинов.

Для идентификации маркированного бензина предлагает схема анализа, включающая концентрирование низкокипящих компонентов и последующая их идентификация методом газожидкостной хроматографии, путем сравнения с образцом примененного маркера по временам удерживания его компонентов и их относительному количественному содержанию.

В результате серии экспериментов, установлено, что на обнаружение маркера не оказывает влияние воздействие как низких, так и повышенных температур, что позволяет идентифицировать маркированный объект, как в нативном виде, так и в модифицированном (остатки после сгорания). Кроме всего прочего маркер может иметь несколько десятков вариантов состава, что позволяет использовать маркер одновременно в различных направлениях и повышает точность идентификации и возможность получения категоричного положительного вывода исследования.

Литература

1. Митричев В.С. Криминалистическая экспертиза материалов, веществ и изделий. Изд. Саратовского университета, 1980, с. 9-90.
2. Заяв. на патент РФ №2001115643/04.
3. Жаров Е. А., Савилов А. П. Применение капиллярной газожидкостной хроматографии в анализе пластилина. // Экспертная практика. - М.: ЦНИКЛ МВД СССР, 1979. - №13. - С. 35 - 39
4. Товарные нефтепродукты, свойства и применение. Справочник. Изд. 2-е пер. и доп. Под ред. В. М. Школьников. - М.: Химия, 1978.
5. Карлин И. П., Семкин Е. П. и др. Криминалистическое исследование светлых нефтепродуктов методом капиллярной газовой хроматографии: Методическое письмо. / Под ред. Леонтьевой С. А. - М.: ВНИИ МВД СССР, 1983.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИСЛОЙНЫХ СОРБЕНТОВ ДЛЯ ВЭЖХ НА ОСНОВЕ АНИОННЫХ ПОЛИСАХАРИДОВ

Новикова О.С.

МГУ им. М.В. Ломоносова, Химический факультет

Одним из перспективных направлений развития нанохимии и нанотехнологий является послойное нанесение полиэлектролитов на заряженную матрицу. Процесс основан на электростатическом притяжении разноименно заряженных молекул, образующих каждый последующий слой. При помощи этого метода можно достаточно просто и эффективно наносить модификаторы (в том числе и хиральные) на матрицы, отвечающие требованиям ВЭЖХ и получать новые сорбенты. Применение такой методики для синтеза новых хиральных неподвижных фаз является малоизученным, но интересным подходом. Цель данной работы - синтез и исследование сорбентов на основе силикагеля в качестве матрицы и N-(3-сульфо, 3-карбоксо)-пропионилхитозана (СКПХ) и сульфата декстрана (СД) в качестве модификаторов. Данные полисахариды выбраны для работы, так как ранее они зарекомендовали себя как перспективные хиральные селекторы в капиллярном электрофорезе.

Нами исследовано влияние типа силикагелевой матрицы, способа послойного нанесения модификатора и его количества на свойства полученных сорбентов. В работе использованы положительно заряженный хитосиликагель и отрицательно заряженные сульфо- и карбоксисиликагели. На хитосиликагель наносился один слой СКПХ или СД, а на сульфо- и карбоксисиликагель – два слоя: первый – 4,6-ионена, второй – анионного полиэлектролита. Помимо этого показано, что одним из важных факторов, влияющим на параметры хроматографической колонки, являются условия ее заполнения. Все сорбенты охарактеризованы с помощью кривых кислотно-основного титрования и факторов удерживания модельных соединений. В качестве последних выбран ряд оптически активных азотсодержащих соединений, большинство из которых является лекарственными препаратами.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ГРУПП АНАЛИТИЧЕСКИХ ПИКОВ С ПОМОЩЬЮ ФЕНОМЕНОЛОГИЧЕСКИХ ФУНКЦИЙ

Пушкарева Т.Н., Карачаков Д.М.

Томский политехнический университет

Ранее была предложена единая система видоизменения (модификация и комбинирование) базовых функций пиков для получения наиболее универсальных феноменологических моделей аналитических сигналов. Общее число шестипараметрических моделей может составлять около тысячи. Целью данной работы является разработка способа дискриминации моделей, из системы моделей, и построение моделей наиболее пригодных для описания группы аналитических пиков. Для решения этой задачи необходима детальная характеристика свойств пика как для целей предварительного исследования диапазона вариации формы той или иной группы аналитических пиков, так и при априорной оценке значений параметров модели при аппроксимации конкретного экспериментального сигнала.

Для характеристики свойств пика используют метод статистических моментов, контурный и каркасный способы. Предварительным этапом работы стало сравнение способов характеристики групп экспериментальных сигналов. В данной работе были определены параметры серий аналитических сигналов, полученных в различных методах аналитической химии: хроматографии, инверсионной вольтамперометрии и рентгено-флуоресцентном анализе с помощью метода статистических моментов, контурного и каркасного способов. Для оценки параметров сигналов использовалась программа «Assayer», которая позволяет проводить первичную обработку сигнала (сглаживание, учет базовой линии) и оценить параметры сигнала данными методами. Для каждой серии сигналов были найдены диапазоны варьирования, среднее значение параметров и соответствующие им стандартные отклонения. Показано, что контурный способ наиболее устойчив к вариации экспериментальных сигналов.

На основании диапазона варьирования параметров контурного способа была выбрана группа феноменологических моделей, которые позволяют перекрыть диапазон варьирования экспериментальных пиков. Далее проводилась аппроксимация отдельных пиков в серии, по результатам которой делается окончательный вывод о наиболее адекватных моделях для данной группы пиков.

РАЗРАБОТКА ПОДХОДОВ К ОДНОВРЕМЕННОМУ ОПРЕДЕЛЕНИЮ НЕСИММЕТРИЧНОГО ДИМЕТИЛГИДРАЗИНА И ПРОДУКТОВ ЕГО РАЗЛОЖЕНИЯ МЕТОДОМ ВЭЖХ/МС

Родин И.А

МГУ им. М.В. Ломоносова

Несимметричный диметилгидразин, широко применяемый в качестве высокоэффективного ракетного топлива, является суперэкоотоксикантом, образующим при разложении широкий спектр токсичных продуктов.

В настоящее время выделено несколько приоритетных для контроля продуктов окисления НДМГ, а именно, гидразин, метилгидразин, нитрозодиметиламин, тетраметилтетразен и диметиламин. Одновременное экспрессное определение этих соединений, особенно в объектах со сложной матрицей, с использованием традиционных вариантов детектирования применяемых в ВЭЖХ, затруднено. Более того, применение ставшего уже традиционным для определения органических загрязнителей окружающей среды метода ГХ/МС в данном случае усложняется в силу необходимости проведения реакций дериватизации.

Целью данной работы является разработка подходов и оценка применимости метода высокоэффективной жидкостной хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием для достоверной идентификации и высокочувствительного одновременного определения НДМГ и продуктов его разложения.

Для решения поставленной задачи были получены масс-спектры определяемых веществ в условиях химической ионизации при атмосферном давлении и ионизации в электроспрее с детектированием ионов разной полярности. Выбраны оптимальные условия проведения масс-спектрометрического детектирования в режиме сканирования выделенных положительных ионов с использованием положительной химической ионизации при атмосферном давлении.

Оптимальное хроматографическое разделение анализируемых соединений было получено на колонке Nucleosil SA 100*2 мм и 50 мМ аммонийно-ацетатного буфера содержащего 10% ацетонитрила в качестве подвижной фазы.

С использованием предложенного подхода были проанализированы модельные растворы НДМГ, подвергавшиеся медленному старению на воздухе.

ОПТИМИЗАЦИЯ РАЗДЕЛЕНИЯ НУКЛЕОЗИДОВ МЕТОДОМ МЭКХ

Середа С.В., Шпак А.В.

МГУ им. М.В. Ломоносова, Химический факультет

Основной целью данной работы являлась разработка подходов к нахождению оптимальных условий разделения и детектирования измененных и неизмененных нуклеозидов методом мицеллярной электрокинетической хроматографии (МЭКХ). Для поиска оптимальных условий анализа сложных биологических объектов использовался ряд базовых расчетных и экспериментальных физико-химических параметров молекул нуклеозидов. Среди них: коэффициенты гидрофобности, коэффициенты распределения, зависимость доли заряженной формы от pH, а также собственная электрофоретическая подвижность нуклеозидов. Значения коэффициентов гидрофобности и коэффициентов распределения были рассчитаны с помощью программы ACDLab®. Значения собственных электрофоретических подвижностей были найдены экспериментально с использованием варианта зонного капиллярного электрофореза при различных значениях pH и ионной силы буферного электролита.

Оптимизацию условий электрофоретического разделения выполняли выбором природы и концентрации буферного раствора и псевдостационарной фазы, величины pH, ионной силы и состава матрицы пробы, величины приложенного напряжения и температуры термостатирования капилляра. Был предложен алгоритм поиска оптимальных условий разделения. Полученные экспериментальные данные подтвердили теоретические подходы поиска оптимальных условий разделения нуклеозидов.

Оптимальные условия разделения модельной смеси стандартов нуклеозидов были получены в варианте МЭКХ в кварцевом капилляре (565 мм x 50 мкм.), термостатированном при 20 °С, используя 25 мМ боратный – 42.5 мМ фосфатный буфер (pH 6.7), содержащий 200 мМ ДДСН в качестве псевдостационарной фазы в растворе буферного электролита. Разделение выполняли при напряжении на концах капилляра 25 кВ. Данные условия позволяют успешно выполнять полное разделение 16 нуклеозидов с последующим спектрофотометрическим детектированием менее чем за 15 минут с эффективностью порядка 170000 тт/м.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 04-03-32866.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕТРАОКСИДА ОСМИЯ МЕТОДОМ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ

Сечина А.А., Колпакова Н.А.

Томский политехнический университет

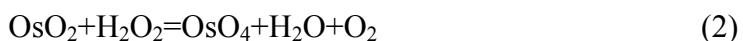
Процесс электрохимического восстановления тетраоксида осмия на стационарном графитовом электроде протекает по схеме:



При этом на вольтамперных кривых наблюдается два катодных пика, один при потенциале 0,0 В, другой около -0,2 В.

Замечено, что если ввести в фоновый электролит пероксид водорода, на вольтамперограмме наблюдается также два пика, но при этом увеличивается чувствительность определения осмия. Следует отметить, что значение тока пика изменяется пропорционально концентрации тетраоксида осмия в растворе. Нижняя граница определяемых содержаний тетраоксида осмия методом вольтамперометрии в присутствии пероксида водорода, рассчитанный по 3 σ -критерию, составляет $2,1 \cdot 10^{-9}$ моль/л, без пероксида водорода - $1 \cdot 10^{-8}$ моль/л.

Было предположено, что процесс электровосстановления тетраоксида осмия происходит по ЕС(R)E-механизму. То есть, помимо электрохимических реакций (1) в присутствии пероксида водорода также наблюдается и химическое взаимодействие диоксида осмия и пероксида водорода с образованием тетраоксида осмия (реакция (2)), который в свою очередь принимает участие в электрохимическом восстановлении. За счет дополнительного образования тетраоксида осмия на катодной вольтамперограмме наблюдается увеличение пика электровосстановления тетраоксида осмия.



Методика проверена на стандартных образцах платиновых концентратов. В качестве пробоподготовки образцов использовался метод перевода осмия в форму OsO₄ путем дистилляции.

КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИЕ СВОЙСТВА КАРБОКСИЛЬНЫХ КАТИОНООБМЕННЫХ СОРБЕНТОВ

Смирнова Н.Ю.

МГУ им. М.В. Ломоносова, Химический факультет

Катионообменные сорбенты на основе кремнезёмов и органических полимерных матриц с привитыми карбоксильными группами все шире применяются для концентрирования и разделения ионов металлов. Интерес к карбоксильным катионообменникам вызван сочетанием ионообменных свойств по отношению к щелочным и щелочноземельным металлам и возможным комплексобразованием с переходными металлами. Важная особенность карбоксильных катионообменников - высокая буферная емкость, практически постоянная в широком интервале pH - позволяет формировать в слое сорбента плавные линейные градиенты pH с использованием техники хроматофокусирования. Таким образом, карбоксильные сорбенты перспективны в качестве сорбентов для одновременного концентрирования и разделения переходных металлов в варианте хроматофокусирования — метода, основанного на способности ионов металлов удерживаться при более высоких значениях pH за счет комплексобразования с карбоксильными группами и последующем разрушении комплексов при линейном снижении pH в слое сорбента внутри хроматографической колонки.

Изучены комплексобразующие свойства сорбентов CM-52 (на основе целлюлозы), Ольвагель-СООН, MacroPrep 50 CM (на основе полиметилметакрилата) и сверхсшитого полистирола MN с привитыми карбоксильными и карбоксиметильными группами по отношению к ионам Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} и Pb^{2+} . В статическом режиме проведено исследование кинетики сорбции, изучено влияние pH на степень извлечения и селективность разделения ионов. Найдены оптимальные условия количественной сорбции ионов металлов из растворов. Определены закономерности удерживания ионов металлов в динамическом режиме. Показано, что по совокупности комплексобразующих свойств, высокой сорбционной емкости и селективности наиболее целесообразно применять сорбенты Ольвагель-СООН и Macro-Prep 50 CM для концентрирования и препаративного разделения ионов металлов, в том числе и в сочетании с pH-градиентным элюированием.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ НОВОКАИНА И АНЕСТЕЗИНА ПРИ СОВМЕСТНОМ ПРИСУТСТВИИ

Сударушкина А.К., Петрович К.Г., Чернова Р.К.

Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского

Новокаин и анестезин являются широко применяемыми препаратами местно-анестезирующего действия. Действие местных анестетиков основано на нарушении электрохимических процессах в нервных окончаниях и волокнах. Методы определения этих соединений достаточно трудоёмкие и малочувствительные.

Нами рассмотрена возможность применения для определения новокаина и анестезина реакций конденсации с *n*-диметиламинокоричным альдегидом (ДМАКА) и азосочетания с 1-нафтиламином (1-НА) в мицеллярных нанореакторах на основе анионных ПАВ (аПАВ). Показано, что оптимальными условиями взаимодействия новокаина с ДМАКА являются: рН в интервале 2,4-3,4; диапазон определяемых содержаний (ДОС) 0,06-5,6 мкг/мл. Оптимальные условия взаимодействия новокаина с 1-НА: рН 1-2, ДОС 0,1-5,0 мкг/мл.

Следует отметить, что в мицеллярных средах анионных ПАВ как новокаин, так и анестезин взаимодействуют с ДМАКА, образуя окрашенные основания Шиффа ($\lambda_{\max} = 575$ нм, $\varepsilon_{\text{мол}} = 6,1 \cdot 10^4$ и $\lambda_{\max} = 550$ нм, $\varepsilon_{\text{мол}} = 5,8 \cdot 10^4$ соответственно). Реакции азосочетания с 1-НА для новокаина и анестезина различны. Новокаин образует окрашенную хорошо растворимую аналитическую форму в водной среде, пригодную для фотометрического определения ($\lambda_{\max} = 510$ нм, $\varepsilon_{\text{мол}} = 2,5 \cdot 10^4$). Мицеллярная среда аПАВ способствует бато- и гиперхромным эффектам ($\lambda_{\max} = 540$ нм). Анестезин, в отличие от новокаина, с 1-НА образует осадок. Такая система не пригодна для фотометрического определения. Нами установлено, что мицеллярные нанореакторы аПАВ оказывают каталитическое действие на реакцию новокаина с 1-НА и способствуют увеличению растворимости аналитической формы в случае реакции анестезина с 1-НА. Рассмотрен механизм протекания указанных реакций в мицеллярных средах аПАВ. Изученные реакции применены для определения новокаина в смеси с анестезином («Меновазин»).

Определение проведено как после хроматографического разделения новокаина и анестезина с проявлением хроматограмм ДМАКА (тест-вариант), так и фотометрически без разделения с 1-НА. Для оценки содержания новокаина была применена компьютерная обработка с использованием сканер-технологий совместно с программой PhotoShop 6.0. По цветовым параметрам R, G, B строились градуировочные зависимости от концентрации новокаина.

УСТРАНЕНИЕ ВЛИЯНИЯ Mg, Cu И Sc НА АНАЛИТИЧЕСКИЙ СИГНАЛ ЛИТИЯ В АИ СПЕКТРОМЕТРИИ С ЛАЗЕРНЫМ ИСПАРЕНИЕМ ВЕЩЕСТВА В ПЛАМЯ

Сычев Д.Н., Попов А.М., Лабутин Т.А.

МГУ им. М.В. Ломоносова, Химический факультет

Использование в высокочувствительной атомно-ионизационной (АИ) спектрометрии лазерного испарения твердого вещества в пламя позволяет проводить упрощённую пробоподготовку, исключить применение каких-либо реагентов и уменьшить время анализа. Другими словами, становится возможным анализ (в том числе и локальный) твердых проб без перевода их в раствор и загрязнения с высокой производительностью. Однако влияние состава пробы на процессы взаимодействия испаряющего излучения с веществом увеличивает требования к идентичности твердых образцов сравнения анализируемым пробам. Во многих случаях достижение необходимой степени идентичности затруднено или невозможно. Другой значительной проблемой является зависимость количества испаряемой за импульс пробы от параметров лазерного излучения. Один из способов преодоления этих препятствий заключается в использовании одного или нескольких опорных сигналов, характеризующих процессы испарения.

В качестве опорных сигналов использовались: опто-акустический, неселективный ионизационный и атомно-эмиссионный основы пробы; аналитическим сигналом являлся АИ сигнал. Обнаружена сильная корреляция между этими опорными сигналами, что не позволяет использовать стандартный метод множественной регрессии. Вместе с тем, была показана невозможность использования вместо двух какого-либо одного из рассмотренных опорных сигналов. Отметим, что в широком диапазоне экспериментальных условий точки в трехмерном пространстве сигналов (АИ – два опорных) группируются вблизи прямой линии. Угол наклона этой линии к плоскости опорных сигналов зависит от содержания лития. Использование его в качестве нормированного аналитического сигнала позволило существенно уменьшить влияние компонентов (Mg, Cu, Sc) основы пробы при определении лития и построить один градуировочный график для сплавов Al-Mg-Li, Al-Sc-Li, Al-Cu-Li. Изучено влияние скорости испарения пробы и плотности мощности испаряющего излучения на результаты анализа, полученные с помощью указанной процедуры.

Работа поддержана РФФИ, грант № 04-03-32559.

АМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЫШЬЯКА В ЛЕКАРСТВЕННЫХ ПРЕПАРАТАХ

Тихонова Т.А., Турусова Е.В., Додин Е.И.

Чувашский государственный университет

Содержание мышьяка в лекарственных препаратах ограничено нормативами Минздрава [1]. Для определения мышьяка рекомендован метод Гутцайта, основанный на пропускании мышьяка в виде гидрида через фильтровальную бумагу, обработанную растворами нитрата ртути (II) и йодидом калия [2]. Метод позволяет определять мышьяк лишь качественно (по появлению пятна на фильтровальной бумаге можно судить о наличии мышьяка в данном препарате) и не позволяет определять мышьяк количественно. Влияние мешающих элементов устраняется известными методами [3]. Амперометрическое титрование мышьяка (III) с двумя поляризованными электродами позволяет повысить чувствительность определения.

Разработан метод определения мышьяка в лекарственных препаратах, основанный на отгоне арсина в раствор йода с «биамперометрической» фиксацией точки эквивалентности. Метод позволяет определять мышьяк в количествах от 10 мкг и выше.

Метод был использован при определении мышьяка в активированном угле, борной кислоте, магния сульфат, натрия сульфат, аспирин, анальгин. Содержание мышьяка в пробах соответственно равно: 20 мкг ($Sr=13,3\%$), 28 мкг ($Sr=16,6\%$), 40 мкг ($Sr=10,1\%$), 50 мкг ($Sr=10,5\%$), 5 мкг ($Sr=34,4\%$), 10 мкг ($Sr=19,8\%$).

Метод характеризуется простотой выполнения и хорошей селективностью.

Литература:

1. Мелентьева Г.А. Фармацевтическая химия. М.: Медицина, 1968.
2. Сенов П.Л. Фармацевтическая химия. М.: Наука, 1978
3. Немодрук А.Н. Аналитическая химия мышьяка. М.: Химия, 1976

ПОВЫШЕНИЕ НАДЁЖНОСТИ ИДЕНТИФИКАЦИИ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ПРЕПАРАТОВ МЕТОДОМ ТСХ ПРИ ФОТООБЛУЧЕНИИ

Толстова Н.А., Кожевников И.В.

Чувашский государственный университет

Анализ сложных смесей (лекарственных препаратов) – задача, не имеющая универсального решения. Ближе всех к идеальному методу анализа относится группа хроматографических методов (ВЭЖХ, ГЖХ, ТСХ и т.д.), которая обеспечивает как разделение сложной смеси на отдельные компоненты, так и идентификацию этих компонентов. Процессы адсорбции и десорбции можно описать как взаимодействие энергетического поля молекулы с активными центрами поверхности адсорбента. В ряде случаев можно выделить отдельные функциональные группы молекулы, отвечающие за такое взаимодействие. В целом скорость процессов адсорбции-десорбции (и величины R_f) будут определяться энергетическим полем отдельных групп атомов. При возбуждении молекул видимым светом происходит изменение энергетического состояния, что скажется и на величинах R_f .

Было проведено исследование ряда лекарственных препаратов группы фенотиазинов и глюкокортикоидов. Препараты фенотиазина способны к люминесценции, что говорит о том, их молекулы способны к обратимым фотохимическим трансформациям. Хроматографирование проводили на пластинках Sorbfil, подвижной фазой выступала смесь этилацетат - изопропиловый спирт-аммиак (70:25:4), длина пробега – 6,0 см. Пятна проявлялись в парах серной кислоты. В ходе хроматографирования пластинка подвергалась облучению фильтрованным светом (источник излучения – лампа накаливания 200 Вт, красный, жёлтый, фиолетовый фильтры). Ниже приведены некоторые результаты.

Препарат	Величины R_f			
	без облучения	красный	жёлтый	фиолетовый
Аминазин	0,86; 0,83; 0,84	0,83 (0,65); 0,80 (0,61); 0,82 (0,62)	0,82 (0,68); 0,81 (0,64); 0,86 (0,69)	0,60 (0,50); 0,58 (0,48); 0,61 (0,50)
Преднизолон	0,56; 0,57; 0,57	0,55; 0,55; 0,55	0,73; 0,73; 0,70	0,67; 0,68; 0,64

В случае аминазина при облучении появляется вторичное фиолетовое пятно, а в случае преднизолона происходит смещение пятна вещества при использовании излучения, что повышает надёжность идентификации веществ.

РЕГИСТРАЦИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ ДНК ПРИ ПОМОЩИ ГРАНИЦЫ РАЗДЕЛА НЕСМЕШИВАЮЩИХСЯ ЖИДКОСТЕЙ

Трашин С.А., Вагин М.Ю., Карякин А.А.

МГУ им М.В. Ломоносова

Электрохимическая система с границей раздела двух несмешивающихся жидкостей находит широкое применение в электрохимическом анализе, поскольку позволяет регистрировать электроактивность ионов, редокс-неактивных в классической системе с твёрдым электродом.

Ранее мы разработали новую систему представляющую собой твердый электрод, изолированный слоем раствора электроактивного соединения (полифенотиазин) в несмешивающемся с водой органическом растворителе [1]. Наличие границы раздела несмешивающихся жидкостей дает возможность регистрировать ток ионов фонового электролита в ответ на приложенный потенциал.

На поверхность органического слоя нашей системы мы иммобилизовали фрагменты ДНК, модифицированные с одного из концов олеильным «якорем». Затем добавляли фрагмент ДНК, комплементарный к иммобилизованному зонду. При этом в спектрах электрохимического импеданса наблюдались существенные различия по сравнению со спектрами, полученными при добавлении некомплементарного фрагмента. Однако электроды со слоем жидкости оказывались нестабильными. Для повышения стабильности и воспроизводимости границы несмешивающихся жидкостей была применена техника гелирования. Гидрофобный гель на основе ПВХ матрицы и раствора редокс-активного соединения в органическом растворителе наносили на поверхность твердого электрода и затем иммобилизовали ДНК-зонд. На таком электроде в спектрах электрохимического импеданса были получены отклики на комплементарные цепи ДНК, при этом удалось увеличить стабильность и воспроизводимость системы.

Полученные результаты открывают новые перспективы в развитии прямых электрохимических сенсоров на ДНК, которые на данный момент уступают сенсорам с оптической и пьезоэлектрической регистрацией.

ТОНКОСЛОЙНЫЕ ИНДИКАТОРНЫЕ МАТРИЦЫ В ХИМИЧЕСКИХ ТЕСТ-МЕТОДАХ АНАЛИЗА

Третьяков А.В.

Владимирский государственный университет

Химические тест-методы анализа являются наиболее доступными средствами анализа объектов окружающей среды. Использование принципов планарной хроматографии при разработке тестов позволяет увеличить точность и чувствительность тест-определения. Такие тесты представляют собой тонкослойные индикаторные матрицы, заклеенные в полимерную пленку. Анализируемая жидкость движется в тонком слое матрицы и в результате взаимодействия определяемого компонента с реагентом матрицы на ней возникает окрашенная зона. Однако малое удерживание реагентов или продуктов реакции на матрице приводит к погрешности анализа. Это не всегда позволяет применить известную аналитическую реакцию в тест-варианте. Показано, что исследование свойств тонкослойных носителей разной природы (спектрофотометрические и сорбционные характеристики, степени удерживания реагента на матрице (**R**, %)) позволяет подобрать комбинации реагент-матрица, которые будут отличаться высокой степенью удерживания и реагентов и продуктов реакции. В качестве новых матриц в тест-варианте были использованы пластины для ТСХ, целлюлозная бумага и ткани из искусственных и натуральных волокон. Индикаторные матрицы получали путём иммобилизации на носители органических реагентов (триарилметановых, тиазиновых, эйродиновых, акридиновых, азо- и диазосоединений) непосредственно из их водных или водно-спиртовых растворов.

На основании экспериментальных данных было установлено, что в большинстве случаев с увеличением сдвига максимума поглощения в спектре реагента на матрице ($\Delta\lambda_{\max} = \pm 2 - 45$ нм) увеличивается **R** (12 - 99 %) и возрастает величина адсорбции. Выявлены закономерности влияния строения и природы реагента и носителя на свойства индикаторной матрицы.

С использованием новых индикаторных матриц были разработаны следующие тест-методики: на основе бумажных матриц (определение общей щелочности и кислотности воды, Th(IV), U(VI), Zr(IV)); силикагелевых пластин ТСХ (определение Au(III), Cu(I), Fe(II), кислот, щелочей); носителей из натуральных и искусственных волокон (Hg(II), Sb(V), Zn(II)). Продолжительность анализа 3 – 15 мин., $S_r \leq 0,3$.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ (проект 05-03-03024).

ОПТИМИЗАЦИЯ УСЛОВИЙ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЛИТИЯ В ЛИТИЕВЫХ ФЕРРИТАХ МЕТОДОМ АТОМНО-ИОНИЗАЦИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ С ЛАЗЕРНЫМ ИСПАРЕНИЕМ ПРОБЫ В ПЛАМЯ

Усович О.В., Попов А.М., Лабутин Т.А.

МГУ им. М.В. Ломоносова, Химический факультет

В последнее время активно проводятся исследования, направленные на синтез новых литий-ионных проводников, и, в частности, ферритов лития с переменным содержанием лития. Синтез последних осуществляют методом высокотемпературного пиролиза аэрозолей растворов нитратов лития и железа. Контроль состава полученных материалов представляет собой важную задачу синтеза материалов с непостоянным составом одного из компонентов. Лазерное испарение ферритов в пламя с последующим определением лития лазерной атомно-ионизационной (АИ) спектрометрией позволяет осуществлять локальный и послыйный анализ ферритов без предварительной пробоподготовки.

При импульсном лазерном испарении неметаллических материалов часто наблюдается взрывной вынос вещества. Образование осколков пробы различных размеров при механическом разрушении образца и фракционирование в лазерном факеле уменьшают точность анализа. Поэтому необходим тщательный выбор экспериментальных условий испарения ферритов при определении лития. Было изучено влияние режима генерации испаряющего излучения на величину аналитического АИ сигнала лития. Диапазон энергии лазерного излучения, где испарение пробы происходило без ее механического разрушения, в режиме модуляции добротности (длительность импульса ~ 10 нс) был более узким, чем в режиме свободной генерации (длительность импульса ~ 120 мкс). Оптимальный для определения лития диапазон плотности мощности составил $1-500$ МВт/см².

Было изучено влияние времени задержки между лазерными импульсами, испаряющими твердую пробу и возбуждающими атомы определяемого элемента. Обнаружено существенное отличие поведения этой зависимости для разных режимов генерации испаряющего лазера. Оптимальный диапазон времен задержек, где значение АИ сигнала лития максимально, составил $300-400$ мкс для режима модуляции добротности и $200-500$ мкс для режима свободной генерации.

Работа поддержана РФФИ, грант № 04-03-32559.

ПОРИСТЫЙ АЛМАЗ – ПЕРСПЕКТИВНАЯ НЕПОДВИЖНАЯ ФАЗА ДЛЯ ВЭЖХ

Федянина О.Н.

МГУ им. М.В. Ломоносова, Химический факультет

Мелкодисперсные нанопористые алмазы представляют собой новый класс сорбентов, перспективных для использования в ВЭЖХ. Отличительными особенностями алмаза является высокая химическая устойчивость, механическая прочность, отсутствие набухания в органических растворителях, относительная инертность матрицы, а также возможность модифицирования поверхности функциональными группами. Таким образом, пористый алмаз сочетает в себе преимущества силикагеля и органополимерных сорбентов. В настоящее время малоизученными остаются адсорбционные свойства синтетических алмазов, что ограничивает их применение в различных вариантах ВЭЖХ.

Мелкодисперсные нанопористые алмазы получают детонацией в замкнутом объеме высокоплотных взрывчатых веществ. Из полученной алмазной шихты выделяют наноалмазы и после очистки их спекают при высоких давлениях (4-12 ГПа) и температурах (>1000°C). Полученные алмазные спеки могут использоваться в качестве наполнителя хроматографических колонок. В данной работе использовали колонку длиной 100 мм и внутр. диам. 4,6 мм, заполненную примерно 9 каратами спеков наноалмазов с диаметром частиц от 3 до 6 мкм ($D_{\text{пор}}$ 12-75 нм, $S_{\text{уд}}$ 153 м²/г). В варианте нормально-фазовой ВЭЖХ изучены закономерности удерживания различных замещенных бензолов от числа атомов углерода и степени замещенности бензольного кольца. Полученные зависимости сравнены с соответствующими известными зависимостями для силикагеля и оксида алюминия. Также изучено удерживание алкилзамещенных бензолов в зависимости от концентрации изопропанола в *n*-гексане, используемого в качестве элюента. Проведено разделение геометрических изомеров ксилола при использовании в качестве подвижной фазы *n*-гексана. Результаты по изучению адсорбционных свойств алмаза, указывают на то, что пористый алмаз является перспективным хроматографическим материалом для использования в нормально-фазовом варианте ВЭЖХ.

ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ ЭТАНОЛА И ЭТАНАЛЯ НА ЭЛЕКТРОДАХ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ МЕТАЛЛАМИ ИЛИ ИХ СПЛАВАМИ

Челнокова И.А., Гедмина А.В., Шайдарова Л.Г., Будников Г.К.

Казанский государственный университет

Благородные металлы являются достаточно универсальными катализаторами для различных электрохимических реакций. Бинарные сплавы нередко обладают повышенной активностью по сравнению с индивидуальными металлами. В настоящей работе были сопоставлены электрокаталитические свойства благородных металлов и их бинарных сплавов при окислении этанола и этаналья.

На электроде из стеклоуглерода (СУ) этанол и этаналь не окисляются в рассматриваемой области потенциалов (от 0.0 В до 1.3 В). При окислении этанола на химически модифицированных электродах (ХМЭ) каталитическая активность металла проявляется только на СУ с электроосажденной платиной (Pt-СУ). На вольтамперограмме окисления этанола на Pt-СУ на анодной ветви регистрируются две ступени, имеющие форму пика, высота которых зависит от концентрации субстрата. Высота этих пиков значительно превосходит высоту волны окисления модификатора. Многократное увеличение тока и уменьшение потенциала окисления этанола позволяет отнести электрохимическую реакцию к каталитическому процессу. На электродах с электроосажденными частицами Pd, Rh, Ru, Os и Au увеличение тока окисления медиатора в присутствии спирта не наблюдается, то есть на этих ХМЭ окисление спирта не происходит.

Среди бинарных сплавов на основе благородных металлов каталитическую активность проявляют только сплавы, содержащие платину. Так, синергетический каталитический эффект обнаружен на электродах, модифицированных сплавами Au-Pt (Au-Pt-СУ), Pt-Ru (Pt-Ru-СУ) и Pt-Os (Pt-Os-СУ). При этом в большей степени катализ по току наблюдается на Pt-Os-СУ, а катализ по потенциалу – на Pt-Ru-СУ.

Аналогичное вольтамперометрическое поведение на ХМЭ наблюдается и при окислении этаналья. В этом случае также каталитическая активность проявляется только на электроде Pt-СУ. При переходе к бинарным сплавам электрокатализ проявляется только на сплавах, содержащих платину. Среди бинарных сплавов платины больший каталитический эффект наблюдается на ХМЭ с осадком Pt-Os.

Электрод Pt-Os-СУ использовали для определения этанола и этаналья. Зависимость величины электрокаталитического отклика ХМЭ от концентрации субстрата линейна в интервале: от 1×10^{-2} до 1×10^{-6} моль/л.

**СОРБЦИЯ РЕНИЯ НА АКТИВИРОВАННОМ УГЛЕ ДЛЯ ЕГО
ПОСЛЕДУЮЩЕГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ МЕТОДОМ
РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОГО АНАЛИЗА**

¹Чепезубов М.Г., ¹Жидкова И.А., ¹Буйновский А.С., ²Колпакова Н.А.

¹*Северская государственная технологическая академия,*

²*Томский политехнический университет*

С развитием наукоемких отраслей промышленности возрастает потребность в новых материалах, обладающих рядом специфических свойств. Для их создания широко используются редкие металлы, среди которых особое место занимает рений, который в мировой практике получают главным образом, при комплексной переработке молибденовых, медных и урановых руд.

Для определения рения предлагается использовать многоэлементный рентгенофлуоресцентный метод анализа (РФА). Так как рений очень неравномерно распределен по анализируемой пробе, то это делает невозможным его определение в минеральном сырье без предварительного обогащения и концентрирования.

Сорбционное концентрирование проводилось на березовом активированном угле марки БАУ-А.

После обработки экспериментальных данных было определено, что наиболее полное сорбционное концентрирование перренат-ионов на БАУ-А достигается за 90 минут. Остаточное содержание рения в растворе определяли методом инверсионной вольтамперометрии. Для интенсификации процесса сорбции предлагается подвергать растворы рения, содержащие сорбент, ультрафиолетовому облучению (УФО).

Уже после 5 минут облучения, перренат-ионы сорбируются практически полностью (95-99 %).

В результате данной работы были определены оптимальные условия сорбционного концентрирования, а так же построен градуировочный график для определения рения в растворе методом РФА в диапазоне концентраций 0,5 – 90 мг/л.

В ходе исследований проведен анализ влияния сопутствующих металлов на полноту сорбционного концентрирования перренат-иона.

ОЧИСТКА ВОДЫ ОТ ИОНОВ КОБАЛЬТА АКТИВИРОВАННЫМ УГЛЕРОДНЫМ ВОЛОКНОМ

Шарафиева Л., Валинурова Э.Р., Кадырова А.Д.

Башкирский государственный университет

Реагентные методы очистки сточных вод, связанные с образованием нерастворимых сульфидов и гидроксидов тяжелых металлов используются преимущественно для очистки сильно загрязненных вод [1]. Для тонкой очистки воды и доочистки после реагентного осаждения необходимо использовать сорбционный метод.

В данной работе изучали сорбционную способность углеродного волокна по отношению его к ионам кобальта в статических условиях из растворов сульфата кобальта (II), содержащих от 6 до 60 мг/л Co^{2+} . Концентрацию ионов кобальта определяли фотометрически с использованием нитрозо-R-соли [2]. Была изучена зависимость коэффициента извлечения кобальта волокном от кислотности среды, температуры, концентрации мешающих ионов натрия.

Исследования показали, что повышение pH от 2 до 11 способствует росту коэффициента извлечения от 6 до 60%, а повышение содержания ионов натрия от 180 до 5520 мг/л снижению коэффициента извлечения ионов кобальта от 22 до 15%. При повышении температуры на 10-15°C возрастает степень извлечения ионов кобальта волокном на 10%. Сравнение изотерм сорбции кобальта на активированном угле и волокне показали преимущество последнего. В этом случае сорбция идет быстрее и эффективнее, что объясняется высокой проницаемостью и малым диаметром углеродных волокон. Анализ сточной воды содержащей до 20 мг/л Co^{2+} , сильно загрязненной фенолами (50мг/л) и нефтепродуктами (25мг/л) после сорбционной очистки углеродным волокном в оптимальном режиме показал существенное снижение содержания кобальта.

Таким образом, активированное углеродное волокно, обладающее высокими сорбционными и кинетическими параметрами, может быть использовано для тонкой очистки воды от ионов кобальта.

Литература

1. Родионов А.И., Клушин В.Н., Систер В.Г. Технологические процессы экологической безопасности. Калуга: Изд-во Н.Бочкаревой, 2000. 800 с.
2. Лурье Ю.Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод. М.: Химия. 1984. 250 с.

Отделение "Катализ"

Состав жюри:

Смирнов А.В.	ст. н. сотр., к.х.н. - председатель
Пономарева О.А.	ст. н. сотр., к.х.н. - зам. председателя
Макшина Е.В.	аспирант - секретарь
Голубина Е.В.	н. сотр., к.х.н.
Иванова И.И.	вед. н. сотр., д.х.н.
Локтева Е.С.	ст. н. сотр., к.х.н.
Романовский Б.В.	профессор, д.х.н.
Шилина М.И.	ст. н. сотр., к.х.н.
Чернавский П.А.	профессор, д.х.н.
Чухрай Е.С.	вед. н. сотр., д.х.н.

В рамках работы отделения «Катализ» проводится конкурс студенческих научных работ на соискание стипендии Международного Благотворительного Научного Фонда им. академика К.И. Замараева.

ДЕЗАКТИВАЦИЯ КИСЛОТНЫХ И Zn-СОДЕРЖАЩИХ ЦЕОЛИТНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ АРОМАТИЗАЦИИ ПРОПАНА

Асаченко Е.В., Солопов Б.А.

МГУ им. М.В. Ломоносова, Химический факультет

Ароматизация легких углеводородов на Ga- и Zn-MFI катализаторах является экономически важным процессом, находящимся на стадии промышленного внедрения в России. Одной из основных проблем катализаторов ароматизации является их быстрая дезактивация вследствие коксообразования. Целью настоящей работы стали разработка методики исследования коксообразования, в частности, *in situ* методов исследования; изучение кинетики коксообразования, природы и локализации коксовых отложений, а также идентификация активных центров, ответственных за этот процесс.

В качестве катализаторов использовали цеолиты типа MFI, модифицированные оксидом цинка, нанесенным методом пропитки по влагоемкости. Исследование ароматизации пропана проводили в проточной каталитической установке при 550-580 °С и массовой скорости подачи сырья 2,2-4,4 ч⁻¹. Кинетику коксообразования исследовали методом термогравиметрии *in situ*. Образцы катализаторов до и после проведения реакции были охарактеризованы методами химического анализа, термогравиметрии, ИК-спектроскопии адсорбированного Р_у. Состав коксовых отложений исследовался методом экстракции СН₂Сl₂, а также путем анализа соотношения Н/С методом химического анализа.

Образование кокса в ходе реакции ароматизации приводило к блокировке как кислотных, так и цинксодержащих активных центров, однако объем пор катализаторов менялся незначительно. На катализаторе Zn(2)/MFI(40) методом ТГ-анализа было выявлено наличие двух типов коксовых отложений, легкого и тяжелого кокса, причем, сначала образуется легкий кокс, приводящий к блокировке цинксодержащих активных центров, а затем тяжелый, находящийся на внешней поверхности катализатора и блокирующий брэнстедовские кислотные центры и доступ в поры цеолита. В случае же катализатора H-MFI(40), содержащего только кислотные центры, образуется преимущественно второй тип коксовых отложений, тяжелый кокс.

Работа выполнена при поддержке фирмы ХАЛДОР ТОПСЕ А/О, РФФИ, INTAS (№ 03-51-5286), гранта им. Л.Эйлера Немецкой службы академических обменов и фонда им. К.И.Замараева.

КИНЕТИКА ХЕМИЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ПРИ ОКИСЛЕНИИ ОКСИБЕНЗОЛОВ В ВОДНОЙ СРЕДЕ В ПРИСУТСТВИИ СОЛЕЙ МЕДИ (II)

Безнос В.В., Одарюк И.Д., Каниболоцкая Л.В., Шендрик А.Н.

Донецкий национальный университет

Фенольные соединения давно известны как эффективные ингибиторы окислительных превращений органических соединений. С другой стороны благодаря высокой реакционной способности фенолы в водных и органических средах сами могут окисляться с образованием активных интермедиатов, что приводит к снижению их антиоксидантной активности. Несмотря на кажущуюся схожесть механизмов окисления фенольных соединений в водной и органической фазе, имеются существенные отличия. До настоящего времени нет однозначных данных, по какому механизму идет окисление фенолов в воде. Решение этой проблемы возможно на основании изучения влияния добавок солей металлов переменной валентности на такие процессы. Однако в литературе имеются противоречивые данные о влиянии металлов переменной валентности, в частности меди, на процессы окисления фенольных соединений. Поэтому представляло интерес исследовать кинетику реакции окисления некоторых оксibenзолов (гидрохинон, пирокатехин, пирогаллол, галловая кислота, резорцин, флороглюцин) в присутствии солей меди (II). Окисление проводили в карбонатной буферной системе, pH 9.2-10.8; T=303 K. Методы исследования – газовой люмометрический, хемилюминесцентный, спектроскопический.

Показано, что фенолы подвергаются интенсивному окислению кислородом воздуха, которое сопровождается хемилюминесцентным (ХЛ) свечением. Эмиттером хемилюминесценции является образующийся бензохинон. Введение в реакционную систему солей меди (сульфат, хлорид, ацетат) приводит к снижению начальной скорости окисления, резкому падению ХЛ-свечения для гидрохинона, пирокатехина, бензохинона, усилению ХЛ-свечения для пирогаллола и изменению интенсивности ХЛ для галловой кислоты. Определены порядки реакции по субстрату и ингибитору. Установлено, что начальная скорость и интенсивности падения ХЛ для гидрохинона линейно зависят от концентрации меди в интервале $7 \cdot 10^{-5}$ - $9 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Наблюдается увеличение ХЛ-свечения с ростом величины pH.

Ионы меди в данной системе, вероятно, проявляют дисмутазную активность, взаимодействуя с одним из возможных интермедиатов окисления - супероксиданионрадикалом или обрывая цепи окисления по реакции с пероксирадикалами.

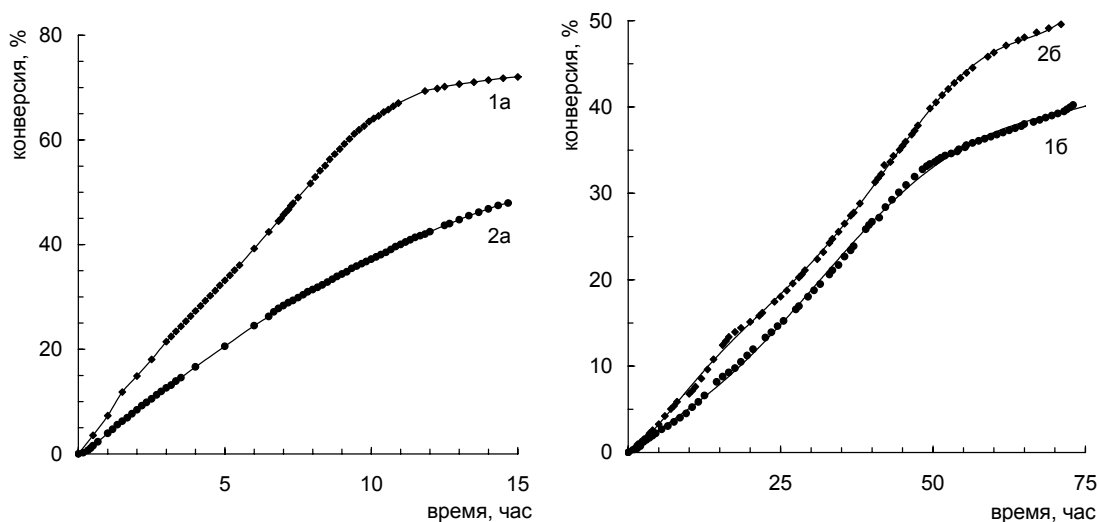
ВЛИЯНИЕ ФУЛЛЕРЕНА C₆₀ НА РЕАКЦИОННУЮ СПОСОБНОСТЬ АЛЛИЛОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Биглова Ю.Н., Юмагулова Р.Х., Монаков Ю.Б.

Институт органической химии УНЦ РАН

Аллиловые соединения составляют обширный класс относительно легкодоступных веществ с разнообразными функциональными группами. Однако они характеризуются крайне низкой способностью к полимеризации, что обусловлено самим строением молекул этих мономеров. До настоящего времени определенным решением задачи было использование комплексообразователей – протонных и апротонных кислот, которые обуславливают изменение поляризующего действия функциональной группы в результате протонирования или образования водородной связи кислоты с аллиловой группой.

Абсолютно неожиданным является активирующее влияние фуллера C₆₀ на реакционную способность аллиловых соединений в реакциях сополимеризации с виниловыми мономерами. В присутствии фуллера увеличение мольной доли малоактивного хлористого аллила в реакционной смеси приводит к повышению скорости процесса. В то же время в отсутствие C₆₀ наблюдается обратная зависимость: увеличение мольной доли аллилового мономера в исходной смеси вызывает уменьшение скорости реакции.



Кинетические зависимости реакции сополимеризации хлористого аллила (AX) с метилметакрилатом (ММА) при мольном соотношении 1- AX:ММА=0.3:0.7 и 2- AX:ММА=0.5:0.5. а) без фуллера C₆₀, б) в присутствии фуллера C₆₀.

ГИДРОАЛКИЛИРОВАНИЕ БЕНЗОЛА И ЭТИЛБЕНЗОЛА НА КАТАЛИЗАТОРАХ Ru/Ni/Beta

Бородина И.Б.

МГУ им. М.В. Ломоносова

Повышение термической устойчивости полистирола путем введения в его состав молекул *n*- и *m*-фенилстирола является важной промышленной задачей.

В настоящей работе предложена принципиально новая схема получения пара- и мета- фенилстиролов через стадию гидроалкилирования бензола этилбензолом с образованием *n*- и *m*-этилциклогексилбензолов (ЭЦГБ).

В качестве катализатора для данного процесса был выбран цеолит H-Beta с $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=75$, модифицированный соединениями Ru (0.5-1 масс.%) и Ni (0.5-2 масс.%). Исследование физико-химических свойств катализаторов проводили методами низкотемпературной адсорбции азота, химического анализа, ТПВ H_2 , а также ИКС адсорбированного CO. Каталитические свойства образцов исследовали в проточном реакторе при 170°C , давлении 10 атм и WHSV в интервале 1 - 64 г/г*ч.

На основании кинетических данных было установлено, что основным маршрутом реакции является гидроалкилирование бензола и этилбензола с образованием ЭЦГБ. Побочными процессами являются полное гидрирование с образованием циклогексана и этилциклогексана, а также более глубокое алкилирование с образованием производных ди- и трициклогексилбензолов.

Изучение влияния содержания нанесенных металлов в образцах Ru/Ni/H-Beta на активность показало, что на монометаллических рутений- и никель- содержащих катализаторах преобладает процесс гидроалкилирования бензола и этилбензола. Введение второго металла способствует повышению конверсии сырья, и уменьшению дезактивации катализатора, но приводит к образованию большого количества циклогексана и этилциклогексана, выходы которых возрастают с увеличением относительного содержания никеля в составе катализатора.

Оптимальными катализаторами для селективного получения этилциклогексилбензола являются Ru/H-Beta с $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=75$, содержащий 1 масс.% Ru и Ru/Ni/H-Beta с $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=75$, содержащий 1 масс.% Ru и 0.5 масс.% Ni, на которых выход ЭЦГБ составил 28 %.

Работа выполнена при финансовой поддержке фирмы Халдор Топсе А/О и проекта NATO NRSFP 982166.

КИСЛОТНЫЕ И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА Al_2O_3 , МОДИФИЦИРОВАННОГО КАТИОНАМИ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Бурова М.В., Фионов А.В., Лунин В.В.

МГУ им. М.В. Ломоносова, Химический факультет

Оксид алюминия, модифицированный катионами редкоземельных элементов, проявляет каталитическую активность в реакции дегидратации изопропилового спирта. Активность данных катализаторов представлена в таблице. В этой же таблице приведена концентрация парамагнитного комплекса антрахинона на поверхности образцов.

Система	$N \cdot 10^{-16}$, молекул/м ²	K_{eff} , с ⁻¹ г ⁻¹ (523 К)
Al_2O_3	14,0	4,4
Y^{3+}/ Al_2O_3	5,3	2,3
Gd^{3+}/ Al_2O_3	2,3	2,0
Ho^{3+}/ Al_2O_3	5,1	3,2
Pr^{3+}/ Al_2O_3	2,8	1,2

Полученные данные показывают наличие явной корреляции между каталитической активностью образцов и концентрацией парамагнитного комплекса антрахинона с координационно-ненасыщенными катионами алюминия на поверхности.

Для систем, модифицированных катионами иттрия и гольмия, концентрации парамагнитного комплекса близки по значению, однако каталитическая активность на образце Ho^{3+}/ Al_2O_3 больше. Этот результат может быть объяснен тем, что спектры антрахинона, адсорбированного на поверхности данных образцов, имеют разный вид: в случае иттрия это 6-компонентный спектр, а в случае гольмия – 11-компонентный. Образование 6-компонентного спектра говорит о том, что электроноакцепторные центры поверхности системы Y^{3+}/ Al_2O_3 слабее электронно-акцепторных центров системы Ho^{3+}/ Al_2O_3 , что может служить объяснением различия каталитической активности образцов.

Работа выполнена при содействии программы поддержки ведущих научных школ РФ (проект НШ № 1275.2003.3).

ИЗУЧЕНИЕ НОВОЙ СИСТЕМЫ ФЕРМЕНТ–РЕДОКС-МЕДИАТОР НА ОСНОВЕ ЛАККАЗЫ И КООРДИНАЦИОННЫХ КОМПЛЕКСОВ РУТЕНИЯ

Вилесов А.С., Курзеев С.А., Федорова Т.В., Степанова Е.В., Ландесман Е.О.,
Королева О.В.

Институт биохимии им. А.Н. Баха РАН, Москва

Исследована возможность окисления комплексов рутения кислородом воздуха, катализируемого лакказой из гриба *Coriolus hirsutus*. Для исследования были выбраны комплексы трех типов: (I) не содержащие связи металл-углерод ($\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{CO}_3$), (II) циклорутенированный комплекс ($[\text{Ru}(\text{phpy})(\text{phen})_2]\text{PF}_6$) и (III) циклорутенированные комплексы с фотолабильными лигандами ($[\text{Ru}(\text{topy})(\text{phen})(\text{MeCN})_2]\text{PF}_6$, $[\text{Ru}(\text{phpy})(\text{phen})(\text{MeCN})_2]\text{PF}_6$, $[\text{Ru}(\text{topy})(\text{bpy})(\text{MeCN})_2]\text{PF}_6$, $[\text{Ru}(\text{phpy})(\text{bpy})(\text{MeCN})_2]\text{PF}_6$). Установлено, что комплексы рутения являются редокс обратимыми, а также субстратами лакказы. Была исследована стационарная кинетика реакции окисления рутениевых комплексов кислородом, катализируемая лакказой из *Coriolus hirsutus*. Предложена кинетическая схема протекания катализа, отвечающая классической схеме Михаэлиса-Ментен. Эффективность катализа лакказой ($10^6 - 10^7 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$), также как и другие каталитические параметры сравнимы, а для некоторых комплексов превосходит аналогичные характеристики, определенные для органических субстратов фермента.

Разработан метод модификации лакказы из *Coriolus hirsutus* комплексами рутения в аэробных и анаэробных условиях. При использовании комплексов $[\text{Ru}(\text{phpy})(\text{phen})(\text{MeCN})_2]\text{PF}_6$ и $\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{CO}_3$ для модификации фермента, количество координационно связанных комплексов на молекулу фермента было одинаковым при аэробных и анаэробных условиях встройки: 5 и 3 соответственно. Как при аэробной, так и при анаэробной встройке $\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{CO}_3$ в молекулу лакказы возрастает период полуинактивации модифицированного фермента – на 29% и 24% соответственно. Сравнение каталитических констант производных лакказы со связанными комплексами $[\text{Ru}(\text{phpy})(\text{phen})(\text{MeCN})_2]\text{PF}_6$ полученными в анаэробных условиях с аналогичными характеристиками нативного фермента показало, что при использовании в качестве субстрата АБТС константа Михаэлиса практически не меняется, а эффективность катализа (k_{cat}/K_m) возрастает на 40%.

КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ПРОТЕАЗЫ *CANDIDA ALBICANS* С КАТИОНАМИ d-МЕТАЛЛОВ КАК РЕГУЛЯТОРЫ ФЕРМЕНТАТИВНОЙ АКТИВНОСТИ

Галимзанова Р.Р., Кутырева М.П.

Казанский государственный университет

Индукцируемая аспарагиновая протеиназа *Candida albicans* (SAP *C.alb.*) обладает антигенными свойствами и является основной причиной патогенности данной культуры. Предложены подходы к оценке координационных взаимодействий соединений биофильных d-металлов Mn(II), Zn(II), с учетом природы металла и состава соединения на пространственное строение и ферментативную активность SAP *C.alb.* Проведено изучение комплексообразования ZnCl₂, MnCl₂ и хелатов (ZnCl₂) M[t-BuNHC(S)NP(S)(OPr-i)₂]₂ с SAP *C.alb.* Рассчитанные по данным электронной спектроскопии константы устойчивости (lgβ), состав комплексных форм, количество участков специфического связывания фермента с модулятором (n), прочность (K_A) и стехиометрия образующихся соединений SAP *C.alb.* с эффекторами представлены в таблице.

Соединение	lgβ	Состав	K _A , моль ⁻¹	n	Стехиометрия
ZnCl ₂	4,73±0,02	1:1	(1.78±0.02)×10 ⁷	1	1:1
MnCl ₂	7,02±0,20	1:1	(7.95±0.02)×10 ⁷	1	1:1
ZnL ₂	17.59±0.02 22.42±0.02	3:1 4:1	(1.12±0.04)×10 ⁷ (3.24±0.01)×10 ⁸ (7.04±0.03)×10 ⁶	3	3.5:1

Суммируя полученные данные можно предположить, что при взаимодействии SAP *C.alb.* с ZnCl₂ и MnCl₂ происходит координация иона металла с кислородом депротонированного Asp 57 (центр связывания фермента с металлами), а взаимодействие ZnL₂ обусловлено координацией катиона модулятора с кислородом Asp 57; Asp 32 и 218 активного центра фермента (DTG)/(DSG) и Tyr 84 и Asp 85 конформационного центра. Полученные данные использованы для управления ферментативной активностью SAP *C.alb.* В диапазонах концентраций ZnCl₂ 1×10⁻⁶ - 1×10⁻⁴ и 1×10⁻⁸ - 1×10⁻⁷ моль/л наблюдается эффект ингибирования, 5×10⁻⁷ - 5×10⁻⁶ моль/л – эффект активации SAP *C.alb.* Модуляторы MnCl₂ и ZnL₂ оказывают только ингибирующее действие на фермент.

Результаты исследования использованы для разработки простых моделей кооперативного взаимодействия неорганических эффекторов со сложными многофункциональными биолигандами.

РОЛЬ ОРГАНИЧЕСКИХ ДОНОРНЫХ ЛИГАНДОВ В РАДИКАЛЬНЫХ РЕАКЦИЯХ, КАТАЛИЗИРУЕМЫХ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСАМИ

Гантман М.Г., Тарханова И.Г.

МГУ им. М.В. Ломоносова, Химический факультет

Работа посвящена сравнительному исследованию влияния природы донорных лигандов на присоединение CCl_4 к олефинам и окислительного сдвигания меркаптанов.

Ранее мы показали, что окисление тиолов в неполярной среде наиболее активно катализируют комплексы меди, а присоединение — меди и железа [1]. В случае железа радикальный механизм конкурирует с кислотным. В обоих случаях высокую активность проявляют комплексы, содержащие в координационной сфере металла атомы азота. Поэтому удобной модельной системой для исследования являются комплексы меди с азотсодержащими лигандами. Такие лиганды могут участвовать в стадиях восстановления двухвалентной меди в одновалентную, взаимодействия с четыреххлористым углеродом с образованием трихлорметильных радикалов, передачи цепи [2]. При этом в реакциях четыреххлористого углерода наиболее эффективны органические аминоспирты, которые даже в отсутствие металла сами по себе могут выступать довольно эффективными катализаторами присоединения четыреххлористого углерода к олефинам.

В реакции окисления меркаптанов комплексы с простыми алифатическими аминоспиртами, в частности с МЭА, и аминокислотами проявляют высокую активность, в то время как сильные донорные лиганды, такие как ароматические аминоспирты и амины отрицательно влияют на каталитическую активность медных комплексов. Более того, добавки этих доноров к активным комплексам заметно снижают активность и стабильность катализаторов. Это можно объяснить более сильной стабилизацией иона меди в степени окисления +2 и соответственно уменьшением скорости восстановления меди меркаптаном. Аналогично стабилизация одновалентной меди (комплекс меди с меркаптаном) также приводит к полному исчезновению каталитической активности.

1. В.В. Смирнов, И.Г. Тарханова, А.И. Кокорин, Д.С. Цветков, Кинетика и Катализ, т. 46, № 3, стр. 909
2. И.Г. Тарханова, М.Г. Гантман, А.О. Чижов, В.В. Смирнов Изв. АН Сер. Хим., в печати

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 06-03-32394а

СЕЛЕКТИВНОЕ ОКИСЛЕНИЕ МЕТАНА ДИОКСИДОМ УГЛЕРОДА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КАТАЛИЗАТОРА ИНТЕРМЕТАЛЛИДА Co-Al

Аркатова Л.А., Галактионова Л.В., Харламова Т.С., Горбунова А.И.

Томский государственный университет

Одной из главных проблем, связанных с охраной окружающей среды, является глобальное потепление. Считается, что оно связано с «парниковым эффектом», вызванным выделением некоторых газов, таких как диоксид углерода и метан, которые задерживают тепло, излучаемое землёй, и постепенно нагревают атмосферу.

Поэтому использование CO_2 в качестве сырья для получения высокоценных продуктов является актуальным.

Углекислотная конверсия метана (УКМ) является перспективным способом получения синтез-газа. Наиболее активными и селективными катализаторами процесса УКМ являются катализаторы на основе металлов подгруппы платины, однако, вследствие их высокой стоимости, предпочтение всё чаще отдаётся катализаторам на основе металлов семейства железа, в частности Ni.

В данной работе впервые исследована каталитическая активность интерметаллидов, содержащих Al и Co, полученных методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза, в реакции УКМ. Содержание Co в образцах варьировалось в диапазоне 65-94 мас.%. Для сравнения исследованы образцы массивного кобальтового катализатора. Рентгено-фазовый анализ исследуемых образцов свидетельствовал о наличии фаз: $\text{Co}_{\text{куб.}}$, $\text{Co}_{\text{гекс.}}$, CoAl. В работе выявлена закономерность: с увеличением содержания кобальта каталитическая активность контактных масс монотонно возрастает, достигая максимального значения для массивного кобальтового катализатора (конверсия CO_2 равна 97,4%, конверсия метана 80,3%). Возможно предположить, что активным компонентом катализатора является металлический кобальт, однако, использование массивного образца нецелесообразно вследствие его спекания.

МУЛЬТИФАЗНОЕ ГИДРОДЕХЛОРИРОВАНИЕ ТРИХЛОРБЕНЗОЛА В ПРИСУТСТВИИ Pd-КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОКСИДНЫХ НОСИТЕЛЯХ

Ерохин А.В., Коротков А.В., Локтева Е.С.

МГУ им. М.В. Ломоносова, Химический факультет

Разработка методов каталитического гидродехлорирования (ГДХ) хлорсодержащих органических соединений представляет собой актуальную проблему современной химии, поскольку многие хлорорганические соединения являются опасными экотоксикантами.

Как известно, часто решающее влияние на активность катализатора оказывает природа носителя. Оксид циркония применяется в широком круге каталитических процессов в качестве носителя для палладиевых катализаторов вследствие его хороших механических свойств, термической стабильности и низкой дезактивации в процессе реакции. Добавление второго оксида к ZrO_2 может привести к значительному росту активности приготовленного на таком носителе катализатора, поскольку за счет легирования удается стабилизировать тетрагональную или кубическую фазу оксида циркония. Одним из определяющих факторов выбора легирующей добавки является то, насколько активен будет катализатор, приготовленный на чистом оксиде.

В работе использовали 2%Pd-содержащие катализаторы, нанесенные на оксид иттрия, оксид галлия, а также оксид циркония, модифицированный Y_2O_3 и Ga_2O_3 . Оксид иттрия готовили прокаливанием $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$. Смешанные системы готовили соосаждением из растворов солей аммиаком при $pH=9$ с последующим прокаливанием при температуре кристаллизации тетрагональной фазы оксида циркония. Катализаторы готовили методом осаждения на носитель $Pd(OH)_2$ из рассчитанного количества раствора $PdCl_2$. Затем образцы прокаливали при $500^\circ C$ и восстанавливали водородом в течении часа при $400^\circ C$.

Активность полученных катализаторов сравнивали по конверсии 1,3,5-трихлорбензола (ТХБ) в реакции мультифазного ГДХ. Реакционная среда состояла из водного раствора щелочи, раствора ТХБ в изооктане, гетерогенного катализатора, водорода и агента межфазного переноса.

Было выяснено, что наибольшую активность проявляет 2%Pd/ Y_2O_3 , в его присутствии полное превращение ТХБ в бензол происходит через 10 минут после начала реакции. Катализатор, в качестве носителя для которого использовали ZrO_2 , модифицированный 1 и 5% добавками оксида иттрия либо оксида галлия, оказался существенно активнее, чем катализатор с тем же содержанием Pd, нанесенный на чистый оксид циркония.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 04-03-32869).

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ НАНЕСЕННЫХ ОБРАЗЦОВ $\text{Me/Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ ($\text{Me} = \text{Cu}, \text{Fe}$)

Ишмаев Н.М.

МГУ им. М.В. Ломоносова, Химический факультет

В настоящее время особое внимание уделяется поиску трехмаршрутных катализаторов для нейтрализации газообразных отходов транспорта, загрязняющих атмосферу (CO , C_xH_y и NO_x). В представленной работе предложен новый способ получения катализаторов на основе твердых растворов $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$, заключающийся в разложении смесей нитратов церия и циркония (мольное отношение $\text{Ce} : \text{Zr} = 1:1$) в жидком NH_4NO_3 с использованием микроволнового излучения. При синтезе носителя **В** в реакционную смесь добавлялась лимонная кислота. Образцы **VI** и **VII** готовились добавлением нитратов Cu и Fe непосредственно в исходные смеси. Пропитка солями меди из расчёта 1 мол.% CuO проводилась по стандартной методике. Физико-химические свойства образцов охарактеризованы методами РФА, ДТА, ТГА, ЛРСА, СМ. Носитель **А** состоит из 2 фаз: $t\text{-ZrO}_2$ и $t\text{-Ce}_{0,81(3)}\text{Zr}_{0,19(3)}\text{O}_2$. В то же время носитель **В** монофазный, и его состав соответствует среднему составу $\text{Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$.

Каталитическая активность образцов в реакции окисления CO измерялась на установке проточного типа с кварцевым реактором «труба в трубе».

Обр	I	II	III	IV	V	VI	VII
азец	CuO/A	CuO/A	CuO/A	CuO/B	$\text{CuO/B}, 5\%$	$\text{CuO/Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$	$\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$
$T_{50\%}$	130	127	157	165	147	99,5	217
$T_{95\%}$	161	163	207	202	178	124	497

Образцы **I** и **II** (носитель **А**) обладают большей каталитической активностью, чем **IV** с тем же составом (носитель **В**). Пропитка носителя **А** раствором $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ в жидком NH_4NO_3 (**III**) оказалась менее эффективной по сравнению с пропиткой в водных растворах (**I**, **II**). Возможно, неравномерное распределение CuO на поверхности **III** связано с меньшей смачиваемостью носителя расплавом NH_4NO_3 .

Наибольшая активность образца **VI** связана, возможно, с высокой каталитической активностью медных оксидных кластеров, образующихся в системе CuO-ZrO_2 [1]. Образец **VII**, полученный аналогично, проявил наименьшую активность. Это можно объяснить относительно низкой температурой образования Fe_2O_3 (~ 100 °C), в результате чего оксиды Ce и Zr осаждаются на поверхность частиц Fe_2O_3 .

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 04-03-32734а.

1. Н.Т. Васенин и др. // Журнал физической химии. 2005. Т. 79. № 8. С. 1417-1423.

ПОЛУЧЕНИЕ ЭКОЛОГИЧЕСКИ ЧИСТЫХ КОМПОНЕНТОВ МОТОРНЫХ ТОПЛИВ НА КАТАЛИЗАТОРАХ РИФОРМИНГА

Кабков А.А.

Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского.

В работе изучена каталитическая активность высококремнистых цеолитсодержащих катализаторов ЦВК-III и ZSM-5. С целью получения экологически чистых моторных топлив каталитический риформинг н-гексана и фракции 85-180°C проводили на лабораторной установке проточного типа в интервале температур 300-500°C, объемной скорости подачи сырья 1 ч⁻¹, при атмосферном давлении, без циркуляции водородсодержащего газа.

Высококремнистые цеолитсодержащие катализаторы, наиболее активны в реакциях изомеризации углеводородов при температуре 300°C, что подтверждается относительно высоким выходом продуктов изо-строения (27%). Но указанные катализаторы обладают различной активностью в реакции ароматизации. Катализатор ZSM-5 более селективен в ароматизации углеводородов, чем ЦВК-III-895, что подтверждается полученными данными. Селективность ZSM-5 и ЦВК-III-895 в реакции ароматизации н-гексана при 300°C равна 58.1% и 0.9% соответственно.

Установлено, что преимущество цеолитсодержащего катализатора заключается в высокой изомеризирующей способности по сравнению с промышленным алюмоплатинорениевым катализатором, что позволяет получать высококачественное моторное топливо из парафиновых углеводородов и низкооктановых углеводородных фракций. В то же время и процессе риформинга на цеолитных катализаторах снижается вклад реакции гидрокрекинга, приводящей к образованию легких углеводородов C₁-C₃. Показано, что реакции, протекающие на высококремнистых цеолитсодержащих катализаторах, обеспечивают высокий выход изопарафиновых углеводородов, отвечающих за облагораживание бензиновых фракций.

Выявлено, что процесс каталитического риформинга низкооктанового сырья на исследованных катализаторах при пониженной температуре (400°C), атмосферном давлении и без подачи водород-содержащего газа извне является перспективным способом производства «экологически чистых» реформулированных бензинов по упрощенной технологической схеме с меньшими энергозатратами.

УЛЬТРАДИСПЕРСНЫЙ АЛМАЗ - НОВОЕ СЛОВО В КАТАЛИТИЧЕСКОМ ГИДРОДЕХЛОРИРОВАНИИ

Качевский С.А., Голубина Е.В., Локтева Е.С.

МГУ им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, kachevskysa@kge.msu.ru

В работе был исследован новый углеродный носитель для катализаторов гидродехлорирования (ГДХ) – ультрадисперсный алмаз (УДА), обладающий упорядоченной структурой, который получают методом взрывного синтеза при утилизации взрывчатых веществ. Размер частиц алмазов составляет порядка 20 нм, а удельная площадь поверхности около 300 м²/г. При нанесении палладия на УДА можно добиться высокой дисперсности активного металла, что может привести к увеличению активности катализаторов по сравнению с другими носителями.

В работе были приготовлены катализаторы на УДА и активированном угле (АУ), содержащие 5% Pd по массе; для сравнения использовали промышленный катализатор 5%Pd/C фирмы Fluca. Активность катализаторов сравнивали в мультифазном ГДХ хлорбензола (ХБ), 1,3,5-трихлорбензола (1,3,5-ТХБ) и гексахлорбензола (ГХБ) при 50°C. Реакционная система содержала изооктан, агент межфазного переноса – аликат 336, водная среда – 5% КОН.

ГДХ хлорбензола проводили при мольном соотношении Pd:ХБ = 1:100. Активность катализаторов определяли по формуле $A = (C_{ХБ}^0 * X_B) / (V_{Me} * \Delta t)$, где $C_{ХБ}^0$ - исходное количество хлорбензола, моль, X_B – доля образовавшегося бензола, V_{Me} – количество Pd в системе, моль, Δt – 10 мин. Для 5%Pd/УДА она составляла 350[моль/мин*моль(Pd)], а для 5%Pd/C и 5%Pd/АУ – 100 и 30[моль/мин*моль(Pd)], соответственно. ГДХ 1,3,5-ТХБ в присутствии катализаторов на УДА проходило в несколько раз быстрее, чем в присутствии Pd на других углеродных носителях. Так, для полного превращения 1,3,5-ТХБ в бензол в присутствии 5%Pd/УДА потребовалось около 40 минут, за это время в присутствии 5%Pd/C конверсия 1,3,5-ТХБ составила всего 9%, а в присутствии 5%Pd/АУ – не более двух процентов. Похожие результаты были получены при ГДХ ГХБ. Через 20 минут реакции в присутствии 5%Pd/УДА содержание ГХБ составило 8%, а бензола – 52%, за это время в присутствии 5%Pd/C (Fluca) и 5%Pd/АУ содержание ГХБ составило 30% и 22%, а бензола – всего 23% и 4%.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 04-03-32869).

УСТОЙЧИВОСТЬ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ Pt/CoO_y-MoO_x К ОТРАВЛЕНИЮ СОЕДИНЕНИЯМИ СЕРЫ

Коложвари Б.А., Зосимова П.А.

МГУ им. М.В. Ломоносова, Химический факультет

Системы на основе платины являются активными катализаторами целого ряда промышленных процессов. Одним из недостатков этих катализаторов является быстрое отравление соединениями серы. Перспективным направлением повышения сероустойчивости таких систем является внесение компонентов, имеющих более высокое сродство к сере по сравнению с металлической платиной. Ранее нами было показано, что повышенной устойчивостью к отравлению серой обладают системы Pt/MoO_x. Развитием этой работы явилось модифицирование образца Pt/MoO_x кобальтом, так как известно, что катализаторы на основе Co и Mo являются одними из лучших в процессах гидрообессеривания.

Для получения систем Pt/MoO_x и Pt/CoO_x-MoO_x использовали подход, состоящий в окислении на воздухе сплавов Pt₃₀Mo₇₀ и Pt₁₅Co₁₅Mo₇₀. При этом происходит селективное окисление молибдена и кобальта и образование высокодисперсных частиц платины, непосредственно контактирующих с оксидами. Каталитические свойства образцов изучены в модельной реакции гидрирования толуола. Сероустойчивость катализаторов испытывали в экспериментах с добавлением в сырье сероводорода. Физико-химические свойства образцов охарактеризованы методами РФА, ТГА, СЭМ и ТПВ H₂.

Методом РФА установлено, что окисление при температуре 550°C приводит к разрушению сплава и появлению фаз металлической платины, орторомбического оксида молибдена (VI) и смешанного оксида CoMoO₄. Обработка в водороде при температуре 450°C приводит к образованию рентгеноаморфных молибден- и кобальтсодержащих фаз.

В результате каталитических экспериментов показано, что при замещении половины атомов Pt на Co каталитическая активность образцов падает незначительно, при этом существенно увеличивается устойчивость катализаторов к отравлению соединениями серы. Обнаружено, что количество H₂S, необходимое для полной дезактивации катализатора Pt/CoO_y-MoO_x, было в 10 раз выше, чем в случае отравления сероводородом образца Pt/MoO_x.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, INTAS (№ 03-51-5286) и Фонда им. К.И.Замараева.

ГИДРОИЗОМЕРИЗАЦИЯ Н-ОКТАНА НА Pt-СОДЕРЖАЩИХ МИКРО-МЕЗОПОРИСТЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ ВЕА

Коннов С.В.

МГУ им. М.В. Ломоносова, Химический факультет

Скелетная изомеризация нормальных парафинов с целью повышения октанового числа бензинов имеет важное значение в нефтеперерабатывающей промышленности, поскольку разветвленные углеводороды обладают, также как и ароматические, высоким октановым числом, но не обладают их токсичностью. Поиск высокоактивных катализаторов, легко регенерируемых, удовлетворяющих экологическим требованиям и обеспечивающих высокие выходы изоалканов с количеством атомов углерода больше шести является на сегодняшний день актуальной задачей.

Данная работа посвящена исследованию влияния доли микропор, условий предобработки, способа нанесения платины на каталитические свойства нового типа Pt-содержащих микро-мезопористых материалов, полученных методом рекристаллизации цеолита ВЕА, в реакции гидроизомеризации н-октана.

В качестве катализаторов использовали образцы рекристаллизованных ВЕА с содержанием микропор 2,5, 9 и 35%, а также образцы сравнения ВЕА и МСМ-41. Платина вводилась методами пропитки по влагоемкости и ионного обмена из водного раствора соли $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$ из расчета 0,5 мас.%. Исследование физико-химических свойств образцов проводили методами низкотемпературной адсорбции азота, рентгенофлуоресцентного анализа, ТПД- NH_3 , ТПВ- H_2 , ТЭМ. Каталитические свойства образцов исследовали в проточном реакторе при атмосферном давлении, температуре 230°C, $WHSV=1 \text{ ч}^{-1}$ и мольном отношении водород:н-октан=5:1.

Было показано, что с увеличением доли мезопор активность катализаторов, а также выход продуктов изомеризации проходят через максимум, что является результатом увеличения доступности активных центров и изменения спектра кислотных центров в результате перекристаллизации. Исследование влияния способа введения Pt показало, что образцы, полученные методом ионного обмена, более активны и селективны в реакции гидроизомеризации октана по сравнению с образцами, полученными пропиткой по влагоемкости, на которых с большей селективностью протекают реакции крекинга. Было установлено, что оптимальной температурой окисления образцов является 500°C.

Работа выполнена при поддержке проекта INTAS № 03-51-5286, РФФИ и гранта им. Л.Эйлера Немецкой службы академических обменов.

ПОДВИЖНОСТЬ КИСЛОРОДА В МАССИВНЫХ И НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ LaCoO_3

Макшина Е.В.

МГУ им. М.В. Ломоносова, Химический факультет

Смешанные оксиды La-Co с перовскитоподобной структурой представляют научный и практический интерес как катализаторы окислительных реакций. Для окислительного катализа на перовскитах принципиальную важность имеет высокая подвижность структурных атомов кислорода, которая обуславливает, с одной стороны, их непосредственное участие в элементарном акте окисления, а с другой – возникновение поверхностных кислородных вакансий, являющихся центрами хемосорбции молекул O_2 . В связи с этим целью настоящей работы было изучение подвижности кислорода в смешанном оксиде La-Co, нанесенном на мезопористое молекулярное сито типа MCM-41.

Нанесенный оксид La-Co получали методом пропитки носителя раствором цитратных и глициновых металлокомплексов как прекурсоров с последующим их термическим разложением при 600°C в токе воздуха. Физико-химические свойства синтезированных образцов изучали методами низкотемпературной адсорбции азота, РФА, ДТА-ТГ, ЭПР и ТПВ. Подвижность кислорода в образцах характеризовали методом изотопного обмена $^{18}\text{O}_2$. Реакции окисления метанола и толуола были использованы как тестовые.

На всех исследуемых образцах было обнаружено протекание гетеромолекулярного изотопного обмена, гомомолекулярный изотопный обмен ни в одном случае не был зафиксирован. При сопоставлении активности исследуемых образцов в реакции изотопного обмена и каталитической активности в реакциях окисления обнаруживается четкая корреляция между подвижностью структурного кислорода в оксидах и их окислительной способностью как катализаторов окисления.

Работа выполнялась при поддержке РФФИ (грант № 05-03-32045) и фирмы ХАЛДОР ТОПСЕ А/О, а также в рамках программы Поддержки ведущих научных школ РФ (грант № РИ-112/001/056) и программы им. Л.Эйлера Немецкой службы академических обменов.

**РЕГУЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ЗАКОКСОВЫВАНИЯ
Pt-КАТАЛИЗАТОРОВ В ПРОЦЕССЕ ДЕГИДРИРОВАНИЯ
Н-ПАРАФИНОВ C₁₀-C₁₃**

Михайлова Е.Н., Филинцева Е.П., Сизов С.В.

Томский политехнический университет

Высшие линейные олефины являются сырьем для получения высших спиртов и алкилбензолсульфонатов — полупродуктов производства целого ряда важнейших химических веществ. Особо важными среди них являются поверхностно-активные вещества и синтетические моющие средства, обладающие высокой биологической разлагаемостью (свыше 90%). Метод получения высших н-олефинов C₁₀-C₁₃ каталитическим дегидрированием соответствующих парафиновых углеводородов применяется во многих странах. В промышленности процесс этот осуществлен на модифицированных алюмоплатиновых катализаторах под небольшим давлением водорода при температуре 450—500° С. Наряду с тем, что при данном способе олефины получаются со сравнительно низкими выходами (они ограничены термодинамическим равновесием), значительные осложнения возникают также и в результате падения активности катализатора вследствие коксогенных отложений.

В связи с этим изучение проблемы закоксовывания катализатора является важной задачей и создание научных основ регулирования этого процесса на основе метода математического моделирования необходимо для увеличения срока службы Pt-контакта при требуемом качестве производимой продукции.

В ходе работы установлено, что имеется несколько возможностей регулирования процесса коксообразования. Это может быть избирательное промотирование каталитических центров целевой реакции или отравления центров реакции уплотнения. Для этого, однако, необходимо знать природу активных центров как целевых, так и побочных реакций, что не всегда удается определить.

В свою очередь, с применением нестационарной кинетической модели процесса, показано, что, варьируя технологические параметры процесса, такие как температура, расход сырья, кратность циркуляции водородсодержащего газа с целью достижения оптимального режима, можно обеспечить максимальный выход продукта при минимальном коксообразовании на поверхности Pt-катализатора и продлить срок его службы.

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЙ ОБРАБОТКИ НА ФОРМИРОВАНИЕ НАНОЧАСТИЦ КОБАЛЬТА В СИСТЕМЕ Zr-Co-H

Мугтасимов А.В., Чернавский П.А.

МГУ им. М.В. Ломоносова, Химический факультет

Гидриды интерметаллических соединений (ИМС) привлекают к себе интерес как соединения, на основе которых могут быть разработаны каталитические системы гидрирования, в частности для синтеза Фишера-Тропша. Сами по себе гидриды ИМС не обладают каталитическими свойствами, однако, будучи подвергнутыми окислительно-восстановительной обработке (ОВО), приобретают таковые. Связано это с тем, что в ходе ОВО происходит сегрегация одного из металлов, входящих в интерметаллид, образовавшиеся наночастицы металлов и являются носителями каталитических свойств.

Особый интерес представляют гидриды состава $ZrCoH_x$. Во-первых, оттого, что на сегодняшний день Co- катализаторы синтеза Фишера-Тропша являются наиболее перспективными с точки зрения соотношения цена/эффективность и C_{5+} -селективности. Во-вторых, нестехиометричный оксид ZrO_2 является промотором для ряда каталитических систем на основе Co и различного рода носителей (Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2). В-третьих, при достаточно мягких условиях окислительно-восстановительной обработки зачастую удается сохранить гидридную подсистему, что обуславливает высокую концентрацию активного водорода на поверхности и отсутствие зауглероживания поверхности

Для приготовления катализаторов синтеза Фишера-Тропша с определенными размерами кристаллитов Co необходима информация как о кинетике окисления гидрида $ZrCoH_x$, так и о динамике выделения металлического Co и размерах образующихся наночастиц металлов. Для этого проводили исследование динамики процессов, протекающих в системе Zr-Co-H при окислительно-восстановительной обработке с помощью непрерывного измерения намагниченности *in situ*.

Показано, что окисление $[Zr+ZrCo_2]$ (образец $ZrCoH_x$ после десорбции водорода) сопровождается более существенным ростом намагниченности по сравнению с исходным гидридом $ZrCoH_{1.5}$, при этом образуются более крупные частицы $Co_{мет}$. Окисление $ZrCoH_{1.5}$ на воздухе приводит к более высоким значениям намагниченности по сравнению с окислением в 5% смеси O_2 и Ar, в тоже время окисление $[Zr+ZrCo_2]$ на воздухе не существенно отличается от окисления в 5% смеси O_2 и Ar.

БИМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ Pt-Ir КАТАЛИЗАТОРЫ ГИДРИРОВАНИЯ

Никитина М.А., Зосимова П.А.

МГУ им. М.В. Ломоносова, Химический факультет

Катализаторы на основе Pt широко используются в промышленных процессах. Их модифицирование путем добавления второго благородного металла или оксида существенно влияет на каталитические свойства. Так, биметаллические системы PtIr/Al₂O₃ обладают повышенной активностью и стабильностью в процессах гидрирования, по сравнению с монометаллическими катализаторами [1]. С другой стороны, использование кислотных оксидов таких как MoO₃ в качестве подложек повышает активность катализаторов гидрирования. В настоящей работе в качестве объекта исследования была выбрана биметаллическая система IrPt/MoO_x-Al₂O₃, объединяющая оба направления модифицирования. Ее свойства сопоставили с биметаллическим образцом IrPt/Al₂O₃ и монометаллическими образцами Ir/Al₂O₃ и Pt/Al₂O₃.

Для приготовления систем применяли метод последовательной пропитки Al₂O₃ солями молибдена и благородных металлов. Каталитические свойства образцов изучены в модельной реакции гидрирования толуола. Физико-химические свойства охарактеризованы методами РФА, ТПР H₂ и ИК-спектроскопии.

Обнаружено, что добавление оксида молибдена приводит к увеличению активности как систем на основе Pt, так и Ir. Вероятно, гидрирование толуола может протекать по двум основным направлениям, одно из которых представляет собой взаимодействие толуола с водородом на частицах платины; второе состоит в активации водорода на платине с последующим его переносом на оксид молибдена по механизму спиловера, где и происходит гидрирование адсорбированного толуола.

Установлено, что Pt является более активным компонентом в гидрировании толуола по сравнению с Ir, однако замена части атомов Pt на Ir в биметаллических системах не приводит к уменьшению их каталитической активности, что, по-видимому, связано с изменением свойств металлов за счет их взаимодействия друг с другом.

Работа выполнена при поддержке фирмы РФФИ, INTAS (№ 03-51-5286), и фонда им. К.И.Замараева.

1. A.-G.A. Ali, L.I. Ali, S.M. Aboul-Fotouh, A.K. Aboul-Gheit, Applied Catalysis A, 170 (1998) 285-296.

АКТИВНОСТЬ КАТАЛИЗАТОРОВ Ni-Mo/Al₂O₃ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ПРИРОДЫ СОЕДИНЕНИЙ МОЛИБДЕНА И УСЛОВИЙ ИХ НАНЕСЕНИЯ

Никульшин П.А., Еремина Ю.В.

Самарский государственный технический университет

В работе исследовалось влияние природы исходных соединений молибдена при приготовлении катализаторов гидроочистки на их активность в гидродесульфировании. В качестве предшественников оксида молибдена (VI) применялись гетерополисоединение структуры Андерсона - аммонийная соль никельмолибденовой гетерополикислоты ((NH₄)₄[Ni(OH)₆Mo₆O₁₈]) (в дальнейшем NiMo₆-ГПС) и традиционный для катализаторов гидроочистки парамolibдат аммония (ПМА).

NiMo₆-ГПС было синтезировано по известным методикам и анализировалось методом ИК-спектроскопии. Соединения молибдена вносились совместно с нитратом никеля (II) из водного раствора методом пропитки Al₂O₃ по влагоемкости. В работе рассматривалось 2 способа стабилизации совместного пропиточного раствора ПМА и Ni(NO₃)₂. Содержание MoO₃ для всех приготовленных катализаторов составляло примерно 15 % мас., NiO – 4 % мас. Полученные в оксидной форме катализаторы подвергали сульфидированию дитрет-бутилполисульфидом (содержание серы – 54 % мас.). Каталитическая активность синтезированных образцов определялась на импульсной микрокаталитической установке в реакции гидрогенолиза тиофена в температурном диапазоне 300-400⁰С, а также на лабораторной проточной установке в процессе гидроочистки реального сырья: смеси 50 % об. легкого газойля каталитического крекинга и 50 % об. прямогонной дизельной фракции. Условия испытаний на проточной установке: температуры 320, 340, 360, 380⁰С, давление 4,0 МПа, объемная скорость подачи сырья 2,0 час⁻¹, соотношение водород: сырье 600 нл/л, объем катализатора 10 см³.

В результате проделанной работы показано, что пропитку оксида алюминия совместными растворами активных компонентов ПМА и нитрата никеля необходимо проводить из кислой среды. Использование NiMo₆-ГПС в качестве исходного соединения молибдена в катализаторах гидроочистки значительно усиливает их активность в гидродесульфировании по сравнению с образцами, синтезированными с применением ПМА.

Работа поддержана грантом Правительства Самарской Области 2005 года.

АКТИВНЫЕ ЦЕНТРЫ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПРОПАНА НА Zn-СОДЕРЖАЩИХ ЦЕОЛИТАХ MFI

Ордомский В.В.

МГУ им. М.В. Ломоносова, Химический факультет

Zn-содержащие цеолиты являются одними из наиболее перспективных катализаторов процесса ароматизации лёгких углеводородов. Введение цинка в цеолит MFI резко увеличивает вклад реакций дегидрирования и ароматизации. При этом, известно, что такое модифицирование приводит к образованию целого ряда Zn-содержащих центров: ионов Zn^{2+} , гидроксо-ионов $ZnOH^+$, мостиковых ионов $^+Zn-O-Zn^+$ и оксидных центров ZnO , роль которых в превращении низкомолекулярных алканов до сих пор остается предметом дискуссий. В связи с этим дальнейшее усовершенствование Zn-содержащих катализаторов ароматизации связано с необходимостью выяснения эффективности различных центров в этом процессе.

В данной работе предпринята попытка получения катализаторов, содержащих однотипные центры, с целью определения их роли в процессе превращения пропана. Zn-содержащие цеолиты MFI получали методами ионного обмена, пропиткой по влагоемкости и твердофазного ионного обмена. В результате было получено 4 катализатора, содержащих ионы Zn^{2+} , $ZnOH^+$, $^+Zn-O-Zn^+$ и оксидные центры ZnO , соответственно. Идентификацию активных центров проводили методами EXAFS, ИК-спектроскопии адсорбированного CO и H_2 , а также термопрограммируемой десорбцией водорода.

Активность катализаторов в дегидрировании пропана сравнивали на импульсной установке в интервале температур 350-450°C. Показано, что наибольший вклад в активность катализаторов дают катионы Zn^{2+} и центры мелкодисперсного ZnO . На них происходит диссоциативная адсорбция пропана с образованием цинкпропильных и OH групп. Разрушение цинкпропильных групп сопровождается выделением пропилена и образованием гидрида цинка, образование которого зафиксировано в ИК-спектроскопии, и далее рекомбинацией протона и гидрида цинка с восстановлением активных центров.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, INTAS (проект 03-51-5286) и гранта им. Л.Эйлера Немецкой службы академических обменов. Автор также благодарит фонд им. К.И.Замараева за предоставленную стипендию.

ИССЛЕДОВАНИЯ КИНЕТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ Pt-КАТАЛИЗАТОРОВ МЕТОДОМ МАТЕМАТИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

Полубоярцев Д.С., Степанян Е.В.

Томский политехнический университет

Каталитический риформинг является важнейшим и наиболее масштабным процессом отечественной нефтепереработки. Интенсивные работы по изучению механизмов реакций, способов приготовления, восстановления и активации катализаторов риформинга привели к достижению предела активности, но значительно отличающиеся по стабильности и длительности эксплуатации. Значительно меньше внимания уделялось методам и интегральным критериям тестирования и сравнения каталитических контактов.

В настоящее время существует два направления исследования каталитических свойств контактов: инструментальное и кинетическое. Инструментальные методы в итоге позволяют определить структуру активного центра в условиях протекания реакции, форму активации реагирующих веществ и обосновать поверхностный механизм на данном контакте.

Кинетический метод позволяет обосновать формализованный механизм процесса и определить кинетические параметры протекающих реакций.

Сочетание результатов инструментальных и кинетических исследований в методе математического моделирования позволяет как оптимизировать состав разрабатываемого катализатора, так и обосновать для него кинетическую модель и определить его кинетические характеристики в целевых реакциях процесса.

В результате исследований получены значения констант скоростей основных реакций, протекающих на поверхности контакта. Анализ полученных кинетических данных показал, при общих фундаментальных закономерностях интенсивность работы различных типов катализаторов определяется величиной энергетического и энтропийного факторов, влияние которых необходимо рассматривать комплексно. При этом исследователи практически достигли теоретически возможного предела активности Pt-контактов за счет энергетической составляющей катализа и, как следствие, большинство отечественных и импортных катализаторов имеют близкую энергию активации.

Поэтому основная перспектива повышения производительности Pt-контактов обозначилась в направлении совершенствования технологии приготовления и активации активной поверхности контакта.

Zn, Ga-MFI ЦЕОЛИТЫ В АРОМАТИЗАЦИИ ПРОПАНА

Родина О.В.

МГУ им. М.В. Ломоносова, Химический факультет

Ароматизация легких углеводородов на Zn- и Ga-MFI цеолитах является в настоящее время важным и перспективным промышленным процессом для переработки C₃-C₄ газов в бензол, толуол и ксилолы (БТК-фракцию). На сегодняшний день актуальной задачей является увеличение селективности процесса по целевым ароматическим продуктам. Одно из решений данной проблемы заключается в одновременном введении в цеолит двух металлов-модификаторов.

В связи с этим в настоящей работе предпринята попытка улучшения показателей процесса ароматизации пропана за счет одновременного введения цинка и галлия в цеолиты типа MFI различными методами, такими как изоморфное замещение, пропитка по влагоемкости, механическое смешение компонентов. Исследование физико-химических свойств катализаторов проводили методом низкотемпературной адсорбции-десорбции азота, химического анализа, ТПД аммиака, ТПВ водородом, термогравиметрии и СЭМ. Каталитические свойства образцов исследовали в проточном реакторе при атмосферном давлении, температурах 480- 600⁰С и массовой скорости подачи сырья в интервале 0,5 - 2,2 ч⁻¹.

Интересной и перспективной оказалась идея введения в цеолит цинка и галлия в виде галлата цинка, что позволило усилить эффект взаимного влияния двух металлов. Результатом такого модифицирования явилось увеличение селективности по БТК-фракции до 43,5% и выхода ароматических продуктов до 30% по сравнению с исходной H-формой цеолита, обеспечивающей селективность и выход 26% и 17% соответственно. Следует также отметить, что чистый галлат цинка в данном процессе неактивен, а введение его в цеолит практически не оказывает влияния на активность последнего, однако дает заметный выигрыш в селективности по целевым продуктам. Еще одной особенностью данного катализатора является необходимость его активации при температурах около 550⁰С, в противном случае при проведении процесса ароматизации в области более низких температур (около 480⁰С) положительное влияние галлата не проявляется.

Работа выполнена при поддержке проекта INTAS № 03-51-5286 и РФФИ.

АКТИВНОСТЬ И СТЕПЕНЬ ДОСТУПНОСТИ ПОВЕРХНОСТИ ЦЕМЕНТСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ В РАЗЛОЖЕНИИ ОЗОНА

Ртищева Н.В., Ткаченко И.С.

МГУ им. М.В. Ломоносова, Химический факультет

Озон, как сильный и экологически чистый окислитель, широко применяется на практике. Однако он является токсичным веществом – ПДК озона в рабочей зоне составляет 0,1 мг/м³. В связи с этим, при использовании озона возникает проблема конверсии его остаточных количеств. В лаборатории КГЭ созданы и внедрены в производство катализаторы на основе высокоглиноземистых цементов - тальюмов и оксидов переходных металлов, которые зарекомендовали себя одними из лучших катализаторов разложения озона.

В данной работе изучена кинетика разложения озона на модифицированных рядом неорганических веществ цементсодержащих катализаторах с целью повышения их эффективности. Определена активность (γ) вышеуказанных систем в реакции разложения озона, где γ показывает долю активных столкновений молекул озона с поверхностью катализатора, приводящих к их распаду.

В реакции разложения озона около 20 образцов цементсодержащих катализаторов разного состава на основе оксидов переходных металлов, показали достаточно высокую активность; значения величины γ варьируется в диапазоне величин $(1,7-2,7) \cdot 10^{-4}$.

Показано, что процесс разложения озона на цементсодержащих катализаторах, имеющих диаметр пор 2 - 4 нм, может быть осложнен процессами переноса вещества, в том числе внутренней диффузией.

Степень доступности поверхности катализатора (f) оценивалась по формуле $f = 1/h$ и составила $\sim 4 \cdot 10^{-5}$, где h – фактор Тиле; $h = \frac{L}{2r} \sqrt{3\gamma}$, а L и r – длина и радиус пор зерна катализатора соответственно.

Таким образом, внутридиффузионное торможение настолько велико, что реакция практически не проникает в поры, а вытесняется на внешнюю поверхность катализатора, включая поверхность устьев пор. Влияние внутридиффузионного торможения может быть уменьшено за счет изменения структурных параметров зерна катализатора, например, за счет уменьшения размеров зерна и увеличения диаметра пор.

КИНЕТИКА ГИДРОКАРБАЛКОКСИЛИРОВАНИЯ ЦИКЛОГЕКСЕНА ПРИ КАТАЛИЗЕ ФОСФИНПАЛЛАДИЕВЫМ КОМПЛЕКСОМ

Севостьянова Н.Т., Зайцев М.Г., Власова Е.П., Несолена С.В.

Тульский государственный университет

Реакция гидрокарбалкоксилирования алкенов является перспективным методом синтеза сложных эфиров. Наиболее эффективной и мало изученной каталитической системой для этой реакции является палладий-фосфиновый комплекс, промотированный трифенилфосфинами и органическими сульфокислотами. Действуя совместно, эти соединения оказывают стабилизирующий эффект на катализатор. В то же время сульфокислоты, выступая в качестве гидридного источника в процессе формирования активных форм катализатора, действуют как фактор ускорения реакции. В данной работе представлены результаты исследования кинетики гидрокарбалкоксилирования циклогексена циклогексанолом при катализе системой $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2 - \text{PPh}_3 - p\text{-толуолсульфокислота}$ (ТСК). Реакцию проводили в автоклаве с мешалкой в диапазоне температур 368-388 К и давлений 1,1-6,1 МПа с анализом продуктов реакции методом ГЖХ.

В результате проведенных исследований выявлены экстремальные зависимости скорости реакции (r) от P_{CO} в диапазоне температур 368-388 К. Ранее были установлены экстремальные зависимости скорости реакции от концентраций PPh_3 и циклогексанола, первый порядок по циклогексену, дробный – по $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2$ и S-образная зависимость r от [ТСК]. Полученные данные интерпретированы в рамках гидридного механизма, в котором скорость-определяющей стадией является нуклеофильная атака ацилпалладиевого интермедиата циклогексанолом. На основе принципа квазиравновесных концентраций получено кинетическое уравнение реакции. На примере влияния CO на кинетику исследуемой реакции показано, что параметры кинетического уравнения дают возможность оценить вклад отдельных стадий каталитического цикла и реакций дезактивации катализатора в скорость брутто-реакции. На основе полученных значений параметров кинетического уравнения были рассчитаны эффективные энергии и энтальпии активации.

КАТАЛИЗАТОРЫ ЖИДКОФАЗНОГО ОКИСЛЕНИЯ БЕНЗОЛА В ФЕНОЛ НА ОСНОВЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ОКСИДОВ Co И Fe В МЕЗОПОРИСТЫХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ СИТАХ

Сиротин С.В.

МГУ им. М.В. Ломоносова, Химический факультет

Фенол – важнейший нефтехимический продукт – в промышленности получают многостадийным кумольным методом, не удовлетворяющим современным экологическим нормам. В настоящее время ведется поиск каталитического процесса прямого гидроксирования бензола в фенол. В частности, показано, что окисление бензола оксидом азота происходит на цеолитах типа ZSM-5, модифицированных железом. Однако микропоры этого катализатора создают диффузионные затруднения для удаления продукта, что ухудшает показатели процесса. В связи с этим в настоящей работе были получены и исследованы мезопористые молекулярные сита MCM-41, модифицированные оксидами железа и кобальта, как катализаторы жидкофазного окисления бензола пероксидом водорода.

Синтезированы четыре образца MCM-41 с содержанием металла от 2 до 5 мас.%, обозначенные как 2,0Fe-MCM-41, 2,0Co-MCM-41, 5,2Fe-MCM-41 и 4,7Co-MCM-41. Первые два были получены введением нитратов железа и кобальта в процессе синтеза молекулярного сита, два другие – пропиткой готового сита растворами ацетилацетонатов железа и кобальта, соответственно. Все образцы подвергали температурной обработке при 550°C в токе воздуха в течение 6 час.

Данные метода СЭМ указывают на сферическую морфологию полученных образцов MCM-41; сохранение структуры молекулярного сита после модифицирования подтверждено данными ИК-спектроскопии. Адсорбционные измерения свидетельствовали об отсутствии блокировки пор носителя образовавшимися оксидами, что хорошо согласуется с данными метода ТПВ-Н₂, указывающими на высокую дисперсность частиц оксидов металлов.

В реакции гидроксирования бензола в фенол водным раствором H₂O₂ образцы, модифицированные в процессе синтеза носителя, показали выход фенола не более 10%, тогда как образцы, полученные пропиткой, оказались существенно более активными; при этом Co-содержащий катализатор более чем на порядок активнее Fe-содержащего образца.

Настоящая работа выполнялась в рамках гранта РФФИ № 05-0332045 и Программы поддержки ведущих научных школ РФ № РИ-112/001/056

МИКРО-МЕЗОПОРИСТЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ В РЕАКЦИИ АЛКИЛИРОВАНИЯ БЕНЗОЛА ДОДЕЦЕНОМ-1

Тимошин С.Е., Монахова Ю.В.

МГУ им. М.В. Ломоносова, Химический факультет

Линейные алкилбензолы состава $C_{16}-C_{19}$ (ЛАБ) являются основными прекурсорами при производстве поверхностно-активных соединений для моющих средств. Для получения ЛАБ часто используют цеолиты и цеолитоподобные материалы, недостатком которых является небольшой размер пор, приводящий к ограничениям в массопереносе крупных органических молекул. Создание определённой мезопористой структуры может минимизировать или даже полностью снимать эти ограничения. Целью данной работы было изучение реакции алкилирования бензола додеценом-1 на микро-мезопористых катализаторах, сочетающих преимущества цеолитов и мезопористых молекулярных сит.

Приготовление микро-мезопористых материалов производилось двухстадийным синтезом, включающим частичное растворение цеолита типа MOR с соотношением $Si/Al = 40$ в водном растворе NaOH с последующей гидротермальной обработкой в присутствии бромиды цетилтриметиламмония. Полученные образцы были охарактеризованы методами РФА, ИКС, низкотемпературной адсорбции азота и ТПД NH_3 . Было найдено, что степень рекристаллизации морденита в мезопористый материал регулируется варьированием концентрации раствора NaOH.

Каталитические свойства образцов были изучены в реакции алкилирования бензола додеценом при мольном соотношении бензол / олефин = 8 в проточном реакторе при давлениях 1-30 атмосфер и массовых скоростях подачи 2,5-6000 г/г*ч, температурах 50-450°C. Для сравнения результатов аналогичные эксперименты были проведены на исходном мордените и чисто мезопористом образце. Целевая реакция моноалкилирования сопровождалась диалкилированием, крекингом получаемых алкилбензолов и изомеризацией исходного додецена-1. Уменьшение температуры и увеличение давления снижали крекинг, повышая выход целевых ЛАБ. Наилучшую активность и селективность по ЛАБ показали микро-мезопористые материалы по сравнению с исходным морденитом и мезопористым ситом MCM-41. Это является результатом увеличения доступности активных центров и облегчения транспорта объёмных молекул, которые обеспечиваются мезопорами.

Тимошин С.Е. благодарит компанию «Хальдор Топсе А/О» за предоставленную стипендию.

КАТАЛИТИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ ПОЛИЭТИЛЕНА В ЖИДКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ В ПРИСУТСТВИИ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ГЛИН

Фурда Л.В.

Белгородский государственный университет

В настоящее время все более актуальной становится проблема утилизации бытовых и промышленных полимерных отходов. Существуют различные направления их переработки. Значительный интерес представляет получение из отходов полиэтилена (вторичного сырья) жидких углеводородов ($C_5 - C_{11}$), которые являются ценным сырьем для органического и нефтехимического синтеза, в том числе для получения высококачественного моторного топлива.

Получение нефтеподобного набора углеводородов возможно в результате каталитического разложения полимеров. Задача настоящей работы состояла в поиске доступного и недорогого катализатора данного процесса деструкции. В качестве сырья для приготовления катализаторов выбраны глины монтмориллонитовой структуры месторождений Белгородской области.

Исходный образец глины без предварительной обработки не проявляет каталитической активности в процессе деструкции полиэтилена. Активация глин достигается кислотной обработкой, причем сильные кислоты предпочтительнее слабых, а среди сильных наибольшее положительное воздействие оказывает серная кислота. Анализ текстуры катализаторов показал, что кислотная обработка приводит к увеличению мезо- и микропор, за счет этого увеличивается удельная поверхность и объем пор. Вероятно, это является одной из причин роста активности катализаторов. Вторая возможная причина – переход алюмосиликатов в кислотную форму.

Варьирование условий кислотной обработки глины (температуры, концентрации кислоты, длительности обработки) влияет на выход продуктов деструкции полиэтилена и позволяет регулировать фракционный состав получаемых нефтеподобных продуктов деструкции полиэтилена.

Таким образом, путем несложного модифицирования монтмориллонит-содержащей глины получен эффективный катализатор процесса разложения вторичного полиэтилена [1].

1. Патент РФ № 2262520 «Способ переработки органических полимерных отходов»/ Лебедева О.Е., Фурда Л.В., Белецкая В.А. Опубл. 20 октября 2005 г., бюллетень № 29.

КАТАЛИТИЧЕСКИЙ КРЕКИНГ НЕФТЯНОГО СЫРЬЯ НА НЕТРАДИЦИОННЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

Хинеев Д.А.

Институт нефтехимического синтеза РАН им. А.В. Топчиева

Важнейшей задачей нефтеперерабатывающей промышленности нашей страны является углубление переработки нефти, ускоренное развитие производства автомобильных, дизельных и других видов топлив, сырья для нефтехимии и микробиологии на основе использования новых эффективных катализаторов и адсорбентов, современного высокопроизводительного оборудования, внедрения принципа комбинирования процессов каталитического крекинга и гидрокрекинга в составе единой установки повышенной мощности.

Включение в схему установки каталитического крекинга секции легкого гидрокрекинга позволяет изменять соотношение дизельное топливо : бензин в составе получаемых продуктов в зависимости от сезонных потребностей, т.е. придает работе комбинированной установки дополнительную гибкость.

Исходным материалом для приготовления катализаторов был цеолит NaY с мольным отношением $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 = 3,8-5,2$ и глубокозамещенный цеолит Y в редкоземельной форме с соотношением $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 = 5,8-7,1$. В качестве деалюминирующего агента использовали раствор трилона Б. Далее проводили последовательный ионный обмен натрия на кальций, редкоземельные элементы, аммоний. Результаты проведенных испытаний (табл. 1) показали, что выход и состав продуктов крекинга определяются не только глубиной превращения сырья и природы катализатора, но и дисперсностью цеолита.

Таблица 1. Зависимость выхода продуктов крекинга от состава катализатора.

Химический состав, % масс.			Выход продуктов крекинга, % масс.			
Na ₂ O	Ln ₂ O ₃	MgO	бензин	газ	кокс	превращение
0,2	4,8	-	53,5	15,3	1,6	71,0
0,1	2,8	0,16	42,3	11,5	1,2	61,9
0,1	3,8	0,2	48,5	12,7	1,1	65,7

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ РЕАКЦИИ ЛИГНИНА С ОЗОНОМ В ПРИСУТСТВИИ ИОНОВ $Mn(II)$

Худошин А.Г., Митрофонова А.Н., Лунин В.В.

МГУ им. М.В. Ломоносова, Химический факультет

Озон находит широкое применение в процессах переработки растительного сырья, одним из основных компонентов которого является лигнин - полифункциональный фенольный полимер. Поэтому изучение взаимодействия озона с лигнином представляет интерес с точки зрения развития новых технологий конверсии лигноцеллюлозных материалов, получения полезных продуктов, а также для решения экологических проблем.

Наиболее перспективным представляется использование озонокаталитических методов. Совместное использование озона с катализаторами в органическом синтезе позволяет проводить селективное окисление большого круга органических соединений. А в процессах, требующих глубокой деструкции органических материалов, применение озонокаталитических методов дает возможность более эффективно с высокими скоростями проводить окисление до CO_2 низкомолекулярных карбоновых кислот (щавелевая, муравьиная, уксусная и т.д.), которые устойчивы к действию озона.

В работе изучена реакция озона с лигнином в водных растворах при $pH=1,0$. Показано, что реакции протекают в кинетической области. Рассчитаны эффективные константы скорости реакции и определен расход озона в расчете на структурную единицу лигнина. $k_{эфф}=13\pm 4$ (л/моль*с), $a=3,0\pm 0,3$ (моль O_3 на моль фенилпропановых единиц).

С использованием методов ИК- и УФ-спектроскопии показано, что на начальном этапе озонирования лигнина происходит деструкция ароматического кольца, приводящая к образованию сопряженных структур с двойными связями, которые при последующем озонировании разрушаются с образованием алифатических кислот, эфиров и альдегидов.

Исследовано озонирование лигнина в присутствии ионов $Mn(II)$. Оценены константы скорости реакции марганца с озоном и коэффициент массопереноса озона из газовой фазы в жидкую. $k_s=6,8\pm 1,4*10^{-2}$ (с-1), $k_{эфф}=80\pm 15$ (л/моль*с). Найдено, что на начальных этапах озонирования лигнина марганец не влияет на скорость его превращения. Каталитическое действие марганца проявляется на более глубоких стадиях озонирования, о чем свидетельствует увеличение скорости реакции и расхода озона.

Предложен механизм озонирования лигнина в присутствии $Mn(II)$. Предполагается, что определяющую роль в процессе его окисления играют ионы $Mn(III)$, которые быстро образуются при действии озона на $Mn(II)$. Далее трехвалентный марганец образует метастабильный комплекс с продуктами окисления лигнина, в качестве которых могут выступать алифатические кислоты, альдегиды и другие соединения. Этот комплекс распадается с образованием $Mn(II)$ и окисленной формы исходного субстрата. Процесс повторяется циклически до полного окисления субстрата. Далее марганец окисляется до MnO_4^- .

МОРДЕНИТЫ С КОМБИНИРОВАННОЙ МИКРО-МЕЗОПОРИСТОЙ СТРУКТУРОЙ: СИНТЕЗ, ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Шамжи М.В.

МГУ им. М.В. Ломоносова, Химический факультет

Микропористые молекулярные сита, такие как цеолиты и цеолитоподобные материалы являются высокоэффективными катализаторами большинства нефтехимических процессов. Однако использование традиционных цеолитов (типа FAU, MOR, MFI) в качестве катализаторов превращений крупных молекул ограничено размером их пор (4-12 Å). В настоящее время ведется интенсивный поиск новых методов модифицирования цеолитов, расширяющих область их практического применения. Особое место среди них занимают методы, направленные на создание в структуре цеолита мезопор.

В данной работе в качестве способа получения цеолитного материала с комбинированной микро-мезопористой структурой использован метод двухстадийной рекристаллизации. Этот подход основан на частичном растворении цеолита в щелочном растворе с последующим объединением образующихся фрагментов в мезопористую фазу в присутствии мицелл ПАВ.

Цель настоящей работы заключалась в исследовании влияния морфологии и размеров кристаллов исходного морденита на физико-химические и каталитические свойства образующихся в результате рекристаллизации материалов. Для синтеза микро-мезопористых материалов использовался морденит с кристаллами в виде призм, звезд, игл и сфер.

Физико-химические свойства полученных образцов были охарактеризованы с использованием методов низкотемпературной адсорбции-десорбции азота, ТПД аммиака, СЭМ, ИК-спектроскопии. Показано, что условия рекристаллизации мало влияют на химический состав микро-мезопористых материалов, тогда как характеристики пористой структуры полученных образцов в значительной степени зависят от концентрации щелочи, использовавшейся на первой стадии процесса.

Каталитические свойства материалов с комбинированной микро-мезопористой структурой изучены в реакции диспропорционирования кумола.

Работа выполнена при финансовой поддержке фонда РФФИ (грант 05-03-32760) и INTAS (№ 03-51-5286).

**ПРИ ПОДДЕРЖКЕ КОМИССИИ ПО РАБОТЕ С
МОЛОДЕЖЬЮ НАУЧНОГО МЕЖВЕДОМСТВЕННОГО
СОВЕТА ПО РАДИОХИМИИ**

Отделение «Радиохимия»

Состав жюри:

Федосеев В.М.	профессор, д.х.н. - председатель
Бадун Г.А.	доцент, к.х.н. - зам. председателя
Сабодина М.Н.	аспирант - секретарь
Абрамов А.А.	профессор, д.х.н.
Бекман И.Н.	профессор, д.х.н.
Власов В.К.	доцент, к.х.н.
Перфильев Ю.Д.	профессор, д.х.н.
Пресняков И.А.	ст.н.с., к.х.н.
Тананаев И.Г.	ст.н.с., д.х.н. (ГЕОХИ РАН)

СОРБЦИЯ ^{237}Np (V) НА БЕНТОНИТЕ

Артемьева К.А., Сабодина М.Н.

МГУ им. М.В. Ломоносова, Химический факультет

В результате деятельности предприятий атомной промышленности накоплены значительные количества высокорadioактивных отходов, что требует разработки эффективных и экологически безопасных методов обращения с ними. В качестве инженерных геохимических барьеров в местах длительного или постоянного хранения радиоактивных отходов используются [1] бентонитовые глины. Целью данной работы явилось изучение поведения ^{237}Np (V) в поровых водах бентонита на молекулярном уровне, т. е. определение физико-химических форм нептуния на поверхности и в растворе; а так же изучение механизма сорбции и типов образующихся на поверхности комплексов.

Исходный препарат глины охарактеризован методами сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии, динамического светорассеяния, по адсорбции азота при 77 К и использованию уравнения БЭТ определено значение удельной свободной поверхности и пористости препарата. Поровые воды бентонита обладают слабовосстановительными свойствами ($E_h = -200 \text{ mV}$), благодаря чему возможно восстановление актинидов в данной системе до низших степеней окисления.

Сорбционный эксперимент проводили при двух концентрациях ^{237}Np ($1 \times 10^{-6} \text{ M}$, $1 \times 10^{-10} \text{ M}$) в диапазоне значений pH 2-11. Доля сорбированного нептуния увеличивается с ростом pH, таким образом, механизмом взаимодействия нептуния с бентонитом является комплексообразование с поверхностными гидроксильными группами.

С помощью методов жидкостной экстракции было показано, что в растворе присутствуют четырехвалентная и пятивалентная формы нептуния. Кроме того, доля четырехвалентного нептуния уменьшается с ростом pH и со временем, т.к. происходит медленное окисление кислородом воздуха.

Для определения валентных форм в твердой фазе нептуний извлекался 0,5 М раствором HClO_4 с поверхности бентонита. Было установлено, что нептуний находится на поверхности в четырехвалентном состоянии.

1. Berner U. Project opalinus clay: radionuclide concentration limits in the near-field of repository for spent fuel and vitrified high-level waste. 2002 PSI Bericht N 02-22.

РАЗРАБОТКА ЭКСПРЕСС-МЕТОДА ОПРЕДЕЛЕНИЯ ^{90}Y В ВОДЕ ПУТЕМ КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ ЕГО НА МИКРОКРИСТАЛЛАХ LaF_3

Буткалюк П.С.

МГУ им. М.В. Ломоносова, Химический факультет

Определение природных и искусственных радионуклидов в объектах окружающей среды сопряжено с рядом трудностей. В частности, это связано с наличием больших количеств стабильных изотопов тех же самых элементов или элементов близких по своим химическим свойствам. Например, для определения содержания ^{90}Sr в морской воде необходимо сначала отделить почти все элементы II группы (Ca, Sr, Ba), и из этой смеси выделять Sr, средняя концентрация которого в морской воде 9 мг/л (для сравнения: концентрация стабильного иттрия $\sim 10^{-7}$ г/л).

В данной работе была разработана методика определения содержания радионуклида ^{90}Sr в воде через измерение активности его дочернего продукта распада ^{90}Y , находящегося с ним в равновесии.

Иттрий концентрировали путем сорбции на поверхности микрокристаллов LaF_3 , образованных на различных носителях, и последующим вымыванием смесью HNO_3 и H_3BO_3 . В качестве носителей были использованы мелкодисперсные полимерные порошки и силикагель в колонках объемом 0,5; 1,0 и 50 мл. Микрокристаллы создавались путем многократных поочередных пропиток носителя растворами LaCl_3 и NH_4F с последующим высушиванием. Измерения активности ^{90}Y проводились на жидкостно-сцинтилляционной установке Tri-Carb 2700 TR (Packard, USA) по черенковскому излучению.

Эффективность и селективность полученных сорбентов оценивалась по кривым распада-накопления ^{90}Y ($T_{1/2} = 64,24$ ч). Наилучшие результаты были достигнуты при использовании в качестве носителя силикагель: эффективность сорбции ^{90}Y : 98 ± 1 %, селективность $^{90}\text{Y} / ^{90}\text{Sr}$ составляла $25 \div 32$. После удаления адсорбированного иттрия и промывания водой колонка может быть использована повторно.

СОРБЦИЯ ^{238}U НА ОБРАЗЦАХ ГОРНЫХ ПОРОД

Калинов А.С., Сабодина М.Н.

МГУ им. М.В. Ломоносова, Химический факультет

В настоящее время захоронение РАО осуществляется главным образом в глубокие геологические формации. В России принята концепция захоронения РАО в герметичные полости гранитных формаций в зонах низкой сейсмической активности. При создании подземных хранилищ в шахтах природные защитные барьеры должны сочетаться с искусственными, уменьшающими возможность миграции радионуклидов в биосферу. Гранитные массивы рассматриваются как один из наиболее подходящих вариантов естественного природного барьера. Целью данной работы явилось установление закономерностей сорбции ^{238}U различными горными породами - гнейсом, метадиабазом и амфиболитом с предполагаемого места захоронения РАО.

Сорбционные эксперименты проводили со шлифованными образцами горных пород: амфиболит, гнейс и метадиабаз при постоянном значении рН (7.0 ± 0.5). Предварительно для каждого из минералов устанавливали время достижения сорбционного равновесия в системе. Для локализации урана на поверхности впервые использовали сочетание методов α -трекового анализа со сканирующей электронной микроскопией (с энерго-дисперсионной спектрометрией). Для расчета форм урана в растворе использовали компьютерное моделирование (программа HYDRA). Так, согласно данным компьютерного моделирования, основными формами урана в растворе является: UO_2 (при рН < 5), карбонатные комплексы U(VI) (при значениях рН > 6) и UO_2CO_3 (в нейтральной области).

Сопоставляя результаты α -трекового анализа и СЭМ, можно заключить, что адсорбция урана на поверхности горных пород происходит неравномерно и зависит от природы минералов, входящих в состав породы. Уран преимущественно сорбировался на минералах, содержащих железо и редкие земли (например, фосфаты редких земель и тория – монацит). Также большое значение имеет сорбция на всякого рода дефектах (микротрещины, границы зерен и др.) и физическая адсорбция на поверхности.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕДЕНИЯ ПОД ДЕЙСТВИЕМ РАЗРУШАЮЩИХ ФАКТОРОВ ПРИРОДНОЙ СРЕДЫ ЛАНТАНОИДСОДЕРЖАЩИХ ОРТОФОСФАТЫ СО СТРУКТУРОЙ МИНЕРАЛА ВИТЛОКИТА

Логинова Е.Е. , Орлова М.П.

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского

Триортофосфат кальция $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ и твердые растворы на его основе изучают давно и в самых разнообразных аспектах. Его низкотемпературная модификация β - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ и природный минерал витлокит изоструктурны. Структура витлокита позволяет аккумулировать в составе соединений с тетраэдрическими оксоанионами различные катионы за счет изо- и гетеровалентного изоморфизма. Это является чрезвычайно интересным кристаллохимическим феноменом, благодаря которому становится возможным проявление и регулируемое изменение целого ряда полезных свойств кристаллических материалов, в т.ч. монокристаллов, порошков, пленок, керамик.

Группу фосфатных минералов структурного типа витлокита характеризует многообразие мест их распространения. В земных условиях это биогенные минералы, в т.ч. патогенного характера, это также минералы пещер, имеющие вторичное биогенное происхождение. Во внеземных условиях это минералы метеоритов, лунных и марсианских горных пород и, по-видимому, других космических твердых тел. Эти факты демонстрируют способность витлокитоподобных фосфатов противостоять действию физических полей (термических, радиационных) и химических систем.

Объектами исследования являлись сложные фосфаты кальция, магния, лантаноидов вида $\text{Ca}_{10,5-x}\text{Mg}_x(\text{PO}_4)_7$ $0 \leq x \leq 1.5$; $\text{Ca}_9\text{Ln}(\text{PO}_4)_7$; $\text{Ca}_8\text{MgLn}(\text{PO}_4)_7$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Ho}$).

Образцы были исследованы с помощью РФА и ИК спектроскопии. Результаты ИК анализа подтвердили принадлежность лантаноид-кальций соединений к ортофосфатам. Данные РФА показывают наличие фосфатов со структурой витлокита. Образцы были индцированы с помощью аналога β - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. Фосфаты состава $\text{Ca}_9\text{La}(\text{PO}_4)_3$, $\text{Ca}_9\text{Gd}(\text{PO}_4)_3$ и $\text{Ca}_9\text{Eu}(\text{PO}_4)_3$ исследовали методом высокотемпературной рентгенографии в интервале температур от 25 до 600-730°C. Расчет коэффициентов теплового линейного расширения (α_a и α_c) выполняли по новой методике.

Также было изучено поведение образцов в гидротермальных условиях в динамическом режиме в аппарате Сокслетта.

Были установлены скорости выщелачивания кальция и магния из образцов, а также оценено изменение химического и фазового состава после испытаний.

СОРБЦИЯ Np(IV) И Np(V) НА ДИОКСИДЕ ТОРИЯ

¹Максимов И.Б., ²Батук О.Н.

¹МГУ им. М.В. Ломоносова, Химический факультет,

²МГУ им. М.В. Ломоносова, Факультет Наук о Материалах

Один из предлагаемых подходов к проблеме утилизации обедненного урана – использование в форме диоксида в качестве геохимического барьера в местах захоронения радиоактивных отходов. Подобный подход позволит безопасно утилизировать накопленные запасы обедненного урана и обеспечить безопасное долговременное хранение радиоактивных отходов. Для исследования перспективы использования материала в качестве геохимического барьера необходимо оценить его сорбционные свойства по отношению к техногенным радионуклидам, установить возможность протекания различных окислительно-восстановительных реакций при контакте с природными водами, оценить его химическую, радиационную и термостойкость. Однако исследование сорбционных свойств диоксида обедненного урана осложнено процессами окисления и образования изоструктурных UO_2 оксидов состава UO_{2+x} , где $0 < x \leq 0,25$. Т.о. поверхностный слой диоксида урана представляет собой U_4O_9 , смесь U(IV) и U(VI), что осложняет расчет констант комплексообразования на поверхности. Целью данной работы являлся синтез ThO_2 , моделирующего UO_2 , и исследование сорбции Np(IV) и Np(V) на нем.

Диоксид тория синтезировали осаждением оксалата тория из раствора нитрата, с последующим отжигом. Фазовый состав и чистоту полученного препарата подтверждали методом рентгенофазового анализа. Кислотно-основные свойства поверхности и рН точки нулевого заряда определяли методом потенциометрического титрования.

Сорбцию Np(IV) и Np(V) проводили в атмосфере азота для избежания образования карбонатных комплексов актинида в растворе. Эксперименты проводили при концентрации Np в растворе 1×10^{-10} М, используя смесь изотопов Np-237 и Np-239. Исследовали зависимость сорбции Np(IV) и Np(V) от рН на поверхности диоксида тория, рассчитали константы комплексообразования на поверхности.

Работа поддержана грантом МНТЦ 2694.

КИНЕТИКА ВОССТАНОВЛЕНИЯ Np(V) ПРЕПАРАТАМИ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ

Михайлина А.В., Щербина Н.С.

МГУ им. М.В. Ломоносова, Химический факультет

Интенсивное развитие ядерной индустрии в последние десятилетия привело к накоплению значительных количеств радиоактивных отходов. Одним из способов утилизации отработанного ядерного топлива (ОЯТ) является захоронение их в глубинных геологических формациях. Такой способ хранения требует создания искусственных геохимических барьеров вокруг территории хранилища для предупреждения распространения компонентов ОЯТ в окружающей среде. В качестве геохимических барьеров часто используют бентонитовые глины, оксиды и оксигидроксиды железа и марганца, горные породы и другие вещества.

Целью данной работы являлось изучение кинетики восстановления Np(V) производными гуминовых кислот (ГК), которые в дальнейшем могут быть использованы в качестве материала инженерного геохимического барьера.

Np(V) относительно плохо сорбируется компонентами почв и обладает высокой миграционной способностью. Восстановление Np(V) в Np(IV) приводит к его связыванию в более прочные комплексы, что в значительной степени уменьшает его подвижность в условиях окружающей среды. Данных по восстановлению Np(V) природными ГВ в литературе относительно мало, и они во многом противоречивы. Основная масса данных указывает на то, что восстановление Np(V) природными ГК практически невозможно.

Для выяснения справедливости этой гипотезы были синтезированы производные гуминовых кислот с различным содержанием гидрохиноновых фрагментов. Восстановление Np(V) этими препаратами изучали в анаэробных условиях методом жидкостной экстракции.

Было установлено, что гуминовые производные восстанавливают Np(V), в отличие от природной ГК, причем с увеличением доли введенного гидрохинона в препарате скорость восстановления Np(V) увеличивается. Восстановление подчиняется кинетике реакций первого порядка (по Np(V)). Для реакции с препаратом, содержащим 250 мг гидрохинона на 1 г ГК получена константа скорости восстановления, равная $1,7 \cdot 10^{-6} \text{с}^{-1}$.

Работа выполнена при поддержке проекта US DOE (RUC2-20006 MO-04).

ПРОНИЦАЕМОСТЬ АДСОРБЦИОННЫХ СЛОЕВ ДОДЕЦИЛСУЛЬФАТА НАТРИЯ АТОМАРНЫМ ТРИТИЕМ

Михалина Е.В.

МГУ им. М.В. Ломоносова, Факультет Наук о Материалах

Способность атомов трития, полученных при диссоциации молекул на вольфрамовой проволоке, проникать в мишени сложного химического состава можно использовать для исследования структурной организации молекул на границе раздела газ - твердое тело. Важным объектом в таких исследованиях являются адсорбционные слои поверхностно-активных веществ (ПАВ). В данной работе исследована способность атомов трития проникать через адсорбционные слои додецилсульфата натрия (SDS). В качестве монитора потока атомов использовали аланин, который не обладает поверхностной активностью и не концентрируется на границе раздела фаз.

Водный раствор аланина (8.9 г/л) в смеси с SDS (от 0 до 2.2 г/л) наносили на стенки реакционного сосуда, выдерживали при комнатной температуре 20 мин и затем замораживали с помощью жидкого азота. Полученную мишень вакуумировали и бомбардировали потоком атомов трития (температура атомизатора 1900 К) по стандартной процедуре. Обработанную мишень смывали со стенок реакционного сосуда раствором ^{14}C -аланина. После удаления лабильной метки лиофилизацией раствора разделяли SDS и аланин с помощью тонкослойной хроматографии и проводили хроматографический анализ аланина на ионообменной колонке с катионитом Dowex 50x2. Радиоактивность собранных фракций измеряли с помощью жидкостной сцинтилляционной спектрометрии по программе одновременного счета трития и углерода-14. По радиоактивности углерода-14 определяли количество аланина в анализе. Отношение радиоактивности трития, связанного с аланином, к радиоактивности трития во всей мишени (A_{Ala}/A_0) соответствовало вероятности реакции атомов трития с аланином. Было найдено, что с увеличением концентрации SDS (C_{SDS}) в растворе происходило уменьшение этого отношения. Наблюдалось уменьшение A_{Ala}/A_0 в 3 раза при увеличении C_{SDS} от 0 до 0.22 г/л, а при дальнейшем увеличении C_{SDS} это отношение менялось гораздо медленнее. При $C_{\text{SDS}} = 2,2$ г/л (близко к ККМ SDS) A_{Ala}/A_0 отличалось от аналогичной величины, полученной в отсутствии ПАВ, в 8 раз. Обсуждается связь полученной зависимости со структурой адсорбционных слоев SDS.

ИССЛЕДОВАНИЕ СОРБЦИИ Np(IV), Np(V) И Th(IV) НА ДИОКСИДЕ УРАНА

¹Петров В.Г., ²Батук О.Н.

¹МГУ им. М.В. Ломоносова, Химический факультет,

²МГУ им. М.В. Ломоносова, Факультет Наук о Материалах

Потребность предприятий ядерного топливного цикла в обогащенном уране (содержание U-235 выше 0,7%) приводит к накоплению запасов обедненного урана (ОУ). Создание хранилищ для захоронения ОУ является экономически неоправданным, поэтому в настоящее время ведется поиск других подходов к его утилизации. Использование ОУ в форме диоксида в качестве геохимического барьера в местах захоронения высокоактивных радиоактивных (ВАО) отходов может оказаться выгодным, т.к. данный подход позволит, с одной стороны, обеспечить безопасное и долговременное хранение ВАО, и, с другой стороны, утилизировать накопившиеся запасы ОУ. Целью данной работы является исследование сорбции Np(IV) и Np(V) на промышленно полученном препарате диоксида ОУ.

Для исследуемого препарата диоксида ОУ проанализировали удельную поверхность, пористость и средний размер частиц, а так же соотношения U/O в объеме и на поверхности образца. Сорбционные эксперименты с нептунием проводили при концентрации 1×10^{-10} М. Зависимость сорбции от pH для Np(IV) и Np(V) на диоксиде ОУ в равновесном состоянии были близки: высокая сорбция (близка к 100%) в кислой области и в щелочной, и наличие минимума в диапазоне pH 4,5-6,5. Объяснить необычный вид зависимости сорбции от pH можно следующим образом: при значениях pH ниже 4 растворимость диоксида урана увеличивается, прежде всего, за счет U(VI), и состав диоксида урана на поверхности становится близким к стехиометрическому, при этом происходит восстановление Np(V) при контакте с UO₂, что приводит к высокой сорбции в кислой области. Данное предположение подтверждено и результатами сорбции Th(IV) на исследуемом препарате (сорбция близка к 100% при значениях pH выше 2). При значениях pH выше 4 содержание U(VI) в поверхностном слое выше и более выгодно существование Np(V), за счет этого и происходит уменьшение процента сорбции, а затем снова увеличение, которое соответствует сорбции Np(V) на диоксиде ОУ.

Работа поддержана грантом МНТЦ 2694.

СОРБЦИЯ Pu(V) И Pu(IV) НА РАЗЛИЧНЫХ СИНТЕЗИРОВАННЫХ ОБРАЗЦАХ ГЕМАТИТА

Романчук А.Ю., Хасанова А.Б., Калмыков С.Н.

МГУ им. М.В. Ломоносова, Факультет Наук о Материалах

Актуальной проблемой современной ядерной энергетики является разработка долгосрочных безопасных хранилищ радиоактивных отходов (РАО), способных в случае утечки радионуклидов предотвратить их распространение. (Гидр)оксиды железа, в частности гематит, являются одними из основных минералов, присутствие которых возможно в условиях хранилищ РАО. Изучение сорбции Pu, изотопы которого являются одними из наиболее опасных компонентов РАО, является важным как для оценки безопасности хранилищ, так и для определения факторов, влияющих на миграционное поведение в окружающей среде.

Целью данной работы являлся синтез образцов гематита (α -Fe₂O₃) различными методами и изучение сорбции на них Pu(V) и Pu(IV) из раствора NaClO₄ в зависимости от времени и pH раствора.

Образцы гематита были охарактеризованы методами сканирующей электронной микроскопии и потенциометрического титрования. Методом рентгенофазового анализа было подтверждено отсутствие примесных фаз. С помощью уравнения БЭТ по адсорбции азота при – 195⁰С была определена удельная поверхность полученных препаратов.

Все сорбционные эксперименты проводили в пластиковых флаконах в закрытом боксе в атмосфере азота, все рабочие растворы барботировались азотом. В сорбционных экспериментах устанавливали концентрацию плутония $\sim 10^{-8} \div 10^{-10}$ М.

Установлено, что в случае сорбции Pu(IV) равновесие в системе устанавливается быстрее, чем в случае сорбции Pu(V), где равновесие достигается более чем за 600 часов. При изучении зависимости сорбции плутония от pH было определено, что в случае сорбции Pu(IV) сорбционная кривая сдвинута в более кислую область значений pH по сравнению с сорбционной pH-зависимостью Pu(V).

Методом жидкостной экстракции было исследовано валентное состояние плутония в процессе сорбции и установлено, что в случае сорбции Pu(V) не происходит существенного изменения исходной валентности актинида в растворе, в то время как на поверхности гематита наблюдалось восстановление $\sim 80\%$ исходной пентавалентной формы до Pu(IV).

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ (№ 05-03-33028) и US DOE (RUC2-20008-MO04).

СОРБЦИЯ ^{237}Np , ^{238}U , ^{238}Pu , ^{137}Cs , ^{60}Co НА ГЛИНИСТЫХ ПОРОДАХ - РОЛЬ ПОВЕРХНОСТНЫХ ПЛЕНОК

Сабодина М.Н.

Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН

В настоящее время захоронение РАО осуществляется главным образом в приповерхностные глубинные геологические формации, что требует создания природных защитных барьеров в сочетании с искусственными. Наибольшее распространение получили хемосорбционные барьеры, позволяющие необратимо связывать радионуклиды, поступающие из ближней зоны хранилища. В природе весьма эффективно проявляют себя сорбционные барьеры из глинистых минералов, включая монтмориллонит. Цель данной работы – для различных глин, отобранных в Томской области, определить состав (минеральный, элементный, морфологический и пр.) присутствующих коллоидных частиц, установить закономерности сорбции радионуклидов различными гранулометрическими фракциями препаратов и оценить роль коллоидных частиц в миграции радионуклидов.

Предварительно представленные препараты глины последовательно делились на фракции с различным размером частиц, используя как сита, так и метод отмучивания. Исходя из данных микроскопического анализа, результатов БЭТ анализа различных фракций и определения содержания аморфных соединений железа (по методике Тамма), а так же сорбционных экспериментов с радионуклидами, наибольшей удельной поверхностью и сорбционной активностью обладают фракции 0,25-0,5 мм и < 0,01 мм. Несмотря на общее, относительно невысокое содержание Fe во фракции 0,25-0,5 мм, основной формой его являются пленки на поверхности частиц SiO_2 и глины, что доказано результатами СЭМ-ЭДС анализа.

Для исследования роли коллоидных частиц глин в миграции радионуклидов через пористую среду были проведены динамические (колоночные) эксперименты с растворами, содержащими суспензии коллоидных частиц глин Корниловского месторождения. Так в случае, если в системе присутствуют коллоидные частицы глин, то скорость миграции радионуклидов в их составе соответствует скорости миграции воды (определено по элюированию трития). В случае, когда радионуклиды присутствует в растворенной форме, их выход наблюдается только после элюирования 58-60 мл пластовой воды. Это указывает на доминирующую роль коллоидных частиц в миграции радионуклидов через пористую среду.

ИЗУЧЕНИЕ СОСТОЯНИЯ ИОНОВ ЖЕЛЕЗА В БОРОСИЛИКАТНЫХ СТЕКЛАХ С ПОМОЩЬЮ ЭФФЕКТА МЕССБАУЭРА

Сёмин В.А., Лащенова Т.Н., Перфильев Ю.Д.

МГУ им.М.В. Ломоносова, Химический факультет,

ГУП МосНПО «Радон»

Одним из вариантов решения проблемы иммобилизации радиоактивных отходов является включение их в стекло. Наиболее перспективным технологическим решением получения стекломатрицы является технология индукционного плавления в плавителе «Холодный тигель» ИПХТ.

Оптимизация технологичности процесса ИПХТ для получения стекла, соответствующего нормативным требованиям к его качеству, зависит от нескольких технологических параметров. Одним из них является валентность железа. Этот параметр важен для повышения безопасности процесса плавления ИПХТ, с одной стороны, и для уменьшения степени кристаллизации из расплава при охлаждении, с другой. В связи с этим главной целью данной работы является выявление соотношения двух- и трёхвалентного железа, а также его структурных позиций в стекле.

Для этого проведено изучение трёх образцов боросиликатных стекол, отобранных в процессе плавления, методом мессбауэровской спектроскопии. Сравнительный анализ полученных спектров показал, что каждый спектр наилучшим образом описывается суперпозицией секстета и дублета. Можно предположить, что в стеклах железо находится в двух фазовых состояниях: аморфном и кристаллическом, отвечающих на спектре соответственно дублету и секстету. Анализ параметров спектров также показал, что железо в кристаллической фазе находится в форме гематита ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (изомерный сдвиг 0,38(2) мм/с ($\alpha\text{-Fe}$); квадрупольное расщепление -0,19(4) мм/с; магнитное поле на ядре 482(1) кЭ). Сравнивая параметры дублета каждого спектра (изомерный сдвиг 0,27(1) мм/с ($\alpha\text{-Fe}$); квадрупольное расщепление 0,91(2) мм/с) с литературными данными, можно сделать вывод, что в каждом образце железо, находящееся в стеклообразном состоянии, имеет валентность (III) и находится в тетраэдрическом окружении. Таким образом, установлено, что все железо в боросиликатном стекле находится в трёхвалентном состоянии, как в аморфной части, так и в кристаллической составляющей.

СОРБЦИЯ Am(III) И Pu(IV) НА МЕЗОПОРИСТОМ ДИОКСИДЕ КРЕМНИЯ

Слесарев А.С., Батук О.Н.

МГУ им. М.В. Ломоносова, Факультет Наук о Материалах

Создание подземных хранилищ радиоактивных отходов требует оценки возможной миграции радионуклидов и предсказания возможности попадания их в среду обитания человека. На миграцию радионуклидов оказывают влияние многие факторы, в том числе наличие пор различного размера в структуре материалов. Целью данной работы является изучение сорбции америция (III) и плутония (IV), на двух препаратах диоксида кремния, различающихся распределением пор по размерам.

Препараты SiO₂ синтезировали по реакции Штобера (SiO₂-1) и по модифицированной реакции Штобера (SiO₂-2) с использованием в качестве темплата цетилтриметиламмонийбромид (ЦТАБ) и последующим отжигом в токе кислорода. Для синтезированных препаратов определили удельную поверхность, распределение пор по размерам и средний размер частиц (Таблица 1). Поверхность препаратов характеризовали методом потенциометрического титрования для определения рН точки нулевого заряда и констант протонирования и депротонирования.

Таблица 1. Основные характеристики синтезированных препаратов

	SiO ₂ -1	SiO ₂ -2
Удельная поверхность, м ² /г	22	976
Средний диаметр пор, Å	-	29
Средний размер частиц, мкм	3,5	3,8

Сорбционные эксперименты проводили в боксе в атмосфере азота, в качестве растворителя использовали деионизованную воду. Для установления времени, которое необходимо системе для перехода в равновесное состояние изучали зависимость сорбции от времени. При сорбции и Am(III), и Pu(IV) равновесие в системе устанавливается в течение 2 часов. Для определения механизма сорбции проводили исследование при разных значениях рН. Полученные результаты хорошо согласуются с результатами потенциометрического титрования.

Работа поддержана грантом РФФИ 05-03-33-028-а.

СОРБЦИЯ ^{241}Am НА РАЗЛИЧНЫХ ОКСИДАХ

Хрестенко Р.В.

МГУ им. М.В. Ломоносова, Химический факультет

Поведение радионуклидов в окружающей среде определяется сорбцией на вмещающих породах и различных минералах, а также миграцией коллоидных частиц. Большое число работ посвящено изучению сорбции, но в литературе нет единого мнения о том, какие минералы ответственны за сорбцию. Одни авторы считают, что сорбция преимущественно происходит на железосодержащих минералах [1], другие – марганецсодержащих [2], также есть мнение о том, что определяющую роль в миграции радионуклидов играют органические вещества природного происхождения [3].

Цель данной работы заключается в установлении общих закономерностей поведения радионуклидов на коллоидных частицах различного происхождения и разработка универсальной модели для описания равновесий на границе минерал/природная вода. В данной работе предпринята попытка установить зависимость констант равновесия сорбционных реакций ^{241}Am на поверхности различных оксидах. В качестве объектов исследования выбраны оксиды кубической модификации TiO_2 , MnO_2 , SnO_2 , ZrO_2 , ThO_2 и UO_2 . Синтезированные образцы охарактеризованы методами РФА, потенциометрического титрования, по адсорбции азота при 77 К и использовании уравнения БЭТ определены удельная поверхность и пористость препаратов. Адсорбатом был выбран $^{241}\text{Am}(\text{III})$, так как он редокс стабилен и является химическим аналогом других актинидов в данной степени окисления. Предварительно устанавливали время достижения сорбционного равновесия для каждой системы, для различных оксидов оно составило от 1 до 6 дней. Сорбционные эксперименты проводили при различных значениях pH(3-10) и постоянном значении ионной силы. С увеличением pH для всех образцов доля сорбированного радионуклида увеличивалась, что указывает на механизм комплексообразования америция с гидроксильными группами оксидов.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант 05-03-33028)

1. Waite T.D., Davis J.A., Payne T.E., Waychunas G.A. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1994, 58(24), 5465-5478.
2. Duff M.C., Hunter D.B., Triay I.R. *Environ. Sci. Tech.*, 1999, 33, 2163-2169.
3. Myasoedov B.F., Novikov A.P. *J. Raditional. Nucl. Chem.*, 1998, 229, 33-38.

**СОРБЦИЯ Np(V) И Pu(V) НА ДИОКСИДЕ КРЕМНИЯ:
ВЛИЯНИЕ ИММОБИЛИЗОВАННЫХ ГУМИНОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ**

Щербина Н.С.

Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского

Влияние органического вещества, а именно, гуминовых (ГК) и фульво-кислот (ФК) на миграцию радионуклидов в окружающей среде известно давно. Являясь комплексообразователями и участвуя в обратимых окислительно-восстановительных процессах, ГК способны связывать, а в некоторых случаях восстанавливать катионы металлов до низших степеней окисления и тем самым сокращать их подвижность. ГК также способны в значительной степени влиять на сорбцию радионуклидов на поверхности минеральных фаз, таких, как оксиды железа, марганца или кремния.

В данной работе рассмотрена возможность использования гуминовых веществ, иммобилизованных на поверхности диоксида кремния, в качестве сорбционного материала для поглощения достаточно подвижных форм Np(V) и Pu(V). Роль активной фазы в таком материале играют ГК леонардита (СНР), а также гуминовые производные с повышенной восстановительной емкостью, полученные по реакции формальдегидной сополимеризации (HQ100). Для иммобилизации ГК на поверхности диоксида, были получены их алкоксисилилированные производные, которые были привиты на поверхность диоксида кремния через 3-аминопропилтриметокси-силильные (APTS) мостик. Таким образом, были получены препараты СНР-APTS-SiO₂ и HQ100- APTS-SiO₂.

Для выяснения окислительно-восстановительных свойств модифицированных гуминовых производных по отношению к Np(V) и Pu(V) были проведены кинетические эксперименты по восстановлению эти радионуклидов препаратами СНР и HQ100 . Было установлено, что восстановление нептуния препаратом HQ100 протекает не более, чем на 15%, в то время как полное восстановление Pu(V) этим же препаратом в тех же условиях протекает менее, чем за 200 часов. Восстановление Np(V) исходным препаратом СНР практически не протекает.

Сорбционные эксперименты показали, что максимальная сорбция Np(V) на диоксиде кремния наблюдается для рН выше 7,5 и составляет 45%. Сорбция Np(V) на SiO₂ при рН 4,5 составляет 27 %, а при переходе к иммобилизованным образцам СНР-APTS-SiO₂ и HQ100- APTS-SiO₂ сорбция возрастает до 50 и 55% соответственно.

Работа выполнена при поддержке проекта US DOE (RUC2-20006 MO-04).

ОТДЕЛЕНИЕ "ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ"

Состав жюри:

Секция 1

- Бучаченко А.А.** ст. науч. сотр., д.ф.-м.н. – председатель жюри
Пупышев В.И. вед. науч. сотр., к.ф.-м.н. – зам. председателя жюри
Харлов А.Е. науч. сотр., к.х.н. – секретарь
Рощина Т.М. доцент, д.х.н.
Сафонов В.А. профессор, д.х.н.
Матвеев В.Н. профессор, д.х.н.
Цирлина Г.А. профессор, д.х.н.

Секция 2

- Воробьев А.Х.** профессор, д.х.н. – председатель жюри
Коробов М.В. профессор, д.х.н. – зам. председателя жюри
Харлов А.Е. науч. сотр., к.х.н. – секретарь
Кузьменко Н.Е. профессор, д.х.н.
Еремин В.В. доцент, д.ф.-м.н.
Дуров В.А. профессор, д.х.н.
Иванов В.Л. профессор, д.х.н.
Успенская И.А. доцент, к.х.н.
Касаикина О.И. профессор, д.х.н.

ИЗУЧЕНИЕ КООПЕРАТИВНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В ТРОЙНЫХ КОМПЛЕКСАХ МЕТОДОМ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ

Абайдуллина Д.И., Варфоломеев М.А.

Казанский государственный университет, Химический Институт

Кооперативные межмолекулярные взаимодействия (ММВ) играют огромную роль в различных процессах в конденсированной фазе, являются причиной стабильности многих биологических и супрамолекулярных соединений. ИК-спектроскопия является основным методом изучения строения и свойств таких систем. ММВ оказывают значительное влияние на сдвиги частот валентных колебаний в ИК-спектрах. Суммарный сдвиг Н-комплекса обусловлен наличием специфических, неспецифических, по-другому Ван-дер-Ваальсовых (ВВ), а также кооперативных взаимодействий. Для разделения данных вкладов в нашей работе был использован новый параметр ВВ взаимодействий ($S_{ВВ}$), предложенный авторами [1].

Экспериментально определены частоты колебания свободных и димерных ОН и NH групп различных спиртов и дифениламина, для них получены линейные корреляции с параметром $S_{ВВ}$ ($R > 0,98$, $S_0 < 7 \text{ см}^{-1}$). Аналогичные линейные корреляции получены для сдвигов частот Н-комплексов в инертных растворителях. В качестве протонодоноров были взяты алифатические и ароматические спирты и дифениламин; в качестве протоноакцепторов – ацетонитрил, ацетон, бензиламин, бутанон, диэтиловый эфир, ДМФА, ДМСО, этилацетат, пиридин, ТГФ, триэтиламин. На основе корреляций рассчитаны частоты комплексов в газовой фазе. Показано, что в протонодонорном растворителе – хлороформе образуются кооперативные комплексы состава Y-H...X-H...V или Y-H...X-H...V...H-Y. Тип системы зависит от положения и количества НЭП молекулы протоноакцептора. Рассчитаны коэффициенты кооперативности как отношение экспериментально полученных значений сдвигов частот Н-комплексов в хлороформе к определенным теоретически, с использованием построенных корреляций. Показано существование как положительной, так и отрицательной кооперативности. В качестве фактора, влияющего на величину коэффициентов кооперативности, определена основность спирта и протоноакцептора, в то же время показано отсутствие зависимости величины кооперативного эффекта от длины алкильного радикала и разветвленности спирта.

1. Solomonov BN, Varfolomeev MA, Novikov VB, Klimovitskii AE. *Spectrochim. Acta*. 2006; In press (SAA 5076). Doi: 10.1016/j.saa.2005.07.036.

СОЗДАНИЕ ГЕТЕРОКРИСТАЛЛОВ AgX МЕТОДОМ КОНВЕРТИРОВАНИЯ

Абишева А.Б., Просвиркина Е.В., Ларичев Т.А., Сечкарев Б.А.

Кемеровский государственный университет

Эпитаксиальные кристаллы являются чрезвычайно интересной системой как с точки зрения исследования механизма роста микрокристаллов (МК) в ходе массовой кристаллизации, так и с точки зрения исследования взаимодействия фотографически активных веществ (сенситизаторов, проявляющих веществ и т. д.) с поверхностью гетерофазного микрокристалла. Процесс конверсии позволяет проводить полную или частичную трансформацию галогенидного состава МК посредством замещения более растворимого галогенида менее растворимым.

Исследование закономерностей конверсии было проведено нами с использованием модельных кристаллов (ПМК AgBr и ПМК AgBr/AgBr_{0,96}I_{0,04}), что позволило осуществлять контроль за формированием и трансформацией эпитаксиальной фазы методом оптической микроскопии.

ПМК AgBr. Субстратные ПМК AgBr были получены методом физического созревания малоразмерной эмульсии (МРЭ). После этого методом контролируемой двухструйной кристаллизации на субстрат наращивали AgCl эпитаксы и конвертировали их раствором KBr (первичная конверсия). На заключительной стадии процесса проводили вторичную конверсию: в систему добавляли МРЭ AgBr или МРЭ AgBr_{0,96}I_{0,04}. Можно отметить, что в отличие от классического латерального роста ПМК добавление в систему малоразмерных МК приводит к дальнейшему укрупнению уже образовавшихся эпитаксов и не сопровождается образованием новой фазы.

ПМК AgBr/AgBr_{0,96}I_{0,04}. Эпитаксы AgCl формировали на субстратных гетерофазных ПМК AgBr с латеральной оболочкой AgBr_{0,96}I_{0,04}. AgCl эпитаксия наблюдалась преимущественно в центральной части ПМК, т. е. на AgBr-ядре. Затем проводили первичную и вторичную конверсию эпитаксиальной фазы, при этом, как и в случае AgBr ПМК, происходит укрупнение эпитаксов.

Многостадийность процесса позволяет формировать гетероструктуры с заданными свойствами, а именно: на первой стадии возможно варьировать кристаллизационную массу эпитакса AgCl, на второй – изменять галогенидный состав твердого раствора AgCl_{1-x}Br_x, третья стадия позволяет создать дополнительную гетерофазную систему за счет изменения состава используемой МРЭ.

ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СОРБЦИИ ВОДЫ В Са-МОРДЕНИТЕ И РАСПРЕДЕЛЕНИЕ КАТИОНОВ И МОЛЕКУЛ ВОДЫ

Абышов Н.А.

Современный образовательный комплекс им. Г. Алиева

Впервые прямым калориметрическим методом измерены и интерпретированы изотермы дифференциальных теплот сорбции паров воды Са- морденита [1], [2], [3].

На плавный ход изотермы Q_c воды на Са- мордените налагаются два отчетливо выраженных плеча. Участки изотерм Са- морденита с плавным снижением Q_c связаны с фиксацией молекул воды в окружении катионов, которые в дегидратированной метафазе находятся на позициях $CaIII'$, $CaIV$ и $CaVI$. При $n=18H_2O/э.я.$ сливаются на одной позиции $CaVII$. Низкая концентрация катионов на этих позициях, большое число промежуточных аквакомплексов с различными степенями гидратированности и несинхронный ход гидратации способствуют слиянию весьма узких энергетических ступеней в плавно снижающиеся кривые. Ступенчатые участки на изотерме Q_c Са-морденита связаны с локализацией молекул воды в малых каналах. Два плеча протяженностью по $2H_2O/э.я.$ приписаны локализации в окружении двух ионов CaI сначала первый, а затем второй молекулы воды, а узкая ступень протяженностью $4H_2O/э.я.$ -их локализацией на позициях III . Путем применения способа оптического разделения полос поглощения ИК-спектрально дифференцированы сорбционные комплексы воды в Са-мордените, образованные с CaI : вода в комплексе $CaI \cdot H_2O$ характеризуется полосами поглощения $1660 (\nu_2)$ и $3400 (\nu_1 + \nu_3) \text{ см}^{-1}$, а в $(CaI \cdot H_2O) \cdot H_2O$ - 1650 и 3600 см^{-1} .

1. Мирзаи Дж.И., Абышов Н.А., Осман-заде Ш.Д., Худавердиев Р.А. Энергетика процессов сорбции паров воды катионзамещенными формами природного морденита .В кн. «Синтез, модифицирование и адсорбционные свойства цеолитов и цеолитоподобных молекулярных сит» Санкт-Петербург, 1998,с.42-43.
2. Осман-заде Ш.Д., Абышов Н.А., Мирзаи Дж.И., Худавердиев Р.А. Дифференциальные теплоты сорбции паров воды катионзамещенными формами природного морденита. В кн. «XVI Менделеевский Съезд по общей и прикладной химии », Москва, 1998, с.22-23.
3. Осман-заде Ш.Д., Мирзаи Дж.И., Абышов Н.А., Ахмедов Э.И. Дифференциальные теплоты сорбции паров воды Са- морденитом. Журнал Физической Химии, Москва, 2000, Том 74, № 9, с.1670-1672

ПОВЕРХНОСТНЫЕ И ОБЪЕМНЫЕ СВОЙСТВА СМЕСЕЙ ПЛЮРОНИКА F68 С КАТИОННЫМИ ПАВ

Андропов А.В., Богданова Ю.Г.

МГУ им. М.В. Ломоносова, Химический факультет

Изучено поверхностное натяжение водных растворов бинарных смесей плюроники F68 и катионных ПАВ (хлоридов цетилтриметиламмония, ЦТАХ и цетилпиридиния, ЦПХ). Для смесей F68/ЦПХ обнаружен синергизм снижения поверхностного натяжения. Степень проявления синергизма зависит от концентрации и соотношения компонентов в объеме раствора. Для смесей F68/ЦТАХ синергизм не обнаружен, однако выявлен неаддитивный вклад компонентов смеси в снижение поверхностного натяжения. Для анализа изотерм поверхностного натяжения был использован подход Рубина и Розена: рассчитаны параметры избыточного (по сравнению одинаковыми молекулами) взаимодействия компонентов в смешанных адсорбционных слоях на границе раствор-воздух и состав этих слоев. Показано, что практически для всех изученных систем смешанные адсорбционные слои обогащены более поверхностно-активным компонентом (F68). Отрицательные значения параметров взаимодействия свидетельствуют об избыточном притяжении молекул F68 и ионов катионных ПАВ. Для смесей F68/ЦПХ абсолютные значения параметров взаимодействия больше, чем для смесей F68/ЦТАХ.

На изотермах поверхностного натяжения растворов смесей F68/ЦПХ наблюдается плато, которое обычно связывают с ассоциацией низкомолекулярных ПАВ с полимером. Протяженность плато максимальна для смеси с мольной долей F68 $\alpha = 0.5$; для нее же наблюдается максимальный синергизм снижения поверхностного натяжения. Для смесей F68/ЦТАХ плато на изотермах поверхностного натяжения не обнаружено. Различный характер связывания плюроники с катионными ПАВ подтвержден методом спектра мутности.

Таким образом, химическое строение катионного ПАВ определяет синергетический эффект снижения поверхностного натяжения и контролирует поверхностные свойства ассоциатов полимер-ПАВ.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, код проекта 05-03-32555.

СТЕПЕНЬ ОБЕСЦИНКОВАНИЯ ПОВЕРХНОСТИ СЕРЕБРЯНО-ЦИНКОВЫХ ФАЗ В УСЛОВИЯХ СЕЛЕКТИВНОГО АНОДНОГО РАСТВОРЕНИЯ

Анищенко Е.В.

Воронежский государственный университет

Твердые двухкомпонентные металлические растворы и химические соединения металлов могут разрушаться либо селективно (избирательно), либо равномерно (пропорционально). При равномерном растворении происходит ионизация сразу обеих составляющих, причем скорости этих процессов пропорциональны их содержанию в сплаве. В случае селективного растворения преимущественно ионизируется электроотрицательный компонент, а электроположительный накапливается на поверхности.

Объектом исследования данной работы являлись три серебряно-цинковые фазы: α -Ag₃₀Zn, β -Ag₄₈Zn, γ -Ag₆₁Zn, которые в зависимости от содержания неблагородного компонента, имеют разный характер растворения. Необходимо было выяснить, насколько полно протекает ионизация неблагородного компонента (цинка) из обогащенного поверхностного слоя сплава.

Для β -Ag₄₈Zn и γ -Ag₆₁Zn в нитратных растворах хроноамперометрическим методом были получены потенциостатические зависимости скорости ионизации цинка от времени растворения, показывающие, что непосредственно после контакта с раствором эти фазы подвергаются начальному обесцинкованию. Изучение селективного растворения β -Ag₄₈Zn и γ -Ag₆₁Zn позволило определить, что на скорость растворения сплава сильно влияет величина заданного потенциала. Значит с поверхности электрода цинк ионизируется не полностью, и часть его остается в обогащенном слое, причем чем выше потенциал, тем сильнее обедняется поверхность цинком. После потенциостатического обесцинкования и скачкообразного увеличения электродного потенциала происходит дополнительная ионизация цинка с поверхности, о чем свидетельствует появление анодного тока, за которым следует очередной его спад до нуля. Величина тока дополнительного обесцинкования поверхности сплава зависит от разности потенциалов основного и дополнительного процесса селективного растворения.

α -Фаза Ag₃₀Zn значительно менее склонна к избирательному растворению. Для нее получили подобную, хотя и менее выраженную картину, дополнительного обесцинкования. С использованием метода вращающегося дискового электрода с кольцом пытались определить количественный состав поверхностного слоя α -фазы, достигнутой после потенциостатического анодного обесцинкования. Кратковременная (1-3 с) подача анодного тока должна была вызвать растворение первого монослоя электрода и, таким образом, дать информацию о его составе. Однако кольцевой электрод зафиксировал практически нулевой ток восстановления ионов Ag⁺. Это значит, что растворение электрода вызвало ионизацию лишь цинка. Сопоставляя этот результат с данными по основному и дополнительному обесцинкованию трех фаз, можно сделать вывод, что после формирования диффузионной зоны поверхность α -Ag₃₀Zn, как и поверхность Ag₄₈Zn, γ -Ag₆₁Zn не приобретает состав серебряного электрода.

ДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СЕТОК ВОДОРОДНЫХ СВЯЗЕЙ В ВОДЕ ПО РЕЗУЛЬТАТАМ КОМПЬЮТЕРНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

Антипова М.Л.

Институт химии растворов РАН, Иваново

Методом классической молекулярной динамики рассчитаны топологические (среднее число водородных связей на молекулу, доли n-связанных молекул в системе) и динамические (временные траектории движения молекул, среднее время жизни водородных связей) характеристики сеток водородных связей в воде. Был использован модельный потенциал, учитывающий в явном виде три типа межмолекулярных взаимодействий: дисперсионное взаимодействие между атомами кислорода (в форме потенциала Леннард-Джонса), электростатическое взаимодействие между эффективными точечными зарядами (по закону Кулона) и неэлектростатическое взаимодействие ОН как потенциал 12-10 [1, 2].

Моделирование проводилось в NVT-ансамбле при температуре 298К и плотности $\rho = 0,997 \text{ г/см}^3$, ячейка содержала 216 молекул воды. Время выхода системы на равновесие составляло 100пс, время моделирования составляло 100пс с шагом 2фс. Интегрирование ньютоновских уравнений движения проводилось с помощью алгоритма Верле, при использовании периодических граничных условий. Электростатические взаимодействия учитывались с помощью суммирования по Эвальду. Радиус обрезания (cutoff-радиус) составил 9,3Å.

Показано, что явный учёт специфических межмолекулярных взаимодействий атомов кислорода и водорода приводит к повышению среднего числа водородных связей на молекулу воды за счёт дополнительной стабилизации тетраэдрически координированных структур. Времена жизни водородных связей характеризуют скоррелированность движений молекул в координационных сферах данной молекулы.

1. Кесслер Ю.М., Петренко В.Е., Боровков А.В., Антипова М.Л., Гурьянов А.В. // Журн. физич. химии. – 2004. – Т. 78, вып. 3. – С. 478-483.
2. Боровков А.В., Антипова М.Л., Петренко В.Е., Кесслер Ю.М. // Журн. структ. химии. – 2004. – Т. 45, вып. 4. – С. 678-682.

**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
О-СЕМИХИНОНОВОГО КОМПЛЕКСА КОБАЛЬТА**

Арапова А.В., Смирнова Н.Н., Абакумов Г.А., Бубнов М.П.

*Институт металлорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН, Н. Новгород,
НИИ химии Нижегородского госуниверситета им. Н.И. Лобачевского, Н. Новгород*

о-Семихиноновые комплексы переходных металлов, проявляющие редокс-изомерию, т.е. способность существовать в виде редокс-изомеров, отличающихся центром локализации неспаренного электрона (на металле или на лиганде) [1], представляют большой интерес с точки зрения изучения их термодинамических свойств. В данной работе исследована теплоемкость C_p° (α, α' -дипиридил)(4-хлор-3,6-дитретбутил-*о*-бензосемихинолята)₂ кобальта в интервале 8–340 К в адиабатическом вакуумном калориметре с погрешностью, в основном, 0.2%, а в области 300–460 К – в динамическом калориметре с погрешностью 1.5%. Теплоемкость комплекса плавно увеличивается от 8 до 305 К. С 309 К начинается обусловленное физическим переходом ее резкое возрастание, максимальное значение кажущейся теплоемкости соответствует 370 К. Физический переход не завершается из-за начинающейся при 387.5 К термической деструкции исследуемого соединения.

По экспериментальным данным о $C_p^\circ = f(T)$ рассчитаны термодинамические функции: $H^\circ(T) - H^\circ(0)$, $S^\circ(T)$, $G^\circ(T) - H^\circ(0)$ от $T \rightarrow 0$ К до $T = 305$ К. Оценена фрактальная размерность D - важнейший параметр фрактального варианта теории теплоемкости Дебая. Согласно [2], найденное для исследуемого комплекса значение $D = 1.2$ свидетельствует о его преимущественно цепочечном строении.

1. Lebedev B..V., Smirnova N..N., Abakumov G.A., Cherkasov V.K., Bubnov M.P. // J. Chem. Thermodyn. 2002. V. 34. P. 2093-2103.
2. Якубов Т.С. ДАН СССР. 1990. Т. 310. С. 145-149.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты №№ 04-03-32409, 05-03-32363), гранта Президента РФ для поддержки ведущих научных школ (НШ - 4947.2006.3).

ВЛИЯНИЕ АДсорбЦИИ КРАСИТЕЛЕЙ НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ ПОГЛОЩЕНИЯ СВЕТА МИКРОКРИСТАЛЛАМИ AgBr

Афонькина Ю.Н., Сотникова Л.В.

Кемеровский государственный университет

Основной проблемой СС является наличие процессов десенсибилизации красителя (Кр) в результате вторичных окислительно-восстановительных процессов. Поэтому, цель оптимизации СС сводится к устранению этих процессов. В данной работе исследовано влияние адсорбции тиакарбоцианиновых красителей (Кр) на поверхности кубических МК AgBr с примесными центрами (ПЦ), полученными при сернистой ((S)-ХС), сернисто-золотой ((S+Au)-ХС), восстановительной ((Sn)-ХС) и восстановительной в присутствии HAuCl_4 ((Sn+Au)-ХС) ХС на уровень светочувствительности (S) и оптической плотности вуали (D_0).

Для этого нами была синтезирована, методом двухструйной кристаллизации эмульсия, содержащая кубические МК AgBr с $d=0,8$ мкм и $C_v=8\%$. Для исследования влияния адсорбции Кр на поверхности МК AgBr с ПЦ разной химической природы на S и уровень D_0 , была проведена СС. В качестве сенсibilизатора использовали Кр -3,3'-диэтил-5-динил-5',6',9-триметиллоксатиа-карбоцианин. Полученные нами экспериментальные данные показали, что адсорбция Кр на ПЦ разной химической природы приводит к различным эффектам. При (S)-ХС и (S+Au)-ХС адсорбция Кр практически не сказывается на фотографических характеристиках слоев из-за эффекта десенсибилизации, что согласуется с литературными данными о слабой СС Ag_2S -центров цианиновыми Кр. Однако, при (S+Au)-ХС наблюдается понижение D_0 после адсорбции Кр. Взаимодействие Кр с Ag^0 -центрами, образующимися при (Sn)-ХС, оказалось более эффективным, т.к. эти центры в наименьшей степени подвержены десенсибилизации Кр. Включение в состав ПЦ золота стабилизирует серебряные кластеры и катализирует их проявление и при этом эти центры устраняют эффект десенсибилизации Кр. Для фотослоев с Ag^0_nAu_k -центрами было получено значительное (в 6 раз) увеличение S.

Исследуя эффективность СС кубических МК AgBr в зависимости от типа ПЦ, было обнаружено, что адсорбция Кр приводит к снижению уровня D_0 достигнутого при ХС. Примесные центры - Ag^0_n и Ag^0_nAu_k при СС в наименьшей степени подвержены десенсибилизации Кр. Полученные результаты показывают, как важно в каждом конкретном фотоматериале подобрать сенсibilизаторы и Кр для получения оптимальных фотографических характеристик.

ИССЛЕДОВАНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ВИДОВ КОНФИГУРАЦИОННОЙ СТАТИСТИЧЕСКОЙ СУММЫ ДЛЯ ПЛАСТИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛОВ

Базылева А.Б.

Белорусский государственный университет, Химический факультет

Прямые физические методы исследования пластических кристаллов (ЯМР, метод квазиупругого рассеяния нейтронов, диэлектрические измерения и др.) не позволяют надежно определить число неэквивалентных ориентаций молекул и их энергетические уровни. В настоящей работе предпринята попытка исследовать возможность определения основных характеристик ориентационного беспорядка в пластических кристаллах из калориметрически измеренных параметров фазового перехода “жесткий кристалл → пластический кристалл” – T_{trs} , $\Delta_{\text{trs}}S$ и $\Delta_{\text{trs}}C_p$. Разработана процедура определения ориентационных вкладов ($\Delta_{\text{or}}S$ и $\Delta_{\text{or}}C_p$) в величины $\Delta_{\text{trs}}S$ и $\Delta_{\text{trs}}C_p$. С использованием общего вида функции распределения вращательных ориентаций молекул по энергии $f(k)$ получена конфигурационная статсумма для пластических кристаллов, которая позволяет связать $\Delta_{\text{or}}S$ и $\Delta_{\text{or}}C_p$ с числом неэквивалентных ориентаций (n_{or}) и разностью энергий ($\Delta_{\text{or}}E$) между наименьшим и следующим соседним уровнем энергии вращательных ориентаций:

$$\Delta_{\text{or}}S = -R \ln x_1 + x_1 \frac{\Delta_{\text{or}}E}{T} \cdot \sum_{i=2}^{n_{\text{or}}} \left[\left(\sum_{j=1}^{i-1} f(j) \right) \cdot \exp \left(- \frac{\Delta_{\text{or}}E}{RT} \cdot \sum_{j=1}^{i-1} f(j) \right) \right],$$

$$\Delta_{\text{or}}C_p = R \left(x_1 \frac{\Delta_{\text{or}}E}{RT} \right)^2 \cdot \sum_{i=1}^{n_{\text{or}}-1} \left[\sum_{j=i}^{n_{\text{or}}-1} \left(\left\{ \sum_{k=i}^j f(k) \right\}^2 \cdot \exp \left\{ - \frac{\Delta_{\text{or}}E}{RT} \cdot \left(2 \cdot \sum_{k=1}^j f(k) - \sum_{k=i}^j f(k) \right) \right\} \right) \right],$$

где $x_1 = \left[1 + \sum_{i=2}^{n_{\text{or}}} \exp \left(- \frac{\Delta_{\text{or}}E}{RT} \cdot \sum_{j=1}^{i-1} f(j) \right) \right]^{-1}$.

Проанализированы шесть возможных вариантов энергетического распределения вращательных ориентаций молекул. Адекватность предложенной модели энергетических состояний молекул в пластических кристаллах проверена с использованием экспериментальных величин T_{trs} , $\Delta_{\text{trs}}S$ и $\Delta_{\text{trs}}C_p$ для большой группы органических соединений. Показано, что количественное согласование в расчетах по модели достигается в том случае, если функция распределения имеет вид: (а) $f(k) = 2^{1-k}$ или (б) $f(k) = k^{-1}$ (сокращающееся расстояние между энергетическими уровнями); (с) $f(k) = 1$ при $k = 1$ и $f(k) = 0$ при $k > 1$ (выделяется “основная” ориентация и ряд “пластических”, которые по энергии на $\Delta_{\text{or}}E$ выше “основной”).

ПОНЯТИЕ О КАЧЕСТВЕ РАБОТЫ НЕОБРАТИМЫХ ПРОЦЕССОВ

Балабин Р.М.

Российский государственный университет нефти и газа им. И.М. Губкина

Работа необратимого проводимого процесса может быть полезно использована после преобразования в механическую, электрическую, химическую или иной вид энергии. При этом её значение всегда ниже значения работы обратимого процесса с теми же начальными и конечными условиями. При этом необходимо учитывать, что обратимый квазиравновесный процесс требует для своего проведения бесконечно большое время ($\tau \rightarrow \infty$). Именно поэтому реальные процессы всегда имеют отклонение от соответствующих идеальных.

Выражение для работа необратимого процесса также получено с использованием приближения. Это приближение обратно приближению используемому для вычисления работы обратимого процесса и заключается в предположении о бесконечно быстром проведении процесса (нулевых затратах времени, $\tau \rightarrow 0$). Это предположение также не может соответствовать действительности на все сто процентов.

Следующим этапом приближения необратимого процесса к действительности стало предположение о постадийном его протекании. Этот случай является промежуточным между двумя вышеназванными и может быть использован как модель реальных процессов, протекающих за конечное время ($0 < \tau < \infty$).

Для оценки использования энергии (в форме работы), получаемой в результате проведения процесса постадийно, вводится термин о качестве работы. Качество работы может быть определено как отношение произведенной в необратимом процессе работы W к числу стадий n , определяющих степень приближения процесса к обратимому. Математическое выражение для качества работы (Q_u) будет иметь следующий вид:

$$Q_u = \frac{W_n^{\text{необр.}}}{n}$$

При увеличении числа стадий происходит увеличение, как числителя ($\lim_{n \rightarrow \infty} W_n^{\text{необр.}} = W^{\text{обр.}}$), так и знаменателя ($n \rightarrow \infty$); при этом $Q_u \rightarrow 0$. Нуль в данном случае обозначает невозможность использования работы абсолютно равновесного необратимого процесса, поскольку время его проведения бесконечно велико.

МИГРАЦИЯ ЛИТИЯ В УГЛЕВОДОРОДЕ (C₄H₂)₈ ЦИЛИНДРИЧЕСКОЙ ТОПОЛОГИИ, МОДЕЛИРУЮЩЕМ НАНОТРУБКУ

Балашов А.М., Ермилов А.Ю.

МГУ им. М.В. Ломоносова, Химический факультет

В рамках теории функционала плотности оценён барьер миграции лития в цилиндрическом углеводороде (C₄H₂)₈, позволяющий охарактеризовать подвижность металла в нанотрубках. Углеводород представляет собой систему восьми конденсированных бензольных колец замкнутых в цилиндр в соответствии с топологией углеродной нанотрубки типа *armchair*.

Расчеты выполнены с использованием обменно-корреляционного потенциала в форме PBE0 с использованием базисных наборов 6-31G* на углероде и литии, и STO-3G на атомах водорода. Вычисления проведены с помощью программы PC GAMESS.

Электронное строение комплекса Li(C₄H₂)₈ характеризуется практически полным переносом электрона с металла на углеродный каркас. Поверхность потенциальной энергии имеет восемь эквивалентных минимумов, характеризующихся размещением лития над центрами углеродных шестиугольников на расстоянии ~ 2 Å. Геометрические структуры локальных минимумов, равно как и переходных состояний обладают точечной симметрией C_{2v}. Для обеих конфигураций выполнен расчет матрицы Гессе для подтверждения типа найденных стационарных точек.

В переходном состоянии литий располагается над серединой C-C на расстоянии 2,05 Å. Барьер миграции лития между эквивалентными минимумами составляет 0,4 ккал/моль, практически свободном перемещении лития внутри углеводорода. Геометрия углеродного каркаса в минимуме и переходном состоянии практически одинакова. Результаты расчетов находятся в полном согласии с ионной проводимостью соединений внедрения лития в углеродные нанотрубки.

Авторы благодарят гранты РФФИ 04-03-33115 и ФЦНТП 2005-РИ-112.001.056 за поддержку.

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ГЕОМЕТРИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ МОЛЕКУЛЫ ОРТО-НИТРОБЕНЗОЛСУЛЬФОХЛОРИДА (2-НБСХ)

Бардина А.В., Лапыкина Е.А., Гиричева Н.И., Петров В.М.

Ивановский государственный университет

Данная работа посвящена исследованию геометрического строения молекулы 2-НБСХ. Квантово-химические расчеты геометрических параметров 2-НБСХ проводились при помощи расчетного комплекса GAUSSIAN-2003 различными методами с усложнением базиса: RHF/6-31G, RHF/6-31G*, RHF/6-31G**, RHF/6-311G*, RHF/6-311G**, B3LYP/6-31G, B3LYP/6-31G*, B3LYP/6-31G**, B3LYP/6-311G*, B3LYP/6-311G**, B3LYP/CEP-31G, MP2/6-31G*, MP2/6-31G**. Построены графики зависимости основных межъядерных расстояний и углов молекулы 2-НБСХ в зависимости от выбранного метода и базиса. Проведено сравнение геометрических параметров, полученных с помощью квантово-химических расчетов с параметрами молекулы, полученными экспериментально методом газовой электронографии. Сравнение с экспериментом показывает довольно широкий разброс расчетных величин параметров и позволяет выбрать оптимальный метод и базис для расчета геометрических параметров исследуемой молекулы. Полученные результаты имеют принципиальное значение, т.к. вопрос о возможности корректного сопоставления экспериментальных и рассчитанных методами квантовой химии результатов является одним из важнейших для дальнейшего развития экспериментальных и теоретических методов.

Молекула 2-НБСХ имеет две нежесткие координаты, связанные с внутренним вращением групп: -NO₂ (относительно связи C-N) и -SO₂Cl (относительно связи C-S). Для определения потенциальных функций внутреннего вращения были рассчитаны зависимости полной энергии молекулы от величин торсионных углов C-C-N-O, C-C-S-Cl. Расчеты барьеров внутреннего вращения молекулы проводились методом Хартри-Фока в базисе 6-31G* с использованием пакета программ GAUSSIAN-2003.

Расчеты барьера внутреннего вращения группы -NO₂ проводились при разных условиях. В первом случае при вращении группы -NO₂ с шагом 20° изменялось значение угла C-C-N-O, а величина угла C-C-S-Cl была фиксирована и равнялась 90°. Барьер вращения группы -NO₂ в этом случае составил 31,0 кДж/моль. Во втором случае угол C-C-N-O изменялся также с шагом 20°, но при этом сульфохлоридная группа могла вращаться (стартовое значение угла C-C-S-Cl задавалось равным оптимальному (82°), т.е. связь S-Cl «наклонена» к нитрогруппе). В этом случае барьер вращения группы -NO₂ составил 16,5 кДж/моль. Зависимость полной энергии от торсионного угла вращения нитрогруппы показывает, что молекула 2-НБСХ имеет один конформер. В найденном конформере угол C-C-S-Cl равен 81°, а угол C-C-N-O равен 48°.

Для оценки величины барьера внутреннего вращения группы -SO₂Cl проводились расчеты с фиксированными значениями угла C-C-S-Cl, изменяющимися с шагом 20°, при этом значение угла C-C-N-O могло изменяться от оптимальной величины, равной 48°. В этом случае барьер вращения группы -SO₂Cl составил 46,1 кДж/моль. При вращении сульфохлоридной группы минимуму энергии отвечает тот же конформер, что и при вращении группы -NO₂. Однако нельзя исключить возможности существования второго устойчивого конформера молекулы 2-НБСХ. Для нахождения второго конформера в настоящее время проводятся дополнительные исследования.

ИЗУЧЕНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ РАСТВОРА СУЛЬФАТА КАЛИЯ, ОБРАБОТАННОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКИМ ТОКОМ

Барсукова М.С., Виссер Е.Е., Куташова Е.А.

Томский политехнический университет

В процессе обработки электрическим током водные растворы электролитов переходят в метастабильное состояние, характеризующееся аномальными физико-химическими и каталитическими свойствами [1]. В настоящее время нет физической теории, более или менее удовлетворительно объясняющей изменения в обработанных растворах. Имеется лишь ряд гипотез о возможном механизме этого явления. Отсутствие теории отрицательно сказывается на распространении и практическом использовании обработки электрическим током водных растворов электролитов.

Для изучения и объяснения изменений, происходящих в обработанных растворах, нами были исследованы тепловые эффекты растворения солей в водном растворе сульфата калия до и после его обработки электрическим током (табл. 1), т.к. данные исследования позволяют получить информацию о структуре растворов и о механизме внешнего воздействия.

Обработку раствора сульфата калия концентрацией 3 г/л проводили в проточном режиме (скорость потока 3,3 см³/мин) в анодной камере двухкамерного электролизера, выполненном из фторопласта, с титановым анодом и графитовым катодом при напряжении 70 В. Между камерами были установлены мипластовые мембраны.

Таблица 1. Изменение теплот растворения солей в исходном и обработанном растворах K₂SO₄ (3 г/л)

	KCl	K ₂ SO ₄	NH ₄ Cl	(NH ₄) ₂ SO ₄
$\Delta H_{\text{м}}(\text{в обр растворе}) - \Delta H_{\text{м}}(\text{в исх р-ре}), \text{кДж/моль}$	1,19	1,58	0,80	0,28
$(\Delta H_{\text{м}}(\text{в обр растворе}) - \Delta H_{\text{м}}(\text{в исх р-ре}))/\Delta H_{\text{м}}(\text{в исх р-ре}), \%$	6,78	6,44	5,26	3,38

Экспериментальные данные позволяют предположить, что в электрохимически обработанных растворах сульфата калия образуется менее упорядоченная структура. Уменьшение относительного изменения теплот растворения связано с природой растворяемой соли: энергией кристаллической решетки; энергией гидратации катионов и анионов. Например, большая энергия кристаллической решетки (KCl, K₂SO₄) соответствует большим изменениям теплот растворения по сравнению с соответствующими солями аммония.

1. Бахир В.М. Электрохимическая активация: очистка воды и получение полезных растворов. - М.: ВНИИИМТ, 2001. - 176с.

КОЛЛОИДНО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СПАВ, ПРИМЕНЯЕМЫХ В КОЖЕВЕННО-МЕХОВОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Бекетова Т.С.

Восточно-Сибирский государственный технологический университет

Исследованы коллоидно-химические свойства синтетических поверхностно-активных веществ (СПАВ), применяемых в кожевенно-меховой промышленности: анионактивное ЛАНЭМ, неионогенные Превоцелл W-OF-7, СН-Н и СН-22 и катионоактивное Айсapon А.

При исследовании поверхностного натяжения (ПН) выяснили, что наиболее интенсивное снижение ПН характерно для водных растворов СН-22 и Превоцелл W-OF-7. Следует отметить, что введение СПАВ в водный раствор характеризовалось резким понижением величины ПН, в основном в области малых концентраций (от 0,14 до 1,38 г/дм³ для различных СПАВ), выше которых значение ПН оставалось практически постоянным. Это можно объяснить тем, что при достижении критической концентрации мицеллообразования (ККМ) происходит насыщение поверхностных слоев, и при дальнейшем увеличении концентрации СПАВ система стремится к стабилизации и, как следствие, изменение ПН прекращается. Результаты измерения смачивающей способности (работы адгезии) и ПН коррелируют между собой. Исследована агрегативная устойчивость (АУ) пен водных растворов СПАВ. Стабилизации пен способствует упрочение тонких пленок за счет гидратации адсорбционных слоев, ибо при повышении концентрации происходит формирование адсорбционного слоя с максимальной механической прочностью, которая завершается в области ККМ. Повышение АУ пен также связано с увеличением кратности пены. С увеличением концентрации СПАВ в водных растворах с 0,125 до 8 г/дм³ АУ пен повышалась, мин: для Превоцелл W-OF-7 с 15,33 до 36,1; ЛАНЭМ – с 25 до 55,67; Айсapon А – с 23,67 до 58; СН-22 – с 7,77 до 45,8; СН-Н с 17,42 до 35,23. При этом кратность пен увеличивалась с 1,1 до 1,75; с 1,05 до 4,58; с 1,25 до 4,28; с 0,24 до 1,15 и 0,71 до 2,28 соответственно для каждого СПАВ. Изучен механизм деструкции СПАВ с помощью микроорганизмов рода *Comomonas sp.* Установлено, что максимальная степень деструкции составила 77% для Превоцелл W-OF-7, минимальная – для СН-22 (46%).

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРОЕНИЯ И СВОЙСТВ ИНТЕРМЕТАЛЛИДОВ ЗОЛОТА С МЕТАЛЛАМИ ТРИАДЫ ЖЕЛЕЗА

Белецкая А.В., Пичугина Д.А., Кузьменко Н.Е.

МГУ им. М.В. Ломоносова, Химический факультет

Кластеры золота нашли широкое применение в наномасштабной оптоэлектронике, биологии и медицине благодаря простоте получения, устойчивости и каталитической активности, увеличение которой удается достичь при комбинировании золота с другими менее активными металлами [1]. Для объяснения этого «синергизма» интересно рассмотреть влияние постороннего металла на структуру и свойства простых золотосодержащих молекул. С этой целью был проведен расчет интерметаллидов состава: AuNi, AuCo, AuFe, Au₂Ni, Au₂Fe, Au₂Co.

В качестве метода расчёта использовался метод функционала плотности (DFT) с функционалом PBE, псевдопотенциал SBK с расширенным базисом. Расчёты проводились с помощью программы Природа.

На первом шаге проводилось тестирование выбранного метода. Были рассчитаны значения первых потенциалов ионизации и сродство к электрону атомов золота, никеля, железа и кобальта. Полученные значения хорошо совпадают с экспериментальными данными, ошибка расчёта не превышает 3%.

Расчёт двухатомных молекул состава AuMe (Me=Fe, Co, Ni) показал, что наибольшее значение энергии связи наблюдается для AuNi, 2.41 эВ (экспериментальное значение – 2.53 эВ). Рассчитанное расстояние Au–Ni составляет 0.25 нм, тогда как расстояние Au–Co равно 0.23 нм.

В ряду молекул Au₂Ni, Au₂Fe, Au₂Co наблюдается уменьшение энергии связи Au–Me и сокращение расстояния между атомами золота и металла. Наиболее стабильным изомером является структура, в которой никель связан с двумя атомами золота.

Проведённые в работе исследования показали, что из металлов триады железа наиболее устойчивы интерметаллиды состава AuNi, Au₂Ni, которые повышают активность катализаторов на основе наночастиц золота.

1. Смирнов В. В., Ланин С. Н., Васильков А. Ю., Николаев С. А., Муравьева Г. П., Тюрина Л. А., Власенко Е. В. // Известия АН, сер. химическая, 2005, №10, с.1.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЭМУЛЬСИОННОЙ ВОДЫ В АВИАЦИОННОМ ТОПЛИВЕ

¹Беловошин А., ²Савченко В.Е., ¹Стужина О.В.

¹Ивановский институт государственной противопожарной службы МЧС России,

²Ивановская государственная текстильная академия

Одной из основных составляющих обеспечения безопасности эксплуатации авиационной техники является отсутствие примесей воды в авиационном топливе.

Существует три вида обводненности авиационного топлива:

1. Растворенная вода (концентрация до 0,01 %).
2. Эмульсионная вода. Вода, появляющаяся при вибрации летательного аппарата. Её концентрация может достигать 0,1 %.
3. Свободная вода. Свободная вода появляется в результате понижения температуры топлива, в котором находится растворенная вода. Для каждой температуры существует определенное количество свободной воды.

В обычных условиях обнаружить растворенную воду визуально практически не возможно. Эмульсионную воду так же сложно обнаружить, поскольку её электрофизические свойства ещё не изучены.

Свободную воду можно легко обнаружить визуально. Существующие методы обнаружения обычно сводятся к определению изменению окраски пробы топлива, при помещении в эту пробу перманганата калия.

Предложенный нами способ основан на использовании для определения концентрации эмульсионной воды в авиационном топливе кварцевых диссипативных преобразователей среза ДТ, основным преимуществом которых по сравнению с используемыми в большинстве существующих приборов кварцевых резонаторов среза АТ измеряемой величиной является не частота колебаний, а эквивалентное активное сопротивление. Активное сопротивление капли воды в авиакеросине легко обнаруживается, разработанным ранее прибором ИСВ 90. При обнаружении эмульсионной воды так же могут быть использованы кварцевые диссипативные преобразователи, однако, отсутствие знаний об электрофизических свойствах эмульсионной воды не позволяет этого выполнить.

Для исследования электрофизических свойств эмульсионной воды нами был создан емкостной датчик. С использованием емкостного датчика и кварцевого диссипативного преобразователя исследована зависимость изменения активного сопротивления от концентрации эмульсионной воды в топливе.

СИСТЕМАТИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ СТРОЕНИЯ МОЛЕКУЛ X_2CO И $XYCO$ ($X, Y = H, F, Cl$) В S_0 , S_1 И T_1 ЭЛЕКТРОННЫХ СОСТОЯНИЯХ

Бокарев С.И., Долгов Е.К., Годунов И.А.

МГУ им .М.В. Ломоносова, Химический факультет

Целью данной работы был поиск надежных методик теоретического исследования строения молекул карбонильных соединений в возбужденных электронных состояниях. Для этого было изучено строение формальдегида и его галогенпроизводных в основном (S_0) и первых возбужденных синглетном (S_1) и триплетном (T_1) электронных состояниях как простейших представителей этого класса при помощи различных неэмпирических методов, исследована надежность этих методов а также дополнены имеющиеся экспериментальные данные.

Надежные результаты должен давать метод, достаточно полно учитывающий электронную корреляцию, в сочетании с насыщенным базисным набором. Поэтому на первом этапе исследовалось насыщение получаемых оценок метода MP2 при увеличении числа базисных функций. Для этого были использованы ряды систематических корреляционно-согласованных базисных наборов cc-pVNZ ($N = D, T, Q, 5$) и aug-cc-pVNZ ($N = D, T, Q$). Найдено, что базис cc-pVTZ является вполне насыщенным для всех молекул, не содержащих атомы хлора, и представляет разумный компромисс между точностью и временем расчета. Следовательно, его целесообразно использовать для расчетов ресурсоемкими методами высокого уровня.

Далее было систематически изучено строение данных соединений одно- и многоконфигурационными методами высокого уровня (CASSCF, MR-MP2, MR-CISD, MR-AQCC в S_0 , S_1 и T_1 , CCSD(T) в S_0 и T_1 и EOM-CCSD в S_1 состояниях), достаточно полно учитывающими электронную корреляцию. На основе сравнения полученных данных между собой и с экспериментом предложена иерархия методов по степени точности получаемых результатов. В частности найдено, что методы CCSD(T), MR-AQCC и EOM-CCSD в сочетании с базисом cc-pVTZ являются достаточно надежными. Указанные методы были использованы для дополнения недостающей экспериментальной информации о строении молекул $HFCO$ и $HClCO$ в T_1 , а F_2CO , Cl_2CO и $FCICO$ в S_1 и T_1 состояниях.

ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ ОКСИДОВ УГЛЕРОДА ИЗ ДЫМОВЫХ ГАЗОВ В УСЛОВИЯХ УНИПОЛЯРНОЙ ИОНИЗАЦИИ

Борисенко А.В., Газалиев А.М., Гришин А.В., Новик Д., Рассказова Т.

Институт органического синтеза и углехимии РК, Караганда, Республика Казахстан

Нами разработана и испытана технология плазменной обработки промышленных дымовых газов, позволяющая с высокой эффективностью осуществить газофазные процессы восстановления оксидов углерода (II, IV) с получением наноразмерных частиц углерода (фуллеренов, сажи). Особенностью этой технологий заключается в том, подвергаемый обработке газ подается в область между катодом, являющимся источником униполярной ионизации и анодом (поток воды). Катод представляет собой поверхность, унизанную иглами с радиусом кривизны острия около нескольких микрон. В окрестности острия иглы создаются условия «ионного насоса», приводящие к интенсивному массообмену газовой среды через «приострийную» область. При этом создаются условия для интенсивной автоэлектронной эмиссии электронов с острия игл в воздух. Таким образом, в зазоре между катодом (инжектором) и анодом (поверхностью воды) создается униполярно ионизированная область, находящаяся в сильном электрическом поле.

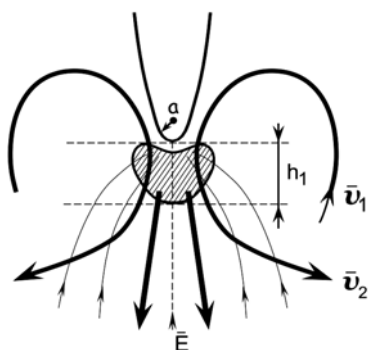


Рис. Физические процессы в области острия иглы, E – электрическое поле, v_1 , v_2 – поток газа, a – радиус кривизны острия иглы, h_1 – размер области вторичной эмиссии

В ходе исследований найдено сочетание физических факторов – сильная униполярно отрицательная ионизация, сильное электрическое поле (высокая напряженность электрического поля (от $5 \cdot 10^2$ до 10^7 В/см), высокая отрицательная униполярная ионизация). В зоне темного электрического разряда происходит восстановление CO_2 и CO до элементарного углерода и основным конечным продуктом является твердый углерод C_n (C_{60} , C_{70} (до 10%) и в больших количествах аморфный углерод в виде сажи.

Технология может применяться как очиститель технологических газов (от CO_2 – не менее 90%, от CO и SO_2 – до 95-98%, от дисперсных частиц – до 99%) перед сбросом их в атмосферу, она позволяет сжигать любое топливо (и отходы) сводя к нулю вредную эмиссию.

Рассмотрены возможные механизмы образования кластеров углерода. Рассчитаны потенциалы ионизации, сродство к электрону для ряда углеродных кластеров различной структуры (C_2 , C_4 , C_{10} , C_{60} и др.). Теоретически показано существенное влияние концентрации электронов, зарядов кластеров и параметров плазмы на скорость образования фуллеренов в углеродсодержащей плазме.

Изложенная технология и все конструкции установок защищены международными (2), евразийскими (6) и казахстанскими (6) патентами.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ЭЛЕКТРОННЫХ СПЕКТРОВ ХРОМОФОРА ЗЕЛЕННОГО ФЛУОРЕСЦЕНТНОГО БЕЛКА В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ

Бравая К.Б., Боченкова А.В., Грановский А.А., Немухин А.В.

МГУ им .М.В. Ломоносова

В последнее время большой интерес проявляется к исследованию физико-химических и спектральных свойств зеленого флуоресцентного белка (GFP) в связи с его использованием в качестве биологического красителя *in vivo*. Оптические свойства GFP обусловлены хромофорной группой, образованной тремя аминокислотными остатками белка. Одной из важных проблем является исследование влияния белкового окружения на оптические свойства хромофора GFP. Однако для изучения подобных эффектов в качестве реперной точки необходимы данные о структуре и спектрах для модельных хромофоров в газовой фазе.

В данной работе предложена методика расчета энергии вертикального $S_0 - S_1$ перехода для таких сравнительно больших молекул, как биологические хромофоры на примере анионной, катионной и нейтральной форм молекулы 1,2-диметил-4-(п-гидроксипбензилиден)имидазолид-5-она (ГБДИ), модельного хромофора GFP, в изолированном состоянии. Равновесная геометрическая конфигурация модельных хромофоров в основном электронном состоянии была получена методом теории функционала плотности (PBE0/cc-pvdz). Расчет энергий $S_0 - S_1$ перехода проводился методом многоконфигурационной квазивырожденной теории возмущения второго порядка с использованием техники построения эффективного гамильтониана большой размерности. Полученные методом MCQDPT2/sa-CASSCF(16/14)/PBE0/cc-pvdz энергии возбуждения 404нм для катионной формы и 490нм для анионной формы хорошо согласуются с экспериментальными данными для данных хромофоров в газовой фазе [1]. Полученная длина волны, соответствующая энергии S_0-S_1 перехода, для нейтральной формы ГБДИ составила 440нм.

1. Andersen L.H., Lapierre A., Nielsen S.B., Nielsen I.B., Pedersen S.U., Pedersen U.V., Tomita S.// *Eur. Phys J. D* **2002** 20, 567-600

**АНАЛИЗ ПОВЕРХНОСТИ Al_2O_3 -СОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ
ПРИ СОВМЕСТНОЙ АДСОРБЦИИ АНТРАХИНОНА
И ОКИДА УГЛЕРОДА(II)**

Бурова М.В., Фионов А.В., Лунин В.В.

МГУ им. М.В. Ломоносова, Химический факультет

Для изучения электроно-акцепторных центров поверхности гетерогенных катализаторов широко применяются молекулы-зонды, состояние которых контролируется методами ИК-спектроскопии (СО) или ЭПР-спектроскопии (антрахинон). Целью настоящей работы являлось применение комплексного подхода с одновременным использованием обоих методов и обоих зондов.

В ИК-спектре гидроксильных групп после адсорбции антрахинона на поверхности исходного $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ наблюдается значительное возмущение ОН-групп, особенно частот 3788 и 3800 см^{-1} . Обе полосы могут быть отнесены ОН-группам связанным с тетраэдрическим ионом Al^{3+} . При этом льюисовские кислотные центры (ЛКЦ) представляют собой трехкоординированный ион Al^{3+} . Полученные результаты свидетельствуют о взаимодействии антрахинона и СО с одними и теми же ЛКЦ, трехкоординированными координационно-ненасыщенными (КН) ионами Al^{3+} . При этом ОН-группы, имеющие п.п. 3788 и 3800 см^{-1} , располагаются вблизи ЛКЦ и могут быть отнесены к терминальным группам $\text{Al}^{\text{IV}}\text{-ОН}$. Аналогичные данные были получены и для LiAl_5O_8 . В случае $\alpha\text{-LiAlO}_2$ концентрация ЛКЦ по данным ИК-спектроскопии адсорбированного СО, оказалась существенно меньше, чем для LiAl_5O_8 . Существенно, что концентрация ЛКЦ на поверхности алюминатов лития коррелирует с наличием в их структуре тетраэдрически-координированных ионов алюминия. Это соответствует утверждению, что ЛКЦ представляют собой трехкоординированные ионы Al^{3+} , образующиеся при удалении терминальных ОН-групп от тетраэдрически-координированных ионов Al^{3+} .

Таким образом, применение комплексного подхода, с одной стороны, позволило реализовать преимущества выбранных методов, а, с другой стороны, достичь большего понимания структуры парамагнитных комплексов антрахинона с КН ионами алюминия.

Работа выполнена при содействии программы поддержки ведущих научных школ РФ (проект НШ № 1275.2003.3).

СИНТЕЗ И УСТОЙЧИВОСТЬ НАНОДИСПЕРСИЙ СЕРЕБРА

Вегера А.В.

Московский государственный университет технологий и управления

Получение стабильных концентрированных водных дисперсий на базе наночастиц серебра является необходимой стадией при создании наноструктурных материалов используемых в микроэлектронике, электрохимии, при синтезе оптоэлектронных сенсоров, пигментов др. В связи с бактерицидными свойствами ионов серебра его нанодисперсии могут служить основой для создания новых классов бактерицидных препаратов, различного рода лекарственных веществ.

Главным вопросом остается возможность получения дисперсной системы с требуемой устойчивостью во времени и к действию внешних факторов. В связи с этим целью данной работы являлось изучение влияния условий синтеза наночастиц серебра (путем восстановления нитрата серебра боргидридом натрия) на устойчивость нанодисперсий серебра (выбор значений концентраций реагентов). Также определена потенциальная стабилизирующая способность желатины в исследуемых системах. Для характеристики свойств синтезированных нанодисперсных систем серебра использовались следующие методы исследования: просвечивающая электронная микроскопия (распределение наночастиц по размерам), атомно-абсорбционная спектроскопия (концентрация ионов серебра), измерение электрокинетического потенциала и спектрофотометрия (оценка факторов устойчивости дисперсии).

Получена диаграмма состояния нанодисперсии серебра (диаметр частиц 6-50 нм), стабилизированная желатиной: указаны условия синтеза высокоустойчивой системы (более 24 месяцев) область концентраций ($T=293\text{K}$, $\text{pH}=7,0$) стабилизатора (0,15-0,50 %) и Ag^+ ($1 \cdot 10^{-4}$ – $3,2 \cdot 10^{-4}$ М). Данные системы характеризуются хорошей воспроизводимостью распределения наночастиц по размерам. Показано, что неустойчивость исследуемых систем вызвана окислением-растворением металла с последующей рекристаллизацией и коагуляцией частиц. Определены факторы устойчивости дисперсий: электростатическое отталкивание и структурно-механический барьер по Ребиндеру в адсорбционных слоях желатины на поверхности наночастиц серебра.

МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ ВОДЫ

¹Ведь О.В., ²Антипова М.Л.

¹*Ивановский государственный химико-технологический университет,*

²*Институт химии растворов РАН, Иваново*

Исследование воды в сверхкритическом состоянии в последние годы представляет всё большее значение при изучении особенностей природы водородных связей при высоких параметрах состояния. При оценке топологии и динамического изменения сетки водородных связей, очевидно, что компьютерное моделирование имеет преимущество по сравнению с экспериментом в возможности получения и анализа пространственного и энергетического положения каждой индивидуальной молекулы или многомолекулярных конфигураций в системе.

В работе было проведено молекулярно-динамическое исследование воды вдоль изобар 50, 80 и 100 МПа в диапазоне температур 500-973 К. Моделирование проводилось в NVT-ансамбле для системы, содержащей 216 молекул в кубической ячейке с периодическими граничными условиями с использованием термостата Берендсена. Время вывода системы на равновесие и время моделирования составляло 200-400 пс.

Для моделирования использован жесткий четырехточечный потенциал межмолекулярного взаимодействия, учитывающий вклад неэлектростатических взаимодействий в образование водородной связи [1], репараметризованный при 50, 80, 100 МПа и температур 573, 673, 773 К.

Рассчитаны функции радиального распределения, значения внутренней энергии, коэффициента самодиффузии, топологические и динамические свойства сетки водородных связей воды.

1. Боровков А.В., Антипова М.Л., Петренко В.Е., Кесслер Ю.М., Журнал структурной химии, Т.45, №4, 678, (2004).

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МАНГАНИТОВ ND, DY, HO И РАСЧЕТ ФАЗОВЫХ ДИАГРАММ СИСТЕМ R-MN-O (R=ND, DY, HO)

Веряева Е.С.

МГУ им. М.В. Ломоносова

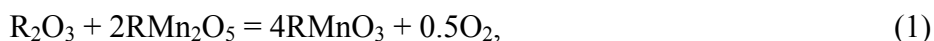
Цель настоящей работы – определение термодинамических свойств манганитов неодима, диспрозия, гольмия и расчет $P(O_2)$ - x -диаграмм ($T = \text{const}$) систем Nd–Mn–O, Dy–Mn–O и Ho–Mn–O.

Экспериментальные исследования проводились с использованием метода электродвижущих сил (ЭДС) с фтор- и кислород-ионными электролитами.

По результатам измерений температурных зависимостей ЭДС электрохимических ячеек:



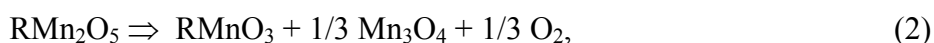
рассчитаны энергии Гиббса реакции (1) для R = Dy, Ho



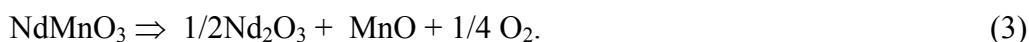
По результатам измерений температурных зависимостей ЭДС электрохимических ячеек:



рассчитаны энергии Гиббса реакции (2) для R = Nd, Dy



Термодинамические функции реакции (3)



рассчитаны по имеющимся литературным данным.

По результатам совместной обработки данных, полученных в настоящей работе и опубликованных в литературе, рекомендованы следующие значения стандартных термодинамических функций образования манганитов неодима, диспрозия и гольмия из простых элементов:

$$\Delta_f G^\circ (NdMnO_3) = -(1798,9 \pm 10,5) + (319,1 \pm 7,9) \cdot 10^{-3}T \text{ (кДж/моль)}$$

$$\Delta_f G^\circ (NdMn_2O_5) = -(2506,8 \pm 23,6) + (507,2 \pm 17,9) \cdot 10^{-3}T \text{ (кДж/моль)}$$

$$\Delta_f G^\circ (DyMnO_3) = -(1342,9 \pm 4,3) + (141,6 \pm 3,1) \cdot 10^{-3}T \text{ (кДж/моль)}$$

$$\Delta_f G^\circ (DyMn_2O_5) = -(1910,2 \pm 5,6) + (233,8 \pm 5,6) \cdot 10^{-3}T \text{ (кДж/моль)}$$

$$\Delta G^\circ (HoMnO_3)(1) = (174,7 \pm 4,1) - (153,1 \pm 3,3) \cdot 10^{-3}T \text{ (кДж/моль)}$$

На следующем этапе были рассчитаны области устойчивости фаз в системах Nd–Mn–O, Dy–Mn–O при различных температурах и парциальных давлениях кислорода.

КОНФОРМАЦИОННЫЙ СОСТАВ И ЭНТРОПИЯ СМЕШЕНИЯ ЭТИЛЗАМЕЩЕННЫХ ИНДАНА

Вишневская Е.Е., Коновалов В.В.

Самарский государственный технический университет

Производные индана являются ценным техническим сырьем для производства антидетонаторов, инсектицидов, гербицидов, ионообменных смол, светопрочных красителей и термостабилизаторов для полимерных материалов и многих других технически важных продуктов. Поиск оптимальных условий синтеза алкилзамещенных индана, с заданным строением молекулы, предполагает выполнение термодинамического анализа протекающих превращений, но в настоящий момент база термодинамических свойств этих соединений ограничивается его метилпроизводными. Данное исследование продолжает цикл работ направленных на экспериментальное изучение и совершенствование расчетных методов прогнозирования химического равновесия органических соединений.

Конформационный анализ моно- и дизамещенных этилинданов, выполняли с помощью *ab initio* расчетов (RHF/3-21G* - построение барьера вращения заместителя в молекуле, RHF/6-31G** - определение оптимальной геометрии и относительной энергии конформеров. В таблице представлены конформационный состав, относительные энергии и энтропия смешения конформеров (при различных температурах). Жирным шрифтом выделены энергии конформеров, для которых не существует оптических изомеров.

Соединение	Количество конформеров	Относительная энергия, кДж/моль	Энтропия смешения конформеров, Дж/моль*К		
			283К	500К	753К
4-этилиндан	3	0.00; 3.91; 0.13	7.74	8.53	8.84
5-этилиндан	2	0.00; 0.07	5.76	5.76	5.76
4,5-диэтилиндан	5	0.00; 6.01; 4.17; 5.57; 0.44	9.80	11.92	12.70
4,6-диэтилиндан	4	0.00; 4.14; 0.1; 4.23;	9.23	10.61	11.09
4,7-диэтилиндан	3	0.00; 0.14; 3.64	7.15	7.83	8.16
5,6-диэтилиндан	5	0.00; 3.98; 5.48; 3.95; 5.45;	8.08	11.23	12.19

Представленные в таблице данные необходимы в расчетах термодинамических функций изучаемых соединений, а также констант равновесия реакций с их участием. Полученные расчетные константы равновесия будут сопоставлены с экспериментально определенными, работа над которыми ведется.

ЗАКОНОМЕРНОСТИ В ИЗМЕНЕНИЯХ ПАРАМЕТРОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В КВАЗИБИНАРНЫХ СИСТЕМАХ A^4B^6

Волыхов А.А.

МГУ им. М. В. Ломоносова, Факультет наук о материалах

Фазовые диаграммы представляют собой фундаментальную физико-химическую информацию и находят широкое практическое применение, в частности, необходимы для выращивания кристаллов с заданными свойствами. Для анализа, сопоставления и экспертной оценки различных групп экспериментальных данных применяется термодинамическое моделирование. Однако в некоторых случаях данных для корректного моделирования недостаточно. В этом случае для предсказания фазовых диаграмм могут быть использованы закономерности, установленные для ряда аналогичных систем.

В настоящей работе параметры взаимодействия исследованных ранее с применением четырёхпараметрической модели квазибинарных систем GeTe-SnTe, GeTe-PbTe, SnTe-PbTe, PbS-PbSe, PbS-PbTe, PbSe-PbTe были проанализированы с использованием координат Блоха-Симонса, характеризующих вклад различных типов химической связи (ионной, ковалентной, металлической). Найдено, что зависимость проинтегрированной по составу избыточной энергии Гиббса от расстояния между компонентами системы в координатах Блоха-Симонса является линейной. Полученная зависимость применена к квазибинарным системам SnS-SnSe, SnS-SnTe, SnSe-SnTe, SnS-PbS, SnSe-PbSe. Были подобраны параметры взаимодействия, а также виртуальные параметры фазовых переходов, позволившие хорошо описать имеющиеся в литературе экспериментальные данные по фазовым диаграммам перечисленных систем с сохранением полученной на предыдущем этапе линейной зависимости. Таким образом, все квазибинарные системы, образуемые соединениями A^4B^6 , были описаны в рамках единого формализма.

На основании результатов моделирования квазибинарных систем была предсказана фазовая диаграмма квазитройной системы SnS-SnSe-SnTe.

РАСЧЁТ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ В СИСТЕМЕ Gd-Cu-O

Восков А.Л.

МГУ им. М.В. Ломоносова

Системы Gd-Me-O являются основой многих перспективных материалов. Так, интерес к системе U-Gd-O обусловлен использованием уран-гадолиниевых смесей в топливных циклах ВВЭР-440 и ВВЭР-1000 в качестве выгорающих поглотителей нейтронов. Система Gd-Ba-Cu-O небезынтересна с точки зрения получения высокотемпературных сверхпроводников и создания обратимых газопоглотителей. Базовой при изучении некоторых материалов с эффектом колоссального магнетосопротивления является система Mn-Gd-O. Для расчёта равновесий и оптимизации условий синтеза функциональных материалов в этих системах необходимо термодинамическое моделирование систем меньшей размерности, в первую очередь системы Gd-O.

Целью данной работы было построение термодинамических моделей фаз и расчёт фазовых диаграмм систем Gd-O и Gd-Cu. В системе Gd-O все твёрдые фазы считались точечными, а для термодинамического описания жидкости была использована модель, согласно которой в расплаве выделяются катионная (ионы Gd^{3+}) и анионная (ионы O^{2-} и атомы Gd, O) подрешётки; в обеих подрешётках происходит беспорядочное смешение. Для построения поверхности отсчёта энергии Гиббса были выбраны три базовых жидкости: $(Gd)_{1,0}$, $(O)_{1,0}$ и $(Gd^{3+})_{0,4}(O^{2-})_{0,6}$. Для энергии Гиббса расплава использовано следующее выражение:

$$G_m(L) = \sum_{i=1}^3 y_i G_i^O(L) + RT \sum_{s=1}^2 \sum_{j=1}^3 n_j^s \ln \frac{n_j^s}{C_s} + \sum_{i<j} L_{ij} y_i y_j,$$

где y_i и $G_i^O(L)$ - количество и энергия Гиббса i -й базисной жидкости, n_j^s - количество j -й составляющей в s -й подрешётке ёмкостью C_s , L_{ij} - параметры избыточной энергии Гиббса. Путём численного расчёта фазовых равновесий получена кривая ликвидуса системы Gd-O с эвтектикой при $x(O) = 6,9$ ат.% и 1468 К.

Для системы Gd-Cu была проведена рекомпиляция фазовой диаграммы с использованием литературных данных по термодинамическим свойствам интерметаллических соединений и координат кривой ликвидуса. Для описания твёрдых и жидких растворов в этой системе была использована модель раствора замещения.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 05-03-32960).

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА УГЛЕРОДНЫХ АДСОРБЕНТОВ

¹Гайдамака С.Н., ²Давлятерова Р.А., ¹Ткаченко И.С.

¹МГУ им М. В. Ломоносова, Химический факультет,

²ФГУП «НИИ ВОДГЕО»

Увеличивающиеся масштабы производства и повышение требований к качеству воды диктуют поиск все более эффективных способов удаления загрязнений из природных и сточных вод. Успешно применяется для решения этой задачи сорбционная очистка воды. К преимуществам сорбционного метода относятся: возможность удаления загрязнений различной природы до любой остаточной концентрации независимо от их химической устойчивости, а также отсутствие вторичных загрязнений в процессе очистки воды.

Определены физико-химические свойства углеродных сорбентов: порошкообразных активных углей (ПАУ), гранулированных активных углей (ГАУ) и углеродных волокнистых сорбентов (УВС), которые включали в себя рентгенофазовый анализ, определение удельной поверхности сорбентов, определение суммарного объёма пор, определение адсорбционной активности по йоду и метиленовому голубому. По результатам рентгенофазового анализа установлено, что исследуемые образцы углей в основном аморфны, представляют собой графитоподобные структуры с разной степенью упорядоченности, выявлена однотипность углеродного состава с различными структурными особенностями: дисперсность (размер углеродных блоков), дефект упаковки, микроискажения решётки. Данные по определению суммарного объёма пор свидетельствуют о преобладающем размере микропор в УВС, в которых собственно и происходит отложение большинства загрязняющих органических веществ, по сравнению с ГАУ и ПАУ. Исследования по использованию УВС для очистки водных растворов показали, что их статическая ёмкость по йоду, отражающая процесс сорбционного извлечения низкомолекулярных соединений, значительно выше, чем у ГАУ (113% и 50,5% соответственно), но при этом статическая ёмкость по метиленовому голубому, отражающая процесс извлечения высокомолекулярных соединений, ниже, чем у ГАУ. Определены удельные величины поверхностей для УВС (792 м/г²) и для ГАУ (703 м/г²). Сорбционные свойства активных углей зависят от способа получения и степени активации материалов. Выявлено, что УВС по своим адсорбционным и физико-химическим свойствам не уступают, а по некоторым показателям и превышают сорбционные свойства ГАУ и ПАУ.

ТЕРМОДИНАМИКА ОБРАЗОВАНИЯ ВОДОРОДНЫХ СВЯЗЕЙ НЕЭЛЕКТРОЛИТОВ С САМОАССОЦИИРОВАННЫМИ ЖИДКОСТЯМИ

Гайнутдинова Н.З., Варфоломеев М.А.

Казанский государственный университет, Химический институт

Самоассоциированные жидкости представляют собой систему, состоящую из широкого круга комплексов различной структуры и стехиометрии, эти комплексы находятся в термодинамическом равновесии между собой. Основным свойством сложных комплексов ассоциированных жидкостей является кооперативность. Под этим явлением подразумевается усиление (ослабление) водородной связи между двумя партнерами под действием второй водородной связи, образованной одним из партнеров с какой-либо третьей молекулой или фрагментом той же молекулы.

В работе проведено калориметрическое исследование образования водородных связей ряда соединений с ассоциированными жидкостями, в качестве которых были взяты различные одноатомные спирты. Рассчитаны энтальпии самоассоциации изучаемых спиртов. Полученные значения были сопоставлены с энтальпиями образования открытых димеров спиртов. На основе сопоставления рассчитаны факторы кооперативности взаимодействий в кластерах спиртов. Показано, что при переходе от двойных комплексов к кластерам более сложного состава энергия связи увеличивается практически вдвое. Обсужден вопрос о строении кластеров спирта. Впервые определены энтальпии образования водородных связей метанола с кластерами одноатомных спиртов. При сопоставлении полученных значений с энтальпиями образования открытого комплекса метанол-спирт рассчитаны факторы кооперативности. В работе определены энтальпии специфического взаимодействия диэтилового эфира в спиртах и наоборот спиртов в диэтиловом эфире. Значения энтальпий полученных в среде спиртов значительно меньше по величине, чем в диэтиловом эфире. Данный факт связан с реорганизацией структуры самоассоциированной жидкости. Предложена схема взаимодействия диэтилового спирта с кластерами спиртов. Рассчитаны энтальпии кооперативной водородной связи. Определены факторы кооперативности взаимодействия диэтилового эфира с кластерами спиртов. Изучено образование водородных связей хлороформа с кластерами спиртов. Показано, что хлороформ не вызывает реорганизацию ассоциированного растворителя. Определены энергии взаимодействия хлороформа с молекулой и с кластером спирта. Оказалось, что взаимодействие хлороформа с кластерами спиртов носит антикооперативный характер.

**ВЛИЯНИЕ КОЛЕБАТЕЛЬНОЙ РЕЛАКСАЦИИ НА
ФЕМТОСЕКУНДНУЮ ДИНАМИКУ ПЕРЕНОСА ЭЛЕКТРОНА
В РЕАКЦИОННОМ ЦЕНТРЕ ФОТОСИНТЕЗА**

Глебов И.О., Еремин В.В.

МГУ им. М.В. Ломоносова, Химический факультет

Целью работы является моделирование фемтосекундной динамики первичного переноса электрона с донора на мостик в реакционном центре фотосинтетических бактерий с модифицированным феофетином, в котором блокирован перенос электрона с мостика на акцептор [1], с учетом взаимодействия с окружением.

Для описания динамики переноса электрона использовалась модель, в которой состояния донора и мостика описывались двумя смещенными одномерными гармоническими осцилляторами. Белковое окружения рассматривается как набор колебательных мод, взаимодействующих с двухуровневой системой.

Работа состоит из двух частей: определение параметров двухуровневой системы [2] и учет влияния окружения (использовалась теория Редфилда, в которой взаимодействие системы и окружения рассматривается во втором порядке теории возмущений с использованием приближения Маркова). Исходная редуцированная матрица плотности соответствовала спектрально широкому волновому пакету, набор мод термостата считался непрерывным.

Исследовано влияние параметров взаимодействия системы с термостатом (характеристики спектральной функции, амплитуда взаимодействия, температура термостата) на временную эволюцию редуцированной матрицы плотности. Динамика переноса электрона характеризовалась зависимостью от времени заселенностей отдельных адиабатических состояний и средней энергии волнового пакета. Для анализа потери когерентности и нарушения исходной колебательной структуры проведены расчеты матричного элемента когерентно движущегося волнового пакета в редуцированной матрице плотности $\sigma(t)$.

Показано, что скорость потери когерентности и переноса энергии от системы к термостату увеличивается при повышении температуры термостата, интенсивности взаимодействия и эффективной частоты термостата. Время потери когерентности уменьшается с увеличением эффективной частоты термостата.

1. Yakovlev A.G., Shkuropatov A.Y., Shuvalov V.A. *FEBS Lett.*, 2000, V. 466, P. 209.
2. В.В. Еремин, И.О. Глебов, С.С. Разоренова, А.С. Белов, И.И. Юрков. *Ж. физ. химии*, 2006, Т. 80, № 7, в печати.

МЕТОД САМОСОГЛАСОВАННОГО ПОЛЯ В ТЕОРИИ ЖИДКИХ СИСТЕМ

Горчакова Е.С., Ноговицын Е.А.

Институт химии растворов РАН

Современные методы теоретического исследования и моделирования сложных жидких систем – растворов полимеров, сополимеров, коллоидных систем и т.д. [1] можно классифицировать по трем основным описаниям: атомистическому, крупно-структурному и теоретико-полевому. В основе теоретико-полевого подхода или метода самосогласованного поля лежит представление статистической суммы и функций распределения в виде функциональных интегралов; т.е. интегрирование по координатам атомов и молекул заменяется интегрированием по одному или нескольким “флуктуирующим химическим потенциальным полям”[2]. Преимущества теоретико-полевого метода особенно ярко проявляются при исследованиях сложных высокомолекулярных жидких систем.

В данной работе, в рамках теоретико-полевого подхода, исследованы структурные и термодинамические характеристики для систем классических частиц, взаимодействие между которыми описываются потенциалами Гаусса и Морзе[3]. Потенциал Морзе моделирует атом-атомные взаимодействия в жидких системах. Система с потенциалом Гаусса является хорошей и простой моделью для описания равновесных свойств растворов полимеров и ряда других высокомолекулярных соединений.

В настоящей работе вычислены парные функции распределения, средняя потенциальная энергия и давление, проведено сравнение с результатами компьютерного моделирования методом молекулярной динамики.

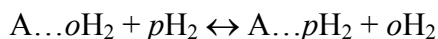
1. Fredricson G.H., Ganesan V., Drolet F. *Macromolecules*. 2002, 35, 16-39.
2. Efimov G.V., Nogovitsin E.A. *Physica*. 1996, A234, 506-522.
3. Горчакова Е.С., Ноговицын Е.А., Пронькин А.М. *Математика и ее приложения*. 2005. №1. 45-50.

**РАЗДЕЛЕНИЕ *ОРТО*- И *ПАРА*-ВОДОРОДА В РЕАКЦИЯХ ОБМЕНА
ЛИГАНДАМИ С ОБРАЗОВАНИЕМ
ВАН-ДЕР-ВААЛЬСОВЫХ КОМПЛЕКСОВ**

Гринев Т.А.

МГУ им. М.В. Ломоносова, Химический факультет

Естественный водород представляет собой смесь молекул в двух различных формах – *орто*- и *пара*- в соответствии с полным ядерным спином. Различие в физических и химических свойствах молекул *oH₂* и *pH₂* можно использовать для разделения или интерконверсии, процессов, важных для технологий производства и хранения газообразного водорода. Важность подобных процессов также трудно переоценить для фундаментальных исследований в области физики низких температур. Одна из перспективных возможностей разделения спиновых форм *H₂* использует различие в теплотах их адсорбции, или энергии связи с поверхностью. Такое же различие характерно и для энергий связи Ван-дер-ваальсовых комплексов. Экспериментально установлено, что распределение спектральных интенсивностей трехатомных комплексов *pH₂* и *oH₂* с галогенид-анионами сильно отличается от естественного. Показано, что причиной обогащения комплексов *орто*-формой являются реакции обмена лигандами, которые можно выразить следующим химическим равновесием:



где $A = Cl^-, Br^-, I^-$. Константа этого равновесия определяется отношением статистических сумм по состояниям и разностью нулевых энергий реагентов и продуктов реакции. Эти характеристики рассчитаны с использованием высокоточных теоретических методов [1]. Определена зависимость статистических сумм, энергетического спектра, полной константы равновесия и отношения концентраций комплексов *pH₂* и *oH₂* от температуры. Установлено, что сдвиг равновесия влево определяется анизотропией потенциала взаимодействия и максимален в случае хлорид-аниона. Теоретические оценки качественно согласуются с экспериментом.

Работа выполнена в рамках проекта РФФИ-05-03-32173.

1. Buchachenko A. A., Grinev T. A., Klos J., Bieske E. J., Szcześniak M. M., Chalasiński G. // *J. Chem. Phys.*-2003.-V.119,N.24.-P. 12931-12945.

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКОГО РАСПАДА КОМПЛЕКСНЫХ ПИВАЛАТОВ ЖЕЛЕЗА(III) И САМАРИЯ(III) МЕТОДОМ ДСК

Грошева А.А

МГУ им. М.В. Ломоносова

Соединения на основе ряда оксидов являются перспективными функциональными материалами для различных отраслей науки и техники, и поиск путей их направленного синтеза является актуальной задачей. В этой связи комплексные пивалаты металлов привлекают значительный интерес как удобные прекурсоры для получения оксидных покрытий. Данные соединения способны разлагаться до соответствующих оксидов в достаточно мягких условиях, что является существенным преимуществом как с точки зрения экономичности синтеза, так и качества целевых материалов. Таким образом, изучение процесса термолиза комплексных пивалатов металлов является практически важной задачей для определения оптимальных условий получения чистых материалов с заданными структурой и свойствами.

Целью настоящей работы является изучение процесса разложения комплексных пивалатов железа (III) $[\text{Fe}_3\text{O}((\text{CH}_3)_3\text{CC}(\text{O})\text{O})_6(\text{H}_2\text{O})_3]^+((\text{CH}_3)_3\text{CC}(\text{O})\text{O})^- \cdot 3\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, самария $[\text{Sm}_2(((\text{CH}_3)_3\text{CC}(\text{O})\text{O}))_6(((\text{CH}_3)_3\text{CC}(\text{O})\text{OH}))_6] \cdot ((\text{CH}_3)_3\text{CC}(\text{O})\text{OH})$ и их эквимольной смеси методами ДСК и РФА. В работе получены данные, описывающие процесс термодеструкции комплексов в атмосфере воздуха, кислорода и гелия при различных температурных режимах сканирования, изучено влияние условий проведения эксперимента на характер процесса и его результат.

Анализ экспериментальных данных позволил предложить наиболее вероятную схему распада пивалатов. По результатам работы сформулированы некоторые практические рекомендации по синтезу ортоферрита самария FeSmO_3 путем разложения смеси комплексных пивалатов железа (III) и самария(III). Определена оптимальная температура взаимодействия – 750°C . Показано, что необходимым условием успешного синтеза является наличие кислорода в реакционной системе, однако увеличение давления кислорода от 0.21 до 1 атм не дает преимуществ ни в отношении минимизации температуры в реакторе, ни в отношении качества полученного продукта.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 05-03-08-203-офи_a). Автор выражает благодарность за оказанную помощь Емелиной А.Л., Майоровой А.Ф., Успенской И.А.

МАСС-СПЕКТРАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ТРИФТОРМЕТИЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ФУЛЛЕРЕНОВ

Грузинская Н.И., Алешина В.Э., Борщевский А.Я., Воробьев В.А., Сидоров Л.Н.

МГУ им. М.В. Ломоносова, Химический факультет

Работа посвящена исследованию трифторметильных производных фуллеренов с использованием различных масс-спектральных методик –высокотемпературной масс-спектрометрии (ВТМС), электрораспыления и матрично активированной лазерной десорбции/ионизации (МАЛДИ). Исследовались смеси трифторметилфуллеренов различного состава, полученные в реакциях с трифторацетатом серебра [1].

Показано, что образование отрицательных ионов трифторметилфуллеренов в газовой фазе при концентрациях, достаточных для масс-спектральных измерений, может успешно осуществляться как в условиях закрытой металлической поверхности (поверхностная термическая ионизация в ячейке Кнудсена), так и в растворах (электрохимическая ионизация) и в химически инертных матрицах органических веществ.

Рассматриваются возможности применения различных масс-спектральных методик как для анализа состава смесей, так и для получения термодинамических величин исследуемых соединений. В частности, определены величины сродства к электрону трифторметильных производных фуллерена C_{60} , исследованы особенности их ионизации методами термической ионизации, электрораспыления и МАЛДИ. Проведено сопоставление полученных масс-спектров с данными высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ).

Методом ВТМС определены энтальпия и энтропия сублимации, а также получен индивидуальный масс-спектр электронного удара впервые синтезированного изомерно чистого соединения $C_{60}(CF_3)_{12}$ [2].

1. Узких И.С. , Дорожкин Е.И., Болталиа О.В., Болталин А.И., *Доклады академии наук*, **2001**, 379, 1-4.
2. Troyanov S.I., Dimitrov A., Kemnitz E., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**, 45 (in press)

К ВОПРОСУ О СОРБЦИИ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ НА ПОРИСТОМ ПОЛИМЕРЕ ПОРОЛАС-Т

Гуськов В.Ю.

Башкирский государственный университет

Исследование сорбентов различной природы методом обращённой газовой хроматографии (ОГХ) позволяет оценить сорбционные свойства сорбентов по отношению к различным органическим соединениям, а также даёт возможность провести сравнение активности различных сорбентов.

В настоящей работе проведено исследование микро-мезопористого (средний радиус пор 15-25 Å, удельная поверхность по десорбции азота при 77 К 670-750 м²/г) полимера Поролас-Т методом ОГХ. Найдены температурные режимы, при которых наблюдается область Генри. Также исследованы температуры, при которых область Генри найдена не была. Показано, что для температур, где найдена область Генри, несмотря на линейность изотермы сорбции и симметричность пиков, наблюдается линейное снижение значений V_g при увеличении вводимой пробы при меньших, чем для области Генри, концентрациях сорбата в газовой фазе. Для температурных режимов без области Генри также наблюдается линейная зависимость между величиной вводимой пробы (n_a) и V_g для всех областей исследованной изотермы, для которой устанавливается равновесие адсорбат – адсорбент. Линейная зависимость описывается уравнением: $V_g = B \cdot n_a + A$ (1). Это говорит о том, что для изучаемого образца описание сорбционных свойств с помощью значений V_g в области Генри не является корректным. Для описания линейной зависимости параметров удерживания от n_a введены поправки на скорость установления равновесия в системе адсорбат – адсорбент и на взаимодействия адсорбат – адсорбат. Показано, что несмотря на введение поправок, линейная зависимость сохранилась. Это означает, что учёт вышеназванных факторов не позволяет полностью описать происходящие процессы. Предположено, что причиной зависимости V_g от n_a является как неоднородность поверхности сорбента, так и наличие большого числа микропор.

Показано, что коэффициенты B уравнения (1) зависят от физико-химических свойств сорбатов абсолютно аналогично V_g . Однако для описания сорбционных свойств значений V_g не подходят из-за их зависимости от n_a . Предложено характеризовать данный сорбент по удерживаемым объёмам, экстраполированным на нулевой объем вводимой пробы, равным коэффициенту A уравнения (1).

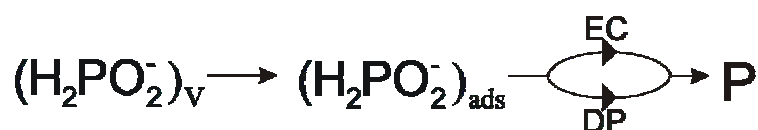
КИНЕТИКА ОБРАЗОВАНИЯ ФОСФОРА ПРИ КАТОДНОМ ВОССТАНОВЛЕНИИ ГИПОФОСФИТ-ИОНА

Долгих О.В.

Воронежский государственный университет

Огромный интерес для современной науки и техники представляют нанокристаллические и аморфные сплавные материалы. Среди них важное место занимают сплавы системы Ni-P, которые благодаря целому ряду ценных свойств давно привлекли внимание исследователей. Широта их использования на практике зависит от возможности получения покрытий с заданными свойствами, которые в первую очередь определяются их составом. Для эффективного управления составом сплава необходимо знание закономерностей парциальных реакций выделения его компонентов, особенно легирующих. Тем не менее, данные о механизме образования фосфора из гипофосфит-иона немногочисленны и противоречивы. В связи с этим целью данной работы было детальное изучение кинетики катодного восстановления гипофосфит-иона в зависимости от ряда факторов и установление механизма данного процесса.

Исследования проводили с помощью методов вольтамперометрии с линейной разверткой потенциала и вращающегося диска, варьируя в широких пределах концентрацию гипофосфита натрия, pH раствора, скорость развертки потенциала и частоту вращения диска на никелевом и платиновом электродах. На основе полученных экспериментальных данных был установлен механизм образования фосфора из гипофосфит-иона, который может быть описан следующей схемой:



где EC – электрохимическая реакция, DP – реакция диспропорционирования

Согласно этой схеме гипофосфит-анион вначале адсорбируется на поверхности электрода, а затем участвует в двух параллельных реакциях – электрохимической и химической. Полностью такой механизм реализуется только на никелевом электроде, тогда как на платине химическая реакция отсутствует, т.к. этот металл не обладает достаточной каталитической активностью в реакции диспропорционирования гипофосфита натрия.

МЕТОД ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ В ИЗУЧЕНИИ ФОСФОРИТОВ ПОСЛЕ МЕХАНОАКТИВАЦИИ

¹Доржиева С.Г., ²Энхтуяа Д., ¹Базарова Ж.Г., ²Амгалан Ж., ³Татаринов А.В.

¹*Байкальский институт природопользования СО РАН,*
²*Институт химии и химической технологии Монгольской АН,*
³*Геологический институт СО РАН*

С целью совершенствования технологической схемы обогащения фосфоритовых руд, исследовано влияние процессов диспергирования (механической активации) на состав фторапатита, слагающего кремнистый тип руд. Образцы фосфоритов Буренханского месторождения, подвергнутые диспергированию и активированию на атриторе (800 об/мин) изучены методом электронной микроскопии. На сканирующем электронном микроскопе фирмы LEO-1240 VP (Англия-Германия) с помощью энергетического анализатора INCA Energy 300 фирмы “Oxford Instruments” при ускорительном напряжении 20 кV исследовано распределение минералообразующих Ca, P, Si, C, O и некоторых элементов примесей в материале исходной и активированной пробы.

В исходном фосфорите около 70 % частиц имеют размер до 10 мкм, 10 % - от 10 до 20 мкм, 20 % - от 20 до 150 мкм. Показана идентичность распределения P и Ca, части Si и O, C находится в межзерновом пространстве.

При 60-минутном измельчении материала исходной пробы размер зерен апатита достигает преимущественно значений 1-10 мкм. Характер распределения элементов по зернам указывает на идентичность полей Ca и P, на обособление Si, большей частью в виде SiO₂, а также на появление небольшого количества силикатных и алюмосиликатных Fe и Ti – содержащих микрофаз. Вследствие этого химический состав выборки зерен обладает более широкими диапазонами изменчивости компонентов.

В целом, при механической активации фосфоритов нарушается стехиометрия минералообразующих элементов и наблюдаются их изоморфные замещения, характеризующие разрушение кристаллической решетки апатита, которое увеличивается к 60 мин активации. Происходит обособление фосфатной части и высвобождение зерен кварца и алюмосиликатного стекла в межзерновое пространство.

Работа поддержана «Фондом содействия отечественной науке» и молодежным грантом Республики Бурятия.

СВОЙСТВА НАФТАЛИНА В ИНДИВИДУАЛЬНЫХ И СМЕШАННЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

Дышин А.А., Елисеева О.В., Киселев М.Г.

Институт химии растворов РАН, Иваново

В докладе обсуждаются результаты по измерению растворимости и плотности нафталина в органических растворителях и их смесях. В качестве растворителей были выбраны алифатические спирты, алканы и их смеси. Выбор растворителей не случаен. Во-первых, предварительные исследования как теоретическими, так и экспериментальными методами выявили ряд структурных и термодинамических особенностей в смесях спиртов с алканами, связанных с проявлением сольвофобных эффектов. В этой связи было изучено влияние добавок полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) на обнаруженные особенности этих смешанных растворителей. Во-вторых, изучение растворимости ПАУ имеет практическое значение в связи с разработкой технологий их экстракции.

Полученные данные по растворимости нафталина в смеси этанол-гептан при 298.15К представлены в сообщении. Наибольшая растворимость наблюдается в гептане, а наименьшая – в этаноле. Это связано со свойствами растворителей, а именно с сольвофобными эффектами. Интересно отметить, что даже небольшие добавки гептана к спирту приводят к увеличению растворимости нафталина.

Плотность измерялась на вибрационном денсиметре при 298.15К. Значения кажущегося и парциального объемов были рассчитаны и обсуждаются в докладе. Плотность растворов увеличивается с ростом концентрации нафталина, и ее значения для смешанных растворителей находятся в интервале между плотностями двойных систем: этанол-нафталин и гептан-нафталин. Совсем другую картину можно видеть на зависимостях объемных характеристик от концентрации. В частности, зависимости кажущегося мольного объема от концентрации растворенного вещества проходят через максимум. Это относится и к чистым и к смешанным растворителям. При мол. долях 0.98 и 0.96 этанола кажущиеся мольные объемы нафталина при малых его концентрациях меньше чем в смеси этанол-нафталин, т.е. небольшие добавки алкана оказывают очень сильное влияние на структуру раствора.

КАЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕТРАСЕЛЕНИТА МАГНИЯ

Дюсекеева А.Т., Рустембеков К.Т.

Карагандинский государственный университет им. Е.А.Букетова

Целью настоящей работы является исследование теплоемкости синтезированного тетраселенита магния - $MgSe_4O_9$. Твердофазный синтез соединения проводили по методике, описанной в работе [1]. Индивидуальность соединения контролировались методами рентгенофазового и химического анализов. Впервые экспериментально в интервале температур 298,15 – 673 К исследована теплоемкость $MgSe_4O_9$ на серийном калориметре ИТ-С-400. В исследованном интервале температур наблюдается монотонное увеличение теплоемкости без каких-либо фазовых переходов.

Математической обработкой экспериментальных результатов выведено уравнение температурной зависимости теплоемкости тетраселенита магния (Дж/(моль·К)): $C_p^0 = (552 \pm 4,8) + (21,5 \pm 9,4) \cdot 10^{-3}T - (86,2 \pm 0,4) \cdot 10^5 T^{-2}$.

Погрешность вычисленного значения $S^0(298,15)$ селенита была оценена на основе погрешностей энтропийных инкрементов ионов, входящих в его состав [2], которые составляют около $\pm 3,0\%$. Далее по известным соотношениям из опытных данных по $C_p^0 \sim f(T)$ и расчетного значения $S^0(298,15)$ были вычислены температурные зависимости термодинамических функций $C_p^0(T)$, $S^0(T)$, $H^0(T)$ - $H^0(298,15)$ и $\Phi^{xx}(T)$.

Результаты представляют определенный теоретический и практический интерес для направленного синтеза соединений с ценными физико-химическими свойствами.

Список литературы

1. *Рустембеков К.Т.* О возможности синтеза полиселенитов и полиселенатов s-элементов //Теоретическая и экспериментальная химия: Материалы междунар. научно-практ. конф., посвящ. 30-летию КарГУ им. Е.А.Букетова. – Караганда: КарГУ, 2002. – С.180-182.
2. *Кумок В.Н.* Проблема согласования методов оценки термодинамических характеристик //В сб.: Прямые и обратные задачи химической термодинамики. – Новосибирск. – 1987. – С.108-123.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМЕ Sm-Ba-O

Ефремова М.М.

МГУ им. М.В. Ломоносова

Некоторые из фаз систем Sm-Ba-Cu-O и Sm-Ba-Mn-O составляют основу функциональных материалов с эффектами высокотемпературной сверхпроводимости (ВТСП) и колоссального магнетосопротивления (КМС). Поэтому изучение фазовых равновесий и термодинамических свойств фаз в системе Sm-Ba-O является начальным этапом создания локальной базы данных, необходимой для оптимизации условий синтеза и эксплуатации керамических материалов.

Работа состояла из 2-х частей – расчетной и экспериментальной. В рамках расчетной части:

проведен критический анализ имеющихся данных по термодинамическим свойствам и фазовым равновесиям в подсистемах Sm-O, Sm-Ba и квазибинарному разрезу Sm₂O₃-BaO;

рассчитана фазовая диаграмма системы Sm-O;

оценены значения параметров взаимодействия расплава Sm₂O₃-BaO,

оценены термодинамические свойства фазы Ba₃Sm₄O₉.

В рамках экспериментальной части:

керамическим способом получена и охарактеризована методами рентгенофазового (РФА) и дифференциально-термического (ДТА) анализа фаза BaSm₂O₄;

с помощью метода электродвижущих сил с фтор-ионным электролитом определены энергии Гиббса ее образования из простых оксидов в интервале температур 982-1094 К:

$$\Delta_f G_{\text{ок}}^{\circ} (\pm 1.0) / \text{кДж/моль} = (53.2 \pm 8.1) + (27.2 \pm 6.8) * 10^{-3} T / \text{К};$$

определена теплота растворения BaSm₂O₄ в 1.07 Н НСl при 298.15 К в герметичном качающемся калориметре с изотермической оболочкой, рассчитана стандартная энтальпия образования этого соединения:
 $\Delta_f H_{298.15}^{\circ} = (54.0 \pm 3.0) \text{ кДж/моль}.$

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 05-03-32960 «Определение условий существования сложных оксидов меди, редкоземельных и щелочноземельных элементов»).

ЛЕТУЧИЕ СОЕДИНЕНИЯ ГАФНИЯ(IV) И ЦИРКОНИЯ(IV): СИНТЕЗ, СТРУКТУРА, СВОЙСТВА

Жерикова К.В., Морозова Н.Б., Байдина И.А., Сысоев С.В., Гельфонд Н.В.,
Стабников П.А., Игуменов И.К.

Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН

В данной работе синтезированы десять летучих комплексов гафния(IV) и циркония(IV) со следующими β -дикетонами: дипивалоилметаном, ацетилацетоном, пивалоилтрифторацетоном, трифторацетилацетоном и гексафторацетилацетоном. Полученные соединения идентифицировали по данным химического анализа, ИК-, ЯМР-спектроскопии и масс-спектрометрии.

Методом РСА получены кристаллографические характеристики и впервые определены структуры хелатов. Из данных о структурах синтезированных комплексов рассчитаны значения энергии ван-дер-ваальсовых взаимодействий молекул в кристалле.

Методом термогравиметрии, статическим методом и методом потока исследованы термическая устойчивость в конденсированной фазе и температурные зависимости давления насыщенных и ненасыщенных паров над комплексами, рассчитаны стандартные термодинамические параметры процессов парообразования ($\Delta H^\circ_{\text{vap}}$ и $\Delta S^\circ_{\text{vap}}$), а также установлены ряды летучести соединений.

На основании полученных данных проведен сравнительный анализ соединений гафния(IV) и циркония(IV) с идентичными β -дикетонами, определено влияния природы центрального атома и концевых заместителей лиганда на строение и свойства комплексов, а также установлена корреляция между структурой и термическим поведением хелатов.

Методом химического осаждения из газовой фазы (CVD) получены тонкие пленки HfO_2 и ZrO_2 с использованием дипивалоилметаната гафния(IV) и трифторацетилацетоната циркония(IV) в качестве исходных соединений. Исследование электрофизических и оптических свойств полученных пленок показало перспективность использования β -дикетонатных производных в CVD-процессах для получения пленок оксидов металлов.

Настоящая работа проведена в рамках гранта РФФИ № 05-03-32-303а.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ИЗОПОЛИАНИОНОВ ВОЛЬФРАМА

Завьялова Е.Г., Радио С.В.

Донецкий национальный университет, Украина

Изучение равновесий в водных растворах изополисоединений и расчет термодинамических характеристик изополианионов d-элементов V-VI групп является одним из научных направлений кафедры неорганической химии Донецкого национального университета. При этом большое внимание уделяется компьютерным технологиям, которые являются эффективным техническим способом построения математических моделей равновесных систем на основе теоретических знаний химической термодинамики и физико-химии растворов (теория Дебая-Гюккеля, метод Питцера).

Для построения математической модели равновесной системы последовательным поиском адекватной модели в форме закона действующих масс используются методы Ньютона (quasi-Newton) и Гауса-Ньютона (Gauss-Newton), реализованные в программе CLINP 2.1 [1], что позволяет рассчитать концентрационные константы КС равновесия образования изополивольфрамат-анионов. Далее методом Питцера (Pitzer) проводятся расчеты термодинамических констант K_o , значения которых позволяют определить величины свободных энергий Гиббса ΔG_o^f образования изополианионов и могут использоваться для термодинамической оценки возможности взаимопревращений изополианионов.

По результатам рН-потенциометрического точечного исследования системы $WO_4^{2-}-H^+-H_2O$ были проведены расчеты K_o и ΔG_o^f для $W_6O_{20}(OH)_26^-$ ($K_o=51,38\pm 0,16$; $\Delta G_o^f= -5407\pm 17$ кДж/моль), $HW_7O_{24}5^-$ ($75,07\pm 0,24$; -5999 ± 20), $W_{12}O_{40}(OH)_{210}^-$ ($119,11\pm 0,25$; -10432 ± 21) и $W_{12}O_{38}(OH)_{26}^-$ ($137,86\pm 0,78$; -10065 ± 56), которые дополняют имеющиеся справочные данные по термодинамическим характеристикам оксоанионов вольфрама(VI), для которых до этого времени имелись только значения $\Delta G_o^f(WO_4^{2-})= -931,358$ и $\Delta G_o^f(HW_6O_{21}5^-)= -5183,976$ кДж/моль [2].

Литература

1. Холин Ю.В. (2000) Количественный физико-химический анализ комплексообразования в растворах и на поверхности химически модифицированных кремнеземов: содержательные модели, математические методы и их приложения. Харьков: Фолио.
2. Термические константы веществ: Справочник в десяти выпусках. / Под ред. акад. В.П. Глушко. М.:ВИНИТИ.(1974); База данных «Термические константы веществ»: <http://www.chem.msu.su/cgi-bin/tkv.pl?show=welcome.html>

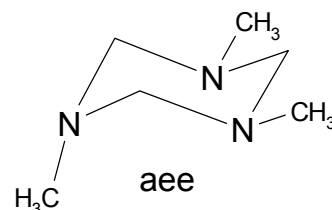
ИССЛЕДОВАНИЕ ТРИС-N-МЕТИЛ-1,3,5-ТРИАЗАЦИКЛОГЕКСАНА МЕТОДОМ ГАЗОВОЙ ЭЛЕКТРОНОГРАФИИ

Зверев В.Г.

МГУ им. М. В. Ломоносова

Ряд замещенных 1,3,5-триазациклогексана представляет значительный интерес для стереохимии в качестве объекта изучения взаимного влияния пирамидальности азота и явления конформационной изомерии в циклах.

В данной работе был изучен конформационный состав N,N,N-триметил-1,3,5-триазациклогексана (ТМАГ) методом газовой электронографии совместно с квантово-химическими расчетами. В качестве возможных основных конформеров были рассмотрены 4 конформера с общей формой цикла, именуемой «кресло», отличающихся расположением групп в аксиальном (а) или экваториальном (е) положении – (aaa), (aae), (aee) и (eee).



Предварительные квантово-химические расчеты, выполненные с использованием метода функционала плотности (B3LYP) и базиса /6-31G(d) предсказывают, что единственным конформером является третий из вышеприведенных (aee) (Рис).

Для каждого конформера были вычислены квантово-химические квадратичные силовые поля, которые использовались для расчета среднеквадратичных амплитуд колебаний атомов и колебательных поправок.

Электронограммы исследуемого вещества были получены в лаборатории газовой электронографии МГУ на приборе ЭГ-100М при температуре 319 К.

Проверка моделей конформеров выявила, что с экспериментальными данными лучше всего согласуется модель конформера с 1-ой метильной группой в аксиальном положении (aee) ($R_f = 4,5 \%$), в то время как остальные конформеры существенно хуже согласуются с электронографическим экспериментом ($R_f = 10-19 \%$).

В результате была экспериментально установлена конформация данного вещества и её основные геометрические параметры: $r_g(\text{C} - \text{N}) = 1,502(21)$ (экзо) и $r_g(\text{C} - \text{N}) = 1,447(12)$ Å° (эндо), $\angle(\text{C} - \text{N} - \text{C}(\text{H}_3)) = 111,1(1,5)^\circ$ и $\angle(\text{N} - \text{C} - \text{N}) = 111,8(1,0)^\circ$.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 05-03-32445а).

ЛАЗЕРНЫЙ ИМПУЛЬСНЫЙ ФОТОЛИЗ КОМПЛЕКСА PtCl_6^{2-} В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

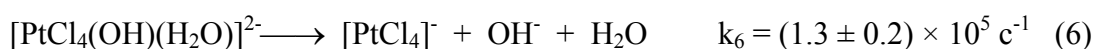
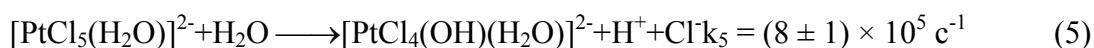
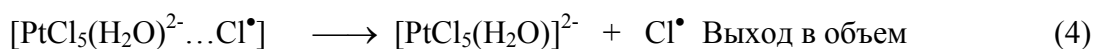
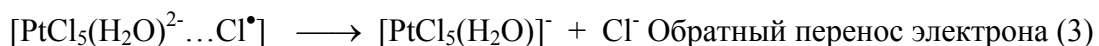
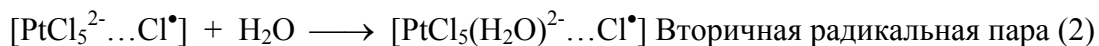
Знаковская И.В.

Новосибирский государственный университет

Комплексы Pt(II, IV) с биоорганическими лигандами широко используются в медицине. Фотохимические процессы соединений Pt представляются перспективным направлением синтеза таких комплексов. Модельным объектом для изучения фотохимии координационных соединений Pt(IV) является комплекс $[\text{PtCl}_6]^{2-}$.

Цель работы – методом лазерного импульсного фотолиза (XeCl лазер, 308 нм) определить природу короткоживущих продуктов фотолиза $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ в водных растворах.

Стационарный фотолиз водных растворов комплекса $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ ($10^{-5} - 10^{-4}$ М) в области 313 нм приводит к его акватации с квантовым выходом 0.19. В экспериментах по лазерному импульсному фотолизу зарегистрировано образование короткоживущих комплексов Pt(III): $[\text{PtCl}_4(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$ и $[\text{PtCl}_4]^-$ (в оптическом спектре наблюдаются полосы в области 410 и 450 нм соответственно) и анион-радикала $\text{Cl}_2^{\bullet-}$ (полоса в области 350 нм). Выход $[\text{PtCl}_4]^-$ не превышает 10% от количества исчезнувших комплексов $[\text{PtCl}_6]^{2-}$. Предложен механизм фотолиза $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ в водных растворах:



Работа поддержана РФФИ (гранты 05-03-32474, 06-03-32110, 06-03-90890-Мол) и Программой комплексных интеграционных проектов СО РАН-2006 (грант № 4.16).

1. I.V. Znakovskaya, Yu.A. Sosedova, E.M. Glebov, V.P. Grivin, V.F. Plyusnin, *Photochem. Photobiol. Sci.*, 4 (2005) 897.

ОРТО- ПАРА-СЕЛЕКТИВНОСТЬ И ИК СПЕКТРЫ ДИВОДОРОДОВ, АДСОРБИРОВАННЫХ НА ЦЕОЛИТЕ LiX

Иванов Е.Б.

МГУ им. М.В. Ломоносова

Один из эффективных инструментов исследования каталитических свойств гетерогенных катализаторов основан на применении ИК-спектров «молекулярных щупов» - молекул, спектры которых чувствительны к особенностям адсорбционных полей на поверхности катализатора. Ранее были популярны такие молекулы как аммиак и оксид углерода. В последнее время им на смену пришли изотопические и ядерно-спиновые модификации молекулярного водорода (диводороды) $o\text{-H}_2$, $p\text{-H}_2$, $p\text{-D}_2$ и $o\text{-D}_2$. Их преимущества: малые размеры молекул, что позволяет проникать в самые маленькие поры, большие сдвиги ИК частот, наличие орто- и пара-модификаций, что приводит к расщеплению в ИК-спектрах адсорбированных молекул.

В докладе предлагается подход, основанный на совместном использовании ИК-спектров и факторов (коэффициентов) разделения орто- пара- диводородов при низкотемпературной адсорбции. В качестве объекта избран хорошо изученный с точки зрения ИК-спектров цеолит LiX, для которого нами впервые получены коэффициенты разделения $o\text{-}p\text{-H}_2$ и $p\text{-}o\text{-D}_2$ в широком интервале температур.

В работе был использован вариант газо-адсорбционной элюентной хроматографии на модифицированных адсорбентах (ЭХМА). Модифицирование осуществлялось в динамическом режиме с применением в качестве газов-носителей как чистых изотопных газов ($e\text{-H}_2$, $e\text{-D}_2$), так и бинарных смесей этих молекул с инертными газами He и Ne. Применение адсорбирующихся газов-носителей позволяет намного расширить интервал доступных температур (до 50К).

Совместный анализ литературных данных по ИК-спектрам и наших результатов по факторам селективной адсорбции орто- пара- молекул позволяет выявить связь между сдвигами ИК-частот и величинами коэффициентов разделения.

Дается предварительное качественное объяснение найденных закономерностей.

СИНТЕЗ, ВЫДЕЛЕНИЕ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ ДВУХ ИЗОМЕРОВ $C_{70}(CF_3)_{12}$

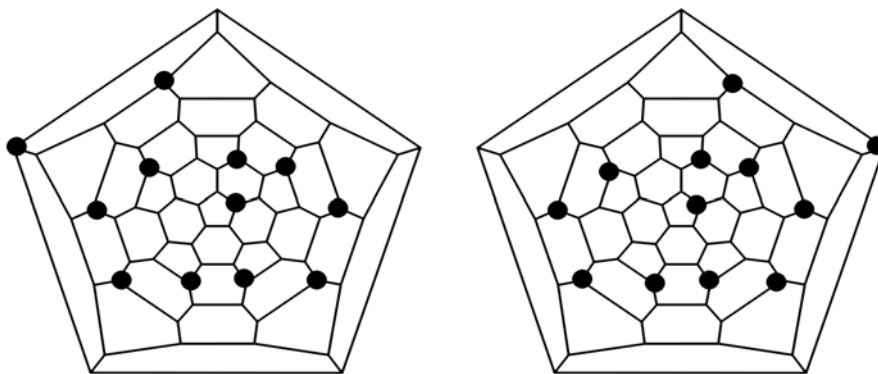
Игнатъева Д.В.

МГУ им. М.В.Ломоносова, Химический факультет

Производные фуллеренов со значительными электроноакцепторными свойствами представляют собой интересные объекты для исследования. В первую очередь это относится к фуллеренам, содержащим присоединенные CF_3 -группы.

В настоящей работе нами был осуществлен ампульный синтез смеси состава $C_{70}(CF_3)_{12} - C_{70}(CF_3)_{18}$ путем взаимодействия C_{70} и CF_3I по методике, описанной в [1]. Разделение продуктов реакции методом ВЭЖХ с применением в качестве элюента гексана на полупрепаративной колонке Cosmosil Buckyprep 10 мм x 25 см позволило выделить два изомера $C_{70}(CF_3)_{12}$. Путем медленного испарения растворителя были получены кристаллы обоих соединений, строение которых было установлено при помощи рентгеноструктурного анализа. Оказалось, что обе молекулы имеют симметрию C_1 (диаграммы Шлегеля приведены на рисунке).

Проведенные квантовохимические расчеты методами AM1 и DFT позволили объяснить причины образования двух данных структур среди большого числа возможных изомеров состава $C_{70}(CF_3)_{12}$. Дополнительные расчеты дипольных моментов выделенных соединений позволили объяснить существенную разницу их времен удерживания.



НОВЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ПЕРЕРАБОТКИ ТИТАНСОДЕРЖАЩИХ ПРОМЫШЛЕННЫХ ОТХОДОВ

Башов А.Б., Изтлеуов Г.М., Башова А.К.

Международный казахско-турецкий университет имени Х.А. Ясави,

Республика Казахстан

В настоящее время титан широко применяется в авиа- и кораблестроении, химической и металлургической промышленности, в этой связи, при переработке металлического титана образуется большое количество отходов данного металла. Переработка этих отходов связана с большими трудностями, так как титан является труднорастворимым, тугоплавким ($t_{\text{плав}}=1725^{\circ}\text{C}$) и твердым металлом.

Одним из перспективных путей решения этой проблемы является растворение отходов титана с последующим синтезом его соединений, находящих широкое применение в различных отраслях легкой и химической промышленности. В этой связи, целью данной работы является исследование электрохимического растворения металлических отходов титана при поляризации промышленным нестационарным током и синтез его соединений. Исследование проводили в кислых, и в нейтральных растворах в специальной установке. В качестве отходов титана использовали титановые стружки Усть-Каменогорского титано - магниевого комбината с содержанием титана не менее 98,45 %.

Изучено электрохимическое растворение металлических отходов титана, использованных в качестве биполярного электрода в кислых растворах (HCl, H₂SO₄), при поляризации промышленным переменным током в зависимости от различных факторов: плотности и частоты переменного тока, концентрации электролита, продолжительности электролиза. С повышением концентрации кислоты, усиливается химическое растворение титана, поэтому кажущийся выход по току растворения титана составляет: 9 М H₂SO₄ - 180% , 9 М HCl -110%.

На основе результатов этих исследований разработаны новые принципиальные схемы технологии получения соединений титана- солей титана(III), гидроксида титана(IV), диоксида титана, сульфата титанила и аммония электрохимическими методами из металлических отходов при поляризации промышленным переменным током, и были получены четыре патента Республики Казахстан.

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ РЯДА НЕОРГАНИЧЕСКИХ СТЕКОЛ СОСТАВА $n\text{TeO}_2\text{-}m\text{ZnO}$

Кандеев К.В., Смирнова Н.Н., Чурбанов М.Ф., Гришин И.А.

*Научно-исследовательский институт химии ГОУ ВПО “Нижегородский
государственный университет им. Н.И. Лобачевского”*

Среди современных неорганических материалов особо значимы неорганические теллуритовые стекла, благодаря комплексу ценных физико-химических свойств: широкая область пропускания, кристаллизационная и коррозионная стойкость, относительно низкая энергия фононов, высокое значение показателя преломления; и областью их потенциального применения в волоконной оптике [1]. Образование, свойства и структурные характеристики стекол системы $n\text{TeO}_2\text{-}m\text{ZnO}$ и продуктов их кристаллизации исследовались методами ИК и КР-спектроскопии, рентгенографии, нейтронографии и термографии [2].

В данной работе, впервые методами прецизионной адиабатической вакуумной в области 6–350 К и динамической сканирующей калориметрии в области 320–650 К изучены температурные зависимости теплоемкости $C_p^\circ = f(T)$ трех образцов теллуритных стекол состава $n\text{TeO}_2\text{-(1-n)ZnO}$ { $n = 65, 70, 80$ мол%}. Определены термодинамические характеристики их расстеклования и стеклообразного состояния; оценены температуры начала кристаллизации. По полученным экспериментальным данным рассчитаны стандартные термодинамические функции: теплоемкость C_p° , энтальпия $H^\circ(T) - H^\circ(0)$, энтропия $S^\circ(T) - S^\circ(0)$ и функция Гиббса $G^\circ(T) - H^\circ(0)$ для области от $T \rightarrow 0$ до 650 К в стеклообразном и “перехожденном жидком” состояниях. Сопоставлены теплоемкости стекол и соответствующих аддитивных смесей оксидов, входящих в их состав. Получены зависимости температур расстеклования, начала кристаллизации и термодинамических функций при $T = 298.15$ К и $T = 600$ К от их состава.

1. Wang J.S., Vogel E.M., Snitzer E. // Opt. Mater. 1994. V. 3. P. 187–203.
2. Burgeret H., Kneipp K., Hobert H., Vogel W. et al // J. of Non-Cryst. Solids. 1992. V. 151. P. 134–142.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (код проекта № 05-03-32363).

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОТОХИМИЧЕСКОГО ХЛОРИРОВАНИЯ УЛЬТРАДИСПЕРСНОГО АЛМАЗА

Карпухин А.В., Корольков В.В.

МГУ им. М.В. Ломоносова, Химический факультет

Галогенирование предварительно восстановленных ультрадисперсных алмазов детонационного синтеза (УДА) представляет собой удобный способ активации их поверхности путем создания на ней электрофильных центров, способных к дальнейшему взаимодействию с широким набором нуклеофильных агентов. Данная синтетическая стратегия широко используется в химии алмазных материалов для получения привитых поверхностных соединений.

Обработанный водородом при 800 °С в течение 5 ч наноалмаз детонационного синтеза марки «УДА-СФ» (удельная площадь поверхности 237 ± 1 м²/г (БЭТ)), подвергали хлорированию (при облучении УФ-лампой) раствором молекулярного хлора в тетрахлорметане. Реакцию проводили в кварцевом реакторе, снабженным перемешивающим устройством.

Концентрацию хлора в образце УДА определяли с помощью рентгенофлуоресцентной спектроскопии (на приборе «Спектроскан-V»). Образец УДА перед анализом длительно выдерживался в вакууме (1 мм рт.ст.) при 70 °С.

В ходе проведенных экспериментов установлено, что при хлорировании УДА в течение 10 ч концентрация хлора в образце составила ~3% масс. Увеличение времени хлорирования до 30 ч позволяет ввести еще 1% хлора. Таким образом, максимальная поверхностная концентрация хлора составляет 2,9 атома Cl на 1 нм². Установлено, что хлорированная поверхность УДА гидролитически стабильна на воздухе, по крайней мере, в течение нескольких часов. Перемешивание хлорированного образца (~3%) в 0.25М NaOH в течение 3 ч приводит к уменьшению концентрации хлора до 0,9%. Показано, что исходный УДА, не подвергавшийся восстановительной обработке, также способен к хлорированию и, в этом случае, концентрация Cl составила ~1%, что подтверждает наличие гидридных групп в исходном УДА и позволяет примерно оценить их «концентрацию» до и после восстановительной обработки.

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ НИТРОАЛКАНОВ

Киселев В.Г.

Новосибирский Государственный Университет,

Институт химической кинетики и горения СО РАН

Алифатические нитросоединения представляют значительный интерес для синтеза высокоэнергетических материалов и окислителей для ракетных топлив. В связи с этим, исследование термического разложения алифатических нитросоединений представляет значительный интерес. Для построения кинетических моделей сложных процессов горения высокоэнергетичных материалов необходимо знание констант скорости всех элементарных реакций, а также их зависимости от температуры и давления. К сожалению, для большей части предполагаемых реакций такие экспериментальные данные обычно отсутствуют. Теоретические расчеты констант скорости требуют знания структуры и свойств реагентов, продуктов и переходных состояний каждой элементарной стадии. С точностью, близкой к экспериментальной (~1-2 ккал/моль), такие данные можно получить с помощью квантовохимических расчетов достаточно высокого уровня.

Настоящая работа посвящена теоретическому изучению механизмов термического разложения нитрозамещенных алканов. Для моно-, ди- и тринитрометана, а также нитроэтана, были оптимизированы геометрии и локализованы переходные состояния первичных мономолекулярных реакций (радикальный распад, изомеризация в нитрит или аци-форму), происходящих в процессе термоллиза этих соединений. Далее были рассчитаны активационные барьеры и теплоты реакций. В ряде случаев вычислены константы скорости реакций в широком температурном интервале (300 - 2000 К) в пределе высоких давлений с использованием канонической или вариационной теории переходного состояния. Рассмотрены также дальнейшие реакции интермедиатов, образующихся в ходе первичных процессов. Все расчеты проводили с помощью современной многоуровневой квантовохимической методики G3 и, для сравнения, методом B3LYP/6-311G(d,p).

Было проанализировано влияние химического строения реагентов на величины активационных барьеров и констант скорости элементарных процессов. Сравнение показало хорошие согласие рассчитанных величин с имеющимися для некоторых реакций экспериментальными данными.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ДИНАМИКИ БАРЬЕРНОГО МИКРОРАЗРЯДА И РАСЧЕТ ДИССИПАЦИИ ТЕПЛА В КАНАЛЕ МИКРОРАЗРЯДА

Киселев М.А., Ткаченко И.С.

МГУ им. М.В.Ломоносова, Химический факультет

Поверхностный барьерный разряда возникает на поверхности диэлектрика разрядной ячейки, когда к высоковольтному электроду прикладывается напряжение порядка нескольких киловольт. Он состоит из микроразрядов, развивающихся в разрядном промежутке вдоль поверхности диэлектрика нормально к катоду. Численное описание модели одиночного микроразряда возможно в рамках 2D приближения на основе совместного решения гидродинамической системы уравнений и уравнения Пуассона с учетом эмиссии с катода. Активный газ-кислород.

Расчеты показали, что формирование канала микроразряда начинается с развития аноднонаправленного стримера. Движение стримера вдоль диэлектрика вызвано развитием и расширением катодного слоя и фотоэмиссией электронов с катода. Катодный слой является источником вторичных электронов. Они поддерживают развитие проводящего канала вдоль поверхности диэлектрика.

Уменьшение переносимого заряда в канале и его накопление на поверхности диэлектрика приводит к прекращению разрядных процессов. Средняя напряженность поля в канале микроразряда достаточна для того, чтобы возбудить молекулы и производить активные атомы кислорода. Эффективность синтеза озона в основном определяется электронными столкновениями. После окончания той фазы разряда, когда основную роль играет электронная компонента, эффективность уменьшается из-за движения ионов во время затухания разряда. Рассчитанная эффективность соответствует измеренным результатам и составляет около 7-9 кВт·час на килограмм.

Следуя полученным результатам, температура в разрядном промежутке между двумя следующими друг за другом микроразрядами увеличивается на 3-10 градусов, что расходится с теоретическим расчетом, полученным в [1]. Благодаря этому, напряжение пробоя уменьшается на 5-8%.

Результаты моделирования показывают, что на базе поверхностного барьерного разряда можно построить производительный озонатор с относительно малым значением удельных энергозатрат на синтез озона.

1. Самойлович В. Г., Гибалов В. И., Козлов К. В.// Физическая химия барьерного разряда Москва: изд-во МГУ, 1989. 176 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ ФОТОЛИЗА О-БЕНЗОХИНОНОВ

Клементьева С.В., Мищенко О.Г.

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского

Под действием УФ и видимого излучения хиноны способны подвергаться многочисленным превращениям. Инициированные светом реакции *o*-бензохинонов важны для синтетической химии, поскольку многие из них аналогий в темновой химии не имеют. Исследование кинетических закономерностей их фотопревращений позволит предложить механизм образования продуктов фотолиза.

В электронном спектре 3,5- и 3,6-ди-*трет.*-бутил-*o*-бензохинонов (3,5-Q и 3,6-Q) имеется две полосы поглощения в области 400 и 600 нм, соответствующих $\pi \rightarrow \pi^*$ и $n \rightarrow \pi^*$ - переходам карбонильных групп. При облучении *o*-бензохинонов вблизи коротковолнового максимума происходит возбуждение молекулы хинона в $S_{\pi\pi^*}$ -состояние с последующей 100%-ной интеркомбинационной конверсией в $T_{n\pi^*}$ -состояние, из которого осуществляются дальнейшие превращения.

Изучение кинетических закономерностей фотолиза 3,5-Q и 3,6-Q в нонане проводилось в кварцевой кювете с $l = 0,55$ см при облучении светом лампы ДРШ-500 с длинами волн 366 нм (3,5-Q, $\lambda_{\max} = 385$ нм) и 405 нм (3,6-Q, $\lambda_{\max} = 400$ нм). Установлен первый порядок фотохимической реакции разложения хинонов по начальной и текущей концентрации и независимость квантового выхода фотопревращения хинонов от их начальной концентрации и интенсивности падающего излучения в интервале $10^{18} - 10^{19}$ квант·с⁻¹·л⁻¹. Квантовый выход составил $0,019 \pm 0,002$ для 3,5-Q и $0,028 \pm 0,001$ для 3,6-Q.

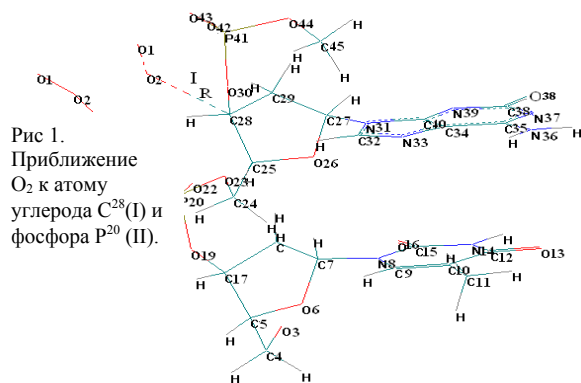
При облучении растворов 3,5-Q и 3,6-Q в нонане с концентрацией порядка 10^{-4} моль/л выделяется около 1 моль СО на 1 моль распавшегося хинона. Таким образом, первичной фотореакцией в этих условиях является декарбонилирование с образованием 2,4- и 2,5-ди-*трет.*-бутилциклопентадиенонов. При повышении концентрации до 10^{-2} моль/л возрастает роль вторичных фотохимических и темновых процессов, а также бимолекулярных фотореакций *o*-бензохинонов. Это приводит к снижению выхода СО и к образованию смеси различных конечных продуктов фотолиза, которые были выделены из растворов в гексане, разделены с помощью препаративной хроматографии и охарактеризованы методами ТСХ, ИК-, УФ- и двумерной ЯМР-спектроскопии, а также методом РСА для кристаллических соединений.

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ МОДЕЛЬНОЙ РЕАКЦИИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ КИСЛОРОДА С ФРАГМЕНТОМ ДНК

Кобзева Т.Г., Кобзев Г.И.

Оренбургский государственный университет

Фотосенсибилизированное повреждение клеток в присутствии света и кислорода (фотодинамический эффект (ФДЭ)) может сопровождаться деструкцией ДНК под воздействием синглетного кислорода. На основании расчетов МК ССП в базе 6-31G** и методом КВ построены кривые сечения ППЭ при сближении триплетного (синглетного) кислорода с атомом фосфора или углерода фрагмента ДНК (Рис 1).



ДНК (Рис 1).

Для каждого из вариантов проведен расчет электронных и спиновых характеристик модельных комплексов 4,6[1,3O₂...2,4фр.ДНК] в интервале межмолекулярных расстояний $R=[2.0\div 5]$ Å с шагом 0.5 Å. Основное состояние комплекса 6[3O₂...фр.4ДНК] для обоих вариантов

соответствует триплетному кислороду, однако при сближении кислорода с C28 кривая ППЭ имеет активационный барьер $E_a=0,56$ эВ и менее глубокий минимум $E_e=0,49$ эВ, что свидетельствует о менее прочном связывании кислорода. Связывание кислорода при сближении O₂ к атому фосфора фрагмента ДНК происходит в окрестности точки $R=3$ Å. Рассчитанная энергия диссоциации $E_e=0,94$ эВ. Стабилизация комплекса обеспечивается обменным взаимодействием вследствие локализации значительной спиновой плотности на фрагментах комплекса, расположенных на значительном удалении друг от друга. Суммарная спиновая плотность на гуанозине и тимидине близка к единице. Два спина локализованы на атомах молекулы кислорода, один спин на атоме кислорода O21 фосфорной группы P20.

Результаты свидетельствуют, что триплетное состояние фр.3ДНК представляет собой бирадикал с двумя спинами, локализованными на атомах кислорода фосфорных групп P20, P41, которые значительно отдалены друг от друга. Сближение 1,3O₂ с фр.1,3ДНК приводит к перераспределению спиновой плотности в комплексе без изменения полного спина системы. Например, в присутствии кислорода на расстоянии $R(O_2-P)=5$ Å в комплексе 3[O₂...фр.3ДНК] спин делокализован на двух атомах кислорода фосфорной группы фр.3ДНК ($\rho(O42)=0.386$, $\rho(O43)=0.699$), а второй спин делокализован по атомам гуанина фрагмента ДНК: $\rho(N36)=0.388$, $\rho(C32)=0.369$, $\rho(O38)=0.265$, $\rho(C34)=0.158$. Это подтверждает тушение синглетного кислорода гуанином в составе фрагмента ДНК и согласуется с экспериментальными данными, согласно которым гуанозин-3/-фосфат является хорошим тушителем синглетного кислорода ($k_{\text{теор}} \text{ равна } 500 \cdot 10^4 \text{ М}^{-1} \text{ с}^{-1}$).

ОКИСЛИТЕЛЬНАЯ ДЕСТРУКЦИЯ ЭТОКСИЛАТОВ АЛКИЛФЕНОЛОВ РЕАКТИВОМ ФЕНТОНА

Козырева Ю.Н.

Белгородский государственный университет

В последнее десятилетие неионогенные поверхностно-активные вещества (НПАВ) типа этоксилатов алкилфенолов подвергаются резкой критике, поскольку они достаточно устойчивы в окружающей среде и медленно подвергаются биоразложению [1]. Однако в настоящее время эти вещества являются практически единственным отечественным видом НПАВ. Встает вопрос о замене этоксилатов алкилфенолов импортными ПАВ, либо о разработке эффективных способов очистки воды от жестких ПАВ, которые предшествуют биодegradации или даже заменяют ее.

В настоящей работе предложено использовать окислительную деструкцию для минерализации этоксилатов алкилфенолов. В качестве окислителей использованы системы пероксид водорода – ионы железа (II) и пероксид водорода – ионы железа (III). Определены оптимальные условия окислительной деструкции оксиэтилированных НПАВ с различной длиной оксиэтильной цепочки – Неонолов АФ 9-12, 9-10 и 9-6 - и выполнена оценка глубины их превращения. Установлено, что на эффективность процесса окисления влияет как концентрация пероксида водорода, так и концентрация ионов железа.

Показано, что для изучения кинетики окислительного разложения НПАВ целесообразно использование тензометрического метода и ВЭЖХ. Установлено, что поверхностное натяжение водного раствора, содержащего Неонол и окислительные реагенты, с течением времени растет до 70 мН/м, что свидетельствует о практически полной деструкции оксиэтилированных изононилфенолов.

Таким образом, химическая деструкция Неонола может стать альтернативой биодegradации, причем возможно регулирование скорости и глубины процесса за счет варьирования концентрации окислительных реагентов. Такой подход позволит сохранить данный вид ПАВ на отечественном рынке до того момента, пока не возобновится производство биологически легко разлагаемых НПАВ.

1. Бочаров В.В. Биоразлагаемость оксиэтилированных алкилфенолов и их производных // Бытовая химия. - 2002. - №8. - С. 4–8.

СТЕПЕНЬ СВЯЗЫВАНИЯ ПРОТИВОИОНОВ МИЦЕЛЛАМИ АНИОННОГО ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНОГО ВЕЩЕСТВА

Колесникова Е.Н.

Белгородский государственный университет

Для расчета термодинамических функций мицеллообразования в растворах ионогенных поверхностно-активных веществ (ПАВ) необходимо знать величину степени связывания противоионов мицеллами β либо степень ионизации мицелл $\alpha=1-\beta$. Их определяют различными методами: по изотермам поверхностного натяжения, по осмотическому коэффициенту, по электропроводности и т.д. Приводимые в литературе значения β , полученные разными методами, часто различаются между собой. При кондуктометрическом определении β в большинстве работ ее находят как отношение наклонов изотерм удельной электропроводности при концентрациях выше и ниже критической концентрации мицеллообразования (ККМ). Анализ литературных данных показывает, что такой метод дает заниженные результаты. В работе [1] выведено уравнение для расчета β мицеллами ПАВ, включающего однозарядные катион и анион, по данным кондуктометрии. Следуя выводу [1], для анионного ПАВ, включающего двухзарядный анион и два противоиона натрия, в предположении образования сферических мицелл нами получено уравнение

$$1000S_2 = \left[\frac{(2n-m)^2}{n^{4/3}} \right] (500S_1 - \lambda(Na^+)) + \left[\frac{(2n-m)}{n} \right] \cdot \lambda(Na^+),$$

где n – число агрегации, m – число связанных противоионов, λ_{Na^+} – эквивалентная электропроводность иона натрия, $\text{См}\cdot\text{см}^2/\text{моль}$, S_1 – тангенс угла наклона изотермы удельной электропроводности при концентрациях ниже ККМ, S_2 – тангенс угла наклона изотермы выше ККМ. Для ПАВ с двухзарядным анионом степень связывания находится как $\beta = \frac{m}{2n}$.

Для гомологического ряда моноалкилсульфосукцинатов натрия формулы $\text{ROOCCH}_2\text{CH}(\text{SO}_3\text{Na})\text{COONa}$, где R – алкил от C_{10} и C_{14} , получены изотермы удельной электропроводности водных растворов и рассчитаны значения степени связывания противоионов.

1. Маркина З.Н., Паничева Л.П., Задымова Н.М. // Коллоидн. журн. 1996. Т.58. С.795.

СОЗДАНИЕ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ ЭКВИВАЛЕНТОВ ХРЯЩЕВОЙ ТКАНИ НА ОСНОВЕ ПОЛИАКРИЛАМИДНОГО ГИДРОГЕЛЯ

¹Кондюрин А.В., ¹Обрезкова М.В., ²Свиридов А.П.

¹МГУ им. М.В. Ломоносова, Химический факультет,

²Институт лазерных и информационных технологий РАН

Создание различных модельных систем («фантомов»), имитирующих конкретные физико-химические свойства различных тканей позволяет решить множество задач, связанных с разработкой измерительных технологий и теоретическим обоснованием использования оптических методов в медицине.

Результатом данной работы стало создание модели хрящевой ткани на основе полиакриламидного гидрогеля (ПААГ), имеющего сходные с биотканью оптические и теплопроводные свойства.

Использование известной методики получения сшитого полиакриламида позволило синтезировать ряд образцов с различным соотношением вода/полимер. Полученные образцы ПААГ и хрящевой ткани носовой перегородки теленка были исследованы методом дифференциальной сканирующей калориметрии. Показано значительное сходство в поведении данных объектов при нагревании. При проведении термоциклирования образцов обнаружены одинаковые экзотермические эффекты при различных температурах.

В работе представлена теоретическая модель, описывающая процессы поглощения ИК-излучения образцом и распространения тепла по его объему. Разработана однородная разностная схема с весами, описывающая неоднородное уравнение теплопроводности в пространстве. Составлен алгоритм нахождения численного решения, который позволил проанализировать температурное поле хрящевой ткани, индуцированное лазерным излучением. Эта информация имеет важное прикладное значение при выборе режимов и тактики облучения хрящевой ткани как при исследовании, так и при проведении лечебных манипуляций.

Исследование физико-химических свойств проводилось методом ИК радиометрии. Данный метод позволяет неинвазивным путем измерить температурное поле на поверхности образца. Нами разработано программное обеспечение, позволяющее рассчитывать значения удельной теплоемкости, коэффициента температуропроводности и коэффициента поглощения ИК-излучения данного диапазона, основываясь на данных ИК радиометрического исследования.

РАЗВИТИЕ ПОВЕРХНОСТИ Ag,Au- И Cu,Au-СПЛАВОВ ПРИ АНОДНОМ РАСТВОРЕНИИ

Королева О.В., Козадеров О.А.

Воронежский государственный университет

Селективное растворение (СР) электроотрицательного компонента А из гомогенного А,В-сплава - основной канал инъекции вакансий в его поверхностный слой. Если концентрация металла А в сплаве велика, то при критическом потенциале $E_{кр}$ накопление сверхравновесных вакансий начинает доминировать над их ассимиляцией стоками. При этом на поверхности электрода появляются протяженные разрушения, а истинная площадь резко возрастает [1]. Морфология сплава определяет скорость его растворения, поэтому кинетика процесса при $E < E_{кр}$ и $E > E_{кр}$ может быть различной. Таким образом, определение критического потенциала развития поверхности сплава, а также изучение его зависимости от состава сплава и коррозионной среды являются обязательными этапами исследования механизма СР.

В работе уточнена предложенная в [2] модель развития поверхности при анодном СР А,В-сплава с преобладанием компонента А. Получены теоретические выражения для критического потенциала, принимающие во внимание различную природу кинетических ограничений процесса при $E > E_{кр}$ (контроль электрохимический, жидкофазно-диффузионный и твердофазно-диффузионный, а также смешанный твердофазно-жидкофазнодиффузионный и электрохимически-диффузионный).

Экспериментально определены критические потенциалы Ag,Au-сплавов (мольная доля серебра 0.65-0.95) в кислом нитратном растворе с разным содержанием ионов Ag^+ , а также Cu,Au-сплавов (атомная доля меди 0.70 и 0.96) в кислом сульфатном растворе с добавлением ионов Cu^{2+} . Обнаружено, что с ростом атомной доли электроположительного компонента (золота) растворение сплава замедляется, ибо критический потенциал в этих условиях резко возрастает. Анализ зависимостей $E_{кр}$ от активности ионов Ag^+ и Cu^{2+} позволяет заключить, что СР Ag,Au- и Cu,Au-сплавов в кислой среде при $E > E_{кр}$ протекает в смешанном жидкофазно-твердофазнодиффузионном кинетическом режиме.

Список литературы:

1. Анодное растворение и селективная коррозия сплавов / И.К. Маршаков, А.В. Введенский, В.Ю. Кондрашин, Г.А. Боков. – Воронеж : Изд-во Воронеж. ун-та, 1988. – 204 с.
2. Sieradzki K. et al. // J. Electrochem. Soc. 2002. V. 149. № 8. P. B370-B377.

ПОЛЯРИЗУЕМАЯ МОДЕЛЬ ТРЕТ-БУТАНОЛА ДЛЯ КОМПЬЮТЕРНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ ЖИДКОСТЕЙ

Крупин С.В., Носков С.Ю., Пуховский Ю.П., Киселев М.Г.

Институт химии растворов РАН

Компьютерное моделирование в настоящее время широко применяется в качестве инструмента для детального исследования структуры и динамики жидкостей. Трет-бутанол является привлекательным объектом для изучения так называемых гидрофобных эффектов, однако отсутствие адекватных моделей для всего ряда спиртов, а в особенности для таких молекул как трет-бутанол затрудняет анализ результатов. Кроме того, в последнее время появилась возможность явного учета многочастичных эффектов в таких системах, во всяком случае в приближении учета молекулярной поляризуемости.

Модель воды, учитывающая поляризуемость на основе осцилляторов Друде была впервые предложена в работах G.Lamoureux с соавторами [1]. В данной работе предложена модель трет-бутанола, в основе которой находится аналогичная [1] идея. Данная модель впервые воспроизводит основные термодинамические, динамические и диэлектрические свойства трет-бутанола с точностью близкой к экспериментальной. В докладе обсуждаются структурные (радиальные функции распределения) и динамические (коэффициенты самодиффузии) характеристики индивидуального трет-бутанола в сравнении с экспериментальными данными[2].

1. G.Lamoureux et al. J.Chem.Phys. 2003, 119, 5185.
2. D.T.Bowron et al., Molecular Physics, 1998, 93, 531.

РАВНОВЕСИЕ В СИСТЕМЕ БИС(ТРИФТОРМЕТИЛСУЛЬФОНИЛ)ИМИД 1-ГЕКСИЛ-3-МЕТИЛИМИДАЗОЛИЯ – ВОДА

Кудленков О.А.

Белорусский государственный университет, Химический факультет

Ионные жидкости (ИЖ), содержащие в своем составе катионы 1-алкил-3-метилимидазолия, обладают рядом привлекательных свойств с точки зрения использования их в качестве растворителей (широкая область существования в жидком состоянии, высокая термическая и химическая устойчивость, пренебрежимо низкое давление пара и т.д.). Внедрение ИЖ в крупномасштабный органический синтез осложнен на данный момент отсутствием достоверных результатов о свойствах этих соединений.

Гравиметрическим методом исследована гигроскопичность бис-(трифторметилсульфонил)имида 1-гексил-3-метилимидазолия $[C_6mim][NTf_2]$. Предел поглощения H_2O этим веществом составляет ~ 0.2 мас.%. Для сравнения была исследована гигроскопичность другой перспективной ИЖ – бромида 1-бутил-3-метилимидазолия $[C_4mim]Br$. Установлено, что кристаллический $[C_4mim]Br$ интенсивно поглощает воду из воздуха и расплывается при поглощении 7 – 8 мас.% воды.

Равновесие в системе $[C_6mim][NTf_2] - H_2O$ было исследовано изопиестическим методом в интервале температур 299 – 338 К. На основании полученных результатов определены парциальные давления воды над системой ИЖ – вода в указанном температурном интервале и рассчитаны коэффициент активности и константа Генри для воды в $[C_6mim][NTf_2]$ (Таблица).

Таблица. Коэффициенты активности и константы Генри для системы ИЖ – вода.

T / K	$x(H_2O)$	K_H / бар	γ
298.9	0.271	0.122	3.69
319.8	0.291	0.327	3.44
329.0	0.338	0.462	2.96
337.5	0.321	0.775	3.12

Примечание: $x(H_2O)$ – мольная доля воды в растворе; K_H – константа Генри; γ – коэффициент активности

AB INITIO ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ФРАГМЕНТОВ МОЛЕКУЛ ПОЛИСАХАРИДОВ С NMMO

¹Кузнецова А.П., ²Петренко В.Е.

¹*Ивановский государственный химико-технологический университет,*

²*Институт химии растворов РАН*

Непосредственная переработка таких полисахаридов, как целлюлоза и хитозан невозможна: в промышленности она осуществляется только через растворы, поэтому поиск экономически доступных и экологически наименее вредных растворителей этих полисахаридов является актуальным. К числу таких растворителей можно отнести оксиды третичных аминов.

Без понимания механизмов сольватации в растворах полимеров невозможна реализация технологических задач. Для разрешения этой проблемы целесообразно использовать квантово-химические расчеты.

В работе исследованы фрагменты макромолекул целлюлозы и хитозана, состоящие из двух остатков. В качестве растворителя этих полисахаридов выбраны чистый N-метилморфолин-N-оксид (NMMO) и его моногидратная форма.

Ab initio исследование выполнено ограниченным методом Хартри-Фока (RHF) в базисе 6-31G* с использованием программы для квантово-химических вычислений Gaussian 98 [1].

Рассчитаны оптимальные конфигурации комплексов и отдельных молекул: равновесные длины связей, валентные и торсионные углы; а также изменения энергетических и геометрических параметров при образовании комплексов целлюлоза/хитозан - NMMO, целлюлоза/хитозан - моногидрат NMMO. Суммарная энергия водородных связей в комплексе фрагмент полисахарида – моногидрат NMMO, рассчитанная как разность между полной энергией комплекса и энергиями его составных частей, оказалась меньшей по сравнению с суммарной энергией водородных связей в комплексе фрагмент полисахарида - NMMO.

1. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al. Gaussian 98, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, 1998.

СТРУКТУРА И РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕЖФАЗНЫХ СЛОЕВ И ЭМУЛЬСИЙ, СТАБИЛИЗИРОВАННЫХ СМЕСЯМИ БЕЛОК–ПАВ

Кукушкина А.Н.

Мурманский государственный технический университет

Эмульсии являются сложными дисперсными системами, разнообразное реологическое поведение которых необходимо рассматривать с учетом свойств образующих их частиц дисперсной фазы и взаимодействий между ними. В качестве стабилизаторов эмульсий в пищевой, фармацевтической, косметической промышленности, медицине широко применяют смеси водорастворимых белков и низкомолекулярных поверхностно-активных веществ (ПАВ). К реологическим свойствам таких эмульсий предъявляются определенные требования на стадии получения, в процессе хранения, транспортировки и использования.

Структурные и реологические свойства межфазных слоев играют важную роль в стабилизации различных эмульсионных систем. Свойства таких эмульсий зависят от взаимодействий между молекулами белка и ПАВ в объеме и на межфазной поверхности, и в большинстве случаев определяются образованием поверхностно-активных комплексов переменного состава. Известно, что образование комплексов происходит в результате электростатических и/или гидрофобных взаимодействий заряженных головных групп и углеводородных радикалов ПАВ с противоположно заряженными и алифатическими аминокислотными остатками белка соответственно.

В данной работе изучены свойства межфазных адсорбционных слоев белка бычьего сывороточного альбумина (БСА), неионного ПАВ Твина 80 и их смесей на границе вода/углеводород, а также свойства модельных эмульсий типа «масло-в-воде» (толуол, диспергированный в воде), стабилизированных смесями БСА – Твин 80. Реологические свойства слоев исследованы методами сдвиговой поверхностной реологии (торсионный реометер ISR1); измерено поверхностное натяжение методом Вильгельми; методом эллипсометрии получены такие характеристики слоев, как толщина слоя, коэффициент преломления, рассчитана адсорбция. Показано влияние строения слоя на реологию концентрированных модельных эмульсий. Полученные зависимости вязкоупругих свойств эмульсий, толщины слоя, коэффициента преломления и поверхностного натяжения от соотношения компонентов в смесях позволяют сделать вывод об изменениях в структуре слоев и объяснить сложное реологическое поведение эмульсий.

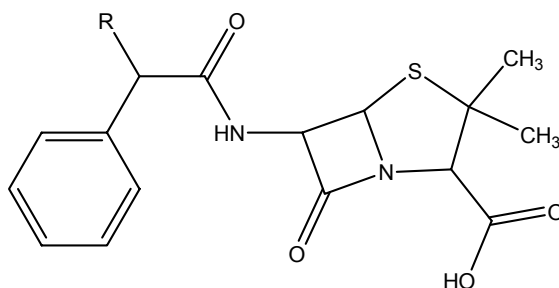
ГИДРОЛИЗ НЕКОТОРЫХ ПЕНИЦИЛЛИНОВЫХ АНТИБИОТИКОВ В ПРИСУТСТВИИ ИОНОВ МЕДИ(II)

Лапшин С.В., Лившиц Е.С., Шляхова Ю.Н.

Тверской государственный университет

Антибиотики группы пенициллина уже давно применяются в медицине для лечения различных заболеваний. Исследованию этих веществ посвящены многочисленные работы. Однако кинетика гидролиза этих антибиотиков пока еще изучена недостаточно. Имеются литературные данные о том, что процесс гидролиза ускоряется в присутствии ионов *d*-элементов.

В данной работе методами поляриметрии и хронопотенциометрии исследована кинетика гидролиза бензилпенициллина (R = H), ампициллина (R = NH₂), и карбенициллина (R = COOH):



Показано, что распад бензилпенициллина и карбенициллина в присутствии ионов меди(II) происходит в одну стадию и представляет собой реакцию первого порядка, присутствие ионов меди(II) ускоряет этот процесс. Рассчитаны константы скоростей реакций. Ампициллин образует с ионами меди(II) устойчивый комплекс. Распад ампициллина в присутствии меди(II) происходит в две стадии: первая – внутримолекулярная перестройка комплекса, вторая – собственно распад с разрывом β -лактамного кольца. Поляриметрический метод для изучения такого процесса неприменим, так как не позволяет определить окончание первой стадии и начало второй. Поэтому был применен хронопотенциометрический метод определения скоростей последовательных реакций. Определены константы скоростей изученных процессов.

Антибиотик	$k_1 \text{ мин}^{-1}$	$k_2 \text{ мин}^{-1}$
Ампициллин	$8,08 \cdot 10^{-6}$	$7,00 \cdot 10^{-6}$
Бензилпенициллин	$2,9 \cdot 10^{-3}$	
Карбенициллин	$3,1 \cdot 10^{-3}$	

ГИДРОФОБНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ И ОБЪЕМНЫЕ СВОЙСТВА БИНАРНОЙ СМЕСИ ВОДА-ИЗОПРОПАНОЛ ПРИ ВЫСОКОМ ДАВЛЕНИИ

Макаров Д.М., Егоров Г.И., Колкер А.М.

Институт химии растворов РАН, Иваново, Россия

Взаимодействия между молекулами воды и растворенного вещества, не сопровождающиеся переносом заряда и образованием химической связи, называются гидрофобными. В растворе вокруг гидрофобных радикалов образуются кластеры из молекул воды, связанных между собой водородными связями. Образовавшиеся Н-связи более устойчивые, чем водородные связи в чистой воде. При увеличении давления меняются упаковка любого индивидуального растворителя и, соответственно, структура смесей из этих компонентов. На структуру воды давление и температура действуют в одном направлении, превращая ее в “нормальную” жидкость, каким является пропанол-2, на структуру которого давление и температура действуют в разных направлениях.

В докладе приводятся и обсуждаются проявления гидрофобного взаимодействия при изменении объемных свойств в смеси вода-изопропанол в интервале температур $T=298-323.15\text{K}$ и давлениях до 100 МПа и во всем интервале составов. Сжимаемость была представлена как: $k = (v_0 - v)/v_0$, где v_0 – удельный объем смеси при атмосферном давлении ($P=0,1013$ МПа), v – удельный объем смеси при давлении P .

Найдено, что на зависимость $k = f(x)$ системы вода-изопропанол (где x – мольная доля неэлектролита в смеси), проходит через минимум. Добавление малых количеств 2-пропанола к воде приводит к уменьшению сжимаемости смеси, что связано с повышением структурированности системы. Стабилизирующее действие неэлектролитов определяется преимущественно объемом гидрофобной части их молекул — и причиной стабилизации является влияние (размещение) неполярных групп молекул неэлектролита на пустоты тетраэдрической структуры воды. Одновременно молекула 2-пропанола с двумя гидрофобными группами $-\text{CH}_3$ может занимать несколько пустот во льдоподобном каркасе воды. Молекулы изопропанола способны образовывать сильные водородные связи сами могут встраиваться в сетку водородных связей без существенного искажения геометрии связей.

Настоящая статья подготовлена и выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 06-03-96322).

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА УРАНОБОРАТА БАРИЯ И ЕГО ДИГИДРАТА

Марочкина М.Н., Смирнова Н.Н., Князев А.В.

Нижегородский государственный университет им. Н. И. Лобачевского

Уранобораты относятся к обширному классу неорганических соединений урана с общей формулой $A^k[UO_2An]_k \cdot nH_2O$, где A^k – одно-, двух-, трехвалентные металлы, An - VO_3^{3-} , SiO_3OH^{3-} , GeO_3OH^{3-} , PO_4^{3-} , VO_4^{3-} , AsO_4^{3-} , NbO_4^{3-} . Соединения указанного состава являются объектами изучения в химии урана, разработке процессов его извлечения из природного сырья и переработке радиоактивных отходов. В связи с этим целью данной работы являлось исследование термодинамических свойств кристаллических $Ba(BUO_5)_2$ и $Ba(BUO_5)_2 \cdot 2H_2O$, которое включало в себя два этапа. На первом этапе методами реакционной калориметрии, были определены их стандартные энтальпии образования при 298.15 К. Экспериментальный термохимический материал был получен с помощью калориметра конструкции С.М. Скуратова.

На втором этапе в адиабатическом вакуумном калориметре БКТ-3 были измерены теплоемкости соединений в области 7 – 320 К, с погрешностью в основном 0,2%. Во всем изученном интервале температур теплоемкость веществ монотонно возрастала, не проявляя видимых аномалий. Полученные экспериментальные данные были использованы для расчета термодинамических функций исследованных веществ в области температур от $T \rightarrow 0$ до 320 К (таблица 1). Значения теплоемкости ниже области измерений получили экстраполяцией экспериментальных точек по функции теплоемкости Дебая.

Таблица 1

Соединение	C_p° , Дж/(моль·К)	$H^\circ(T) - H^\circ(0)$, кДж/моль	$S^\circ(T)$, Дж/(моль·К)	$-[G^\circ(T) - H^\circ(0)]$, кДж/моль
$Ba(BUO_5)_2$	311.9	54.98	348.61	48.95
$Ba(BUO_5)_2 \cdot 2H_2O$	229.7	42.11	282.17	42.02

По полученным в данной работе величинам, а также литературным данным были вычислены стандартные энтропии $\Delta_f S^\circ$ и функции Гиббса $\Delta_f G^\circ$ образования при 298.15 К изученных соединений, а также стандартные термодинамические характеристики реакции дегидратации кристаллического $Ba(BUO_5)_2 \cdot 2H_2O$ при 298.15 К.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты №№ 05-03-32363).

ВЛИЯНИЕ НИЗКОЧАСТОТНОГО АКУСТИЧЕСКОГО ПОЛЯ НА СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА ВОДНО-СОЛЕВЫХ СИСТЕМ

Мерещенко А.С., Скрипкин М.Ю.

Санкт-Петербургский государственный университет

Для характеристики процессов, происходящих в растворах под действием звуковых волн, изучены инфракрасные и электронные спектры поглощения растворов CuSO_4 и CuCl_2 при 25°C после предварительного воздействия звука с частотой 65-105 Гц и без него. Проанализирована зависимость оптической плотности растворов и положения максимума в электронном спектре поглощения от частоты звуковых волн. Показано, что в результате действия звуковых волн увеличивается поглощение раствора, а положение максимума практически не смещается. Причиной наблюдаемого увеличения вероятности d-d перехода являются, по всей видимости, структурные перестройки в сольватной оболочке вследствие изменения колебательного движения молекул воды, вызванного конформационными переходами за пределами первой координационной сферы иона.

Методом инфракрасной спектроскопии с использованием техники двойной разности изучено состояние связи O-D в первой координационной сфере иона Cu^{2+} для растворов, меченных тяжелой водой. Установлено, что при действии акустического поля происходит упрочение связи Cu-O или водородной связи между молекулами воды первой и второй гидратной оболочки иона Cu^{2+} , о чем свидетельствует уменьшение частоты валентных O-D колебаний. Минимальный эффект наблюдается при частотах звука 75 Гц для сульфата и 85 Гц для хлорида меди.

При анализе полученных результатов установлено:

- наличие акустического поля приводит к фазовому переходу второго рода вследствие изменения сетки водородных связей;
- свойства системы изменяются периодически от частоты звука;
- при частотах 75 Гц для сульфата и 85 Гц для хлорида меди (II) раствор имеет наиболее упорядоченную структуру, на что указывает максимум оптической плотности и локальный минимум волнового числа колебаний O-H воды первой координационной сферы иона меди (II) (вследствие ослабления связи Cu-O из-за усиления межмолекулярного воздействия молекул воды).

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ МОДЕЛЬНОЙ СОЛЬВАТНОЙ ОБОЛОЧКИ $O_2 \times 20(C_6H_6)$ И ПЕРВЫХ ВОЗБУЖДЕННЫХ СОСТОЯНИЙ O_2

Мозгунова Е.М.

Оренбургский государственный университет

В ходе настоящей работы неэмпирическими и полуэмпирическими методами исследовались геометрическая структура и электронные свойства модельной сольватной оболочки $O_2 \times 20(C_6H_6)$. В качестве молекул сольватной оболочки использован бензол, который обладает низкой диэлектрической проницаемостью и не взаимодействует непосредственно с кислородом без катализатора, поскольку такая реакция запрещена по спину.

Цель данной работы заключалась в изучении взаимного влияния между сольватируемой молекулой O_2 и сольватной оболочкой методами квантовой химии. Неэмпирические расчеты проводились для триплетного и синглетного состояний кластера $O_2 \times 7(C_6H_6)$. Расчеты проводились с помощью пакета программы HyperChem полуэмпирическими методами MINDO3 и PM3 в приближении RHF, без учета конфигурационного взаимодействия (КВ), а также методом молекулярной механики MM+. Расчет МК ССП кластера $O_2 \times 7(C_6H_6)$, проведенный в базисе 6-31 G в рамках ограниченного Хартри-Фока для открытых оболочек (ROHF), позволил определить спектральные изменения в O_2 и качественно оценить устойчивость исследуемого кластера в зависимости от спинового состояния молекулы кислорода.

В ходе работы выявили, что наблюдается сокращение длины связи О-О кислорода в сольватной оболочке (1,319 Å) по сравнению с изолированной молекулой O_2 (1,169 Å); соответственно происходит снижение частоты колебания связи в молекуле O_2 в окружении 7 молекул бензола (соответственно, $\nu=919,78$ 1/см и $\nu=887,68$ 1/см). Также значения энергий молекулярных орбиталей π_g молекулы O_2 в комплексе $O_2 \times 7(C_6H_6)$ принимают меньшие значения, в отличие от изолированной молекулы кислорода, что свидетельствует об уменьшении потенциала ионизации O_2 при сольватации. Расчеты *ab initio* указывают на индуцирование незначительной спиновой плотности на атомах диамагнитных молекул бензола (порядка 0,001) под влиянием парамагнитной молекулы кислорода и перераспределение двух неспаренных спинов между фрагментами модельного кластера без изменения полного спина системы. Полученные данные свидетельствуют о каталитическом действии сольватной оболочки на активизацию связи О-О молекулы кислорода.

ЗАЩИТА КАДМИРОВАННОЙ В ЭЛЕКТРОЛИТЕ С ОРГАНИЧЕСКИМИ ДОБАВКАМИ СТАЛИ ОТ МИКРОБИОЛОГИЧЕСКОЙ КОРРОЗИИ

Мямина М.А.

Российский государственный университет имени И. Канта, Калининград

Значительная часть коррозионных разрушений металлов во многих природных и производственных средах является результатом биологической коррозии. Опасность бактериальной коррозии состоит в том, что бактерии быстро размножаются и легко приспосабливаются к изменениям физических, химических и биологических условий среды [1]. Особая роль в ускорении коррозии металлов принадлежит сульфатредуцирующим бактериям (СРБ). Основным метаболитом СРБ H_2S – стимулятор коррозии стали [2] и абсорбции ею водорода, выделяющегося на катодах локальных коррозионных элементов.

Наиболее перспективным для борьбы с коррозией металла в присутствии СРБ является использование ингибиторов с биоцидной активностью. Задачей исследования было получение количественных данных по эффективности ингибирующего коррозию действия (ЭИКД) пяти производных антипирина на процесс электрохимической коррозии Cd - покрытия в водно-солевой среде, содержащей СРБ, об изменении ее физико-химических характеристик и оценке бактериального титра («численности» бактерий) в процессе.

В коррозионных исследованиях применяли стальные образцы с Cd покрытием с включенными в него ОС в процессе формирования электроосадка в сульфатном электролите кадмирования.

Установлено, что молекулы органических соединений, встраиваясь в кадмиевое покрытие в процессе его формирования на катоде, переходят в коррозионную среду и, включаясь в метаболическую цепь превращений микроорганизмов, тормозят их жизнедеятельность, оказывая при этом ингибирующее действие на процесс коррозии, замедляя ее скорость в 10 раз.

Литература

1. Андреев Е.И., Козлова И.А. Литотрофные бактерии и микробиологическая коррозия.-Киев: Наукова думка, 1977.
2. Герцог Э.А. Коррозия стали в сероводородной среде. – М.: Металлургия, 1964.- 315с.

АДСОРБЦИЯ ЭТИЛЕНА НА КЛАСТЕРАХ ЗОЛОТА: ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОМ ФУНКЦИОНАЛА ПЛОТНОСТИ

И.В., Пичугина Д.А., Кузьменко Н.Е.

МГУ им. М.В. Ломоносова, Химический факультет

Каталитические свойства наночастиц золота обусловлены адсорбцией и активацией на их поверхности различных веществ, в частности углеводородов [1]. Основными параметрами, влияющими на свойства катализатора, являются размер, структура и заряд нанокластера.

Целью работы явилось систематическое изучение структуры кластеров золота Au_n ($n=3-22$) и выявление закономерностей реакции адсорбции на них этилена на основании квантово-химического расчета. В качестве метода расчета использовался метод функционала плотности (DFT) с функционалом PBE и базис SBK. Расчеты проводились с помощью программы Природа.

Расчет малоатомных кластеров золота различного строения (цепь, плоская и полиэдр) подтвердил литературные данные [2] об их плоском строении. Для средних кластеров наиболее стабильной является объемная конфигурация. Зависимость энергии связи в кластерах на один атом золота от количества атомов в кластере носит немонотонно возрастающий характер.

Для наиболее стабильных малых кластеров золота расчет адсорбции на них этилена выявил, что энергия сорбции с ростом n уменьшается от 36 до 12 ккал/моль для Au_3 и Au_8 соответственно. При этом для каждого кластера возможно образование аллильных комплексов с этиленом различной структуры.

Результаты подтвердили известное строение малых и средних кластеров золота, величина и характер адсорбции на них этилена зависит от состава кластера и максимальная для Au_3 .

Работа выполнена при финансовой поддержке программы ведущие научные школы РФ (ПИ-112/001/056)

1. R.J.Baxter, G.Teobaldi, F.Zerbetto, Langmuir, 2003, 19, 7335
2. L.Xiao, L. Wang, Chemical Physics Letters, 2004, 392, 452

ОПТИЧЕСКИЕ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОНДЕНСИРОВАННЫХ СИСТЕМ АКТИВИРОВАННЫХ Ti^{3+} И V^{4+}

Батяев И.М., Немшанова С.А., Нечушкин М.Л.

*Российский государственный педагогический университет им. А.И. Герцена,
Санкт-Петербург*

В данной работе получено и исследована серия стекол $30 K_2O - 20 Al_2O_3 - 50 P_2O_5$ активированных Ti^{3+} и V^{4+} .

Конденсированные системы получены при помощи высокотемпературного синтеза с добавлением рассчитанного количества оксида ванадия (IV) в одно стекло и оксида титана в другую систему и варки стеклообразных систем в инертной среде при температурах 1200-1250 °С [1-3].

Исследованы некоторые физико-химические и спектрально-люминесцентные свойства полученных систем при 293 К. Результаты спектрального анализа полученного оптического материала свидетельствуют об искаженной октаэдрической координации ионов титана в исследуемом стекле [2]. Объяснены причины различия физико-химических свойств данных стекол при идентичной структуре электронных уровней титана и ванадия [3]. Предложены варианты применения полученных стеклообразных веществ [2,4].

Полученные данные исследованных систем сведены в таблицу.

	Ti_2O_3	VO_2
Показатель преломления, n_D	1,497	1,510
Плотность, ρ , г/см ³	2,66	2,610
Концентрация ионов	$5,5 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$	0,082 моль/см ³
Максимум поглощения, λ_{max} , нм	595 и плечо 740	860 и плечо 690
Параметр расщепления кристаллическим полем, см ⁻¹	3294	11628
Максимум люминесценции, λ_{max} , нм	890 и плечо 800	980 и плечо 930
Молярный коэффициент экстинкции, ϵ_{max} , моль ⁻¹ см ⁻¹	6,2	5,1
Средняя длительность люминесценции, τ , мкс	10	12

Список литературы:

1. Батяев И.М., Кобежиков Ю.Г. // Оптика и спектроскопия. 1998. 8-1, 68-70.
2. Батяев И.М., Клещинов Е.Б. // Оптика и спектроскопия. 1997. Т.23. N.21. 7-11.
3. Батяев И.М., Линников С.В. // Журнал общей химии. 1998. 68. 1211.
4. Батяев И.М., Суханов С.Б. // Оптика и спектроскопия. 1992. Т.72. N.6. 1367-1370.

КАЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ СОПОЛИМЕРОВ МОНООКСИДА УГЛЕРОДА С ЦИКЛИЧЕСКИМИ ОЛЕФИНАМИ

Никищенкова Л.В., Смирнова Н.Н.

НИИ химии ННГУ им. Н.И. Лобачевского

Рассмотренные в настоящей работе чередующиеся сополимеры монооксида углерода (СО) с норборненом и его производными обладают рядом ценных свойств и, будучи многотоннажными продуктами, находят широкое применение.

Ранее [1] был исследован образец сополимера 5-этилиденбицикло[2,2,1]-гепта-2-ена (этилиденнорборнена) с СО. В настоящей работе методами высокоточной адиабатической вакуумной и динамической калориметрии в области 6-450 К изучены температурные зависимости теплоемкости $C_p^\circ = f(T)$ сополимеров СО с норборненом (СОНБ) и винилиденнорборненом (СОВНБ) с погрешностью, в основном, 0.2 % в области 6-350 К и 1,5% в области 350-450 К.

По полученным экспериментальным данным определены термодинамические характеристики физических превращений сополимеров, происходящие в рассматриваемом температурном интервале, вычислены стандартные термодинамические функции C_p° , $H^\circ(T) - H^\circ(0)$, $S^\circ(T) - S^\circ(0)$ и $G^\circ(T) - H^\circ(0)$ для области от $T \rightarrow 0$ К до 450 К.

В калориметре со статической бомбой и изотермической оболочкой измерены энергии сгорания образцов при 298.15 К, рассчитаны энтальпия сгорания ΔH_c° и стандартные термодинамические параметры реакций образования сополимеров из простых веществ $\Delta_f H^\circ$, $\Delta_f S^\circ$ и $\Delta_f G^\circ$ при $T = 298.15$ К.

Полученные в настоящей работе и литературные данные использованы для расчета $\Delta_{pol} H^\circ$, $\Delta_{pol} S^\circ$ и $\Delta_{pol} G^\circ$ - термодинамических характеристик синтеза СОНБ и СОВНБ в области 0 – 350 К при стандартном давлении при проведении реакции в массе.

1. Быкова Т. А., Смирнова Н. Н., Никищенкова Л. В. Тез. докл. конф. “Перспективы развития химии и практического применения алициклических соединений” – Самара: СамГТУ, 2004. 90 с.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты №№ 05-03-32363).

МИЦЕЛЛЯРНАЯ ТРАНСФОРМАЦИЯ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ОЛИГОЭТИЛЕН ОКСИДА И НИТРАТОВ Ln

Осипова В.В., Селиванова Н.М., Самигуллин Ф.М., Галяметдинов Ю.Г.

Казанский государственный технологический университет,

Институт полимеров

Супрамолекулярная организация лиотропных жидких кристаллов базируется на отдельных структурных блоках, элементарным из них является мицелла, формой, размером и структурой которой определяется тип получаемой мезофазы[1].

Методами тензиометрии и кондуктометрии определена критическая концентрация мицеллообразования (ККМ) в водных растворах неионогенного ПАВ – монододецилового эфира декаэтиленгликоля $C_{12}H_{25}O(CH_2CH_2O)_{10}H$ и кристаллогидратов нитратов Ln(III): La, Eu. Установлено, что в присутствие ионов лантаноидов ККМ сдвигается в область более низких концентраций.

Методами кондуктометрии и вискозиметрии изучены структурные переходы в концентрированных растворах, связанных с изменением форм мицелл. Для системы $C_{12}EO_{10}/H_2O$ установлены температурный и концентрационный диапазон трансформационного перехода от сферической к цилиндрической мицеллы. Показано, что введение иона La в систему $C_{12}EO_{10}/La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O/H_2O$ сдвигает концентрационный интервал в сторону меньших значений, а температурный диапазон начала трансформационного перехода сдвигается в область более высоких значений.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 04-03-32923.

1. Surface effects of lyotropic liquid crystalline phases of nonionic surfactants. P. Lang, R. Steitz, Chr. Braun. Colloids and Surfaces, №163, 2000, P.91–101.

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ РАЗМЕРНОГО И ЗАРЯДОВОГО ЭФФЕКТОВ ФОТОАКТИВНОСТИ АРИЛАЗИДОВ

¹Ошкин И.В., ²Будыка М.Ф.

¹МГУ им. М.В. Ломоносова, Химический факультет,

²Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка

Основным критерием фотоактивности арилазидов может считаться заполнение в низших возбужденных состояниях молекулярной орбитали σ -типа (свободной в основном состоянии), являющейся разрыхляющей по N-N₂ связи [1]. По сравнению с простыми фотохимически активными одноядерными арилазидами, более сложные соединения, содержащие азидогруппу, имеющие несколько сопряженных ароматических колец, существенно отличаются по фотохимическим свойствам [2].

Целью данной работы являлось уточнение исследований [3] по изучению влияния размерного и зарядового эффектов на фотоактивность арилазидов с помощью полуэмпирических методов PM3 и AM1 (программы MORAC 2002) за счет детального анализа поверхностей потенциальных энергий, соответствующих различным арилазидам. Исследовался ряд соединений, у каждого члена которого было различное количество бензольных колец, «прикрепленных» к 4-азидопиридину. При более детальном исследовании поверхности потенциальной энергии в области найденных точек минимума, было установлено, что, при возбуждении, у фотоактивных азидов значение угла NNN уменьшается на 30-35°, энергия σ^* -орбитали по связи N-N₂ уменьшается \approx на 3,5эВ, положительный заряд группы N₂ принимает близкое к нулю значение, увеличивается длина связи N-N₂. Одновременно было установлено, что использовавшиеся полуэмпирические методы часто дают ошибку в определении глобального минимума на ППЭ, «застревая» в точках локальных минимумов. Эта проблема устранялась последовательным решением задач по оптимизации геометрии молекул при фиксированных характеристических параметрах (угол NNN и длина связи N-N₂) и затем уже полной оптимизации геометрии молекул при варьировании всех параметров в основном и возбужденном состояниях. Таким образом, были доказаны предположенные в [3] размерный и зарядовый критерии фотоактивности арилазидов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант №03-03-32116).

1. Budyka M.F., Zyubina T.S.// J. Mol. Struct. (Theochem). 1997, v.419, p.191.
2. Будыка М.Ф., Зюбина Т.С., Кантор М.М.// Журн. физ.химии. 2000, т.74, с.1115.
3. М.Ф.Будыка, И.В.Ошкин // Химия высоких энергий, 2005, Т. 39, №.4, с.259.

ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КОМПОЗИЦИИ ФУЛЛЕРЕН–ПОЛИФЕНИЛЕНОКСИД

Пенькова А.В.

Санкт-Петербургский государственный университет

Фуллерены обладают уникальным комплексом физико-химических свойств, их введение в полимерные системы приводит к созданию композиций с новыми характеристиками. Можно полагать, что даже при комплексообразовании π -электронная система фуллерена подвергается минимальным изменениям, сохраняя уникальность свойств в составе полимерной композиции. Объектом модификации в данной работе выбран поли(2,6-диметил-1,4-фениленоксид) (ПФО), выпускаемый промышленностью многих стран и используемый как конструкционный и мембранный материал. Исследование ориентировано на изучение физико-химических характеристик полимерных пленок для разработки новых мембран.

Композиции фуллерен C_{60} – полифениленоксид (C_{60} –ПФО) с содержанием C_{60} до 10 вес. % были получены в растворе толуола. Пленки (толщина $\sim 60 \mu\text{m}$) сформированы при выпаривании толуольных растворов на целлофановой поверхности при 40°C . При модификации ПФО фуллереном C_{60} происходит образование комплекса донорно-акцепторного типа, причем связанная в комплекс молекула C_{60} способна к дополнительным межмолекулярным взаимодействиям, что приводит к физической сшивке макромолекул и увеличению плотности. Плотность пленок определяли флотационным методом в растворе сахарозы при 25°C .

Контактные углы смачивания поверхностей пленок ПФО и 2% C_{60} –ПФО водой и этанолом были определены по методу Вильгельми. Установлено, что добавки C_{60} приводят к существенному изменению контактных углов. В присутствии C_{60} увеличивается контактный угол смачивания водой и усиливается гидрофобность полимера. В случае этанола фуллерен C_{60} уменьшает контактный угол, что свидетельствует об увеличении сродства к этанолу исследуемого полимера. Для оценки характера взаимодействия C_{60} –ПФО композиций с жидкостями, в среде которых возможна их эксплуатация, была изучена равновесная сорбция паров этанола и воды пленками ПФО и 2% C_{60} –ПФО, а также рассчитаны параметры Флори–Хаггинса. Установлено, что модификация ПФО фуллереном оказывает существенное влияние на свойства полимерных композиций.

Автор благодарит с.н.с. Г.А.Полоцкую и проф. А.М.Тойка (кафедра химической термодинамики и кинетики СПбГУ) за помощь и консультации.

КАТОДНОЕ ПОВЕДЕНИЕ СИЛИЦИДОВ МЕТАЛЛОВ ГРУППЫ ЖЕЛЕЗА В КИСЛЫХ ЭЛЕКТРОЛИТАХ РАЗЛИЧНОГО СОСТАВА

Поврозник В.С., Шейн А.Б.

Пермский государственный университет

Интерметаллические и металлоподобные соединения различного состава оказываются перспективными при поиске новых электродных материалов, обладающих высокой коррозионной стойкостью и низким перенапряжением водорода. Вместе с тем, в литературе практически полностью отсутствуют систематические данные о поведении силицидов в растворах кислот.

Цель данной работы – исследовать процесс катодного выделения водорода на силицидах металлов подгруппы железа и составляющих их компонентах в сернокислом электролите и влияние ряда галогенид-ионов различной концентрации на этот процесс. Исследуемыми материалами служили силициды металлов подгруппы железа (FeSi, CoSi, NiSi) и составляющие их компоненты (Fe, Co, Ni, Si с чистотой 99.99 масс.%). Электрохимические исследования реакции выделения водорода (р.в.в.) были проведены на потенциостате ПИ-50-1 с использованием метода поляризационных кривых.

Полученные результаты указывают на то, что в случае силицидов практически всегда по степени торможения катодного процесса галогенид-ионы образуют ряд: $Cl^- < Br^- < I^-$. Однако, на силицидах они не вызывают такого резкого торможения р.в.в. как на чистых металлах, что связано с влиянием галоидных ионов в основном на атомы металла в подрешетке силицида. Показано, что присутствие галоидных ионов вызывает смещение Ψ' -потенциала в отрицательную сторону, увеличение скорости стадии разряда и усиление контроля катодной реакции по стадии рекомбинации.

Установлено, что на атомах металлов в соединении реакция выделения водорода облегчается по сравнению с атомами этого же металла в своей собственной фазе, что подтверждается уменьшением порядков катодной реакции для моносилицидов металлов подгруппы железа по сравнению с величинами для чистых металлов.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОВЕРХНОСТНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ПОЛИОЛЕФИНКЕТОНОВ

Попова М.Ю., Богданова Ю.Г.

МГУ им. М.В. Ломоносова, Химический факультет

Методом смачивания исследованы поверхности новых полимеров класса полиолефинкетон. Полиолефинкетон – это строго чередующиеся сополимеры оксида углерода (II) с олефинами. Перспективы использования этих полимеров определяются их высокой прочностью, термостабильностью, доступностью сырья для их синтеза, а также – возможностью регулировать их поверхностные свойства путем введения новых функциональных групп по карбонильной группе. Определение поверхностных характеристик полимеров в различных средах дает возможность рекомендовать их для использования в медицине и микроэлектронике.

Были использованы 2 полимера – двойной сополимер (пропилен–СО) и тройной сополимер (этилен-пропилен–СО), для которых на основании краевых углов натекания, оттекания и избирательного смачивания были определены: удельная свободная поверхностная энергия (σ_{sv}), межфазная энергия (σ_{sw}) на границе с полярной (вода) и неполярной (октан) средами (σ_{so}).

Показано, что введение в двойной сополимер этилен-СО – звеньев приводит к значительному увеличению σ_{sv} и гидрофилизации поверхности полимера. Межфазная энергия на границе полимер-вода для исследованных объектов значительно выше критериального значения $\sigma_{sw} = 1-3$ мДж/м² для биосовместимых материалов. Предварительные эксперименты по адсорбционному модифицированию поверхностей полимеров белками показали возможность снижения σ_{sw} и обеспечения биосовместимости.

Низкое значение межфазной энергии пропилен-СО на границе с октаном свидетельствует о хорошей адгезии этого полимера к неполярным носителям. В то же время сравнительно невысокое значение межфазной энергии его на границе с водой обеспечивает хорошую адгезию этого полимера и к полярной фазе. Это дает возможность рекомендовать данный полимер для использования в микроэлектронике для создания слоистых материалов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, код проекта 05-03-32555.

КОЭФФИЦИЕНТЫ COPE ХЛОРИДА ВОДОРОДА В СМЕСЯХ ВОДА–ОДНОАТОМНЫЙ СПИРТ ПРИ ТЕМПЕРАТУРЕ 298,15K

¹Прибаченко А.А., ¹Соколов В.Н., ^{1,2}Сафонова Л.П.

¹Ивановский государственный химико-технологический университет,

²Институт химии растворов Российской академии наук

Термоэлектрохимический метод, основанный на измерении температурных коэффициентов напряжения симметричных термогальванических элементов и интерпретации полученных результатов с использованием основных положений неравновесной термодинамики, позволяет без каких-либо допущений получить значения стандартные энтропии термодиффузионного переноса электролита $S_{\pm}^{*,0}$, молярной энтропии движущегося в растворе потенциалопределяющего иона $S_i^{=0}$ и коэффициента Cope σ_{\pm}^0 .

В данной работе представлены результаты экспериментального исследования термогальванических цепей с хлорсеребряным и хингидронным электродами в системе HCl – H₂O – ROH (R=Me, Et, i-Pr, n-Pr). Определены коэффициенты Cope и стандартные энтропии термодиффузионного переноса хлорида водорода, энтропии движущихся ионов H⁺ и Cl⁻ при 298 K.

Обнаружено, что процесс термодиффузии хлорида водорода в области состава 0 – 0.9 мол. долей спирта характеризуется положительными значениями S_{HCl}^{*0} и, соответственно, отрицательными величинами σ_{\pm}^0 , убывающими по абсолютной величине с ростом концентрации спирта. В безводном спирте наблюдается смена знаков указанных величин. Таким образом, термодиффузионный перенос электролита в направлении "холодной" зоны термоэлектрохимических систем при увеличении содержания ROH в смешанном растворителе заметно снижается и при $x > 0.9$ мол. долей спирта переходит в концентрирование HCl в "горячей" зоне.

На основе теории Эйгара рассчитаны значения энтропии термодиффузионного переноса и стандартной парциальной молярной энтропии индивидуальных ионов. Проведено обсуждение полученных результатов с привлечением основных положений теории термодиффузионного переноса в растворах электролитов Де-Бетюна.

МАГНЕТОХИМИЧЕСКИЕ И ЭПР-ИССЛЕДОВАНИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ И ТВЕРДОФАЗНЫХ БЕНЗТИАЗОЛИЛФОРМАЗАНАТОВ Fe(II) И Fe(III)

Горбатенко Ю.А., Резинских З.Г., Первова И.Г., Липунов И.Н.

Уральский государственный лесотехнический университет

Применение в качестве структурообразующих лигандов – 1-арил-3-алкил(фенил)-5-(бензтиазол-2-ил)формазапов с координационно-активными O- и N-донорами позволило разработать синтетические подходы к получению комплексов железа различного состава (Fe|6N|, Fe|4N,O|, Fe|3N,O|), для которых возможно превращение магнитоупорядоченного состояния или спиновые переходы.

Комплексом физико-химических методов (электронной, ИК-, ЭПР-спектроскопии, масс-спектрометрией и статической магнитной восприимчивостью) установлено, что варьируя природу и положение заместителей в ароматическом кольце формазаповой цепочки можно получать металлхелатные узлы различной устойчивости и стереохимии. Так, при отсутствии заместителей в арильном фрагменте формируется устойчивый металлокомплекс состава $L_2Fe(II)$ ($\mu_{эфф}^2 = 0.5–0.05$ М.Б.), наличие *орто*-ОН- или *орто*-COOH-группы приводит к формированию либо спин-свободного октаэдра d^2sp^3 состава $LFe(III)$ ($\mu_{эфф}^2 = 3.9–4.4$ М.Б.), либо тетраэдра $sp^3 – L_2Fe(III)$ ($\mu_{эфф}^2 = 2.6$ М.Б.) с вовлечением в состав координационного окружения иона железа атома кислорода от гидрокси- или карбоксигруппы. Синтезированные парамагнитные координационные соединения по данным ЭПР исследований представляют комплексы, содержащие железо как в низкоспиновом ($S=1/2$, $g=1.976–2.092$), так и высокоспиновом ($S=5/2$, $g=2.151–2.158$) состоянии с ромбически-искаженным строением координационного узла ($g\sim 4.2–4.3$). В диапазоне температур от 114 до 455 К их соотношение не изменяется ($I_{nc}/I_{ec} = 2 \pm 0.2$).

Иммобилизация 1-(2-гидрокси-5-сульфофенил)-3-метил-5-(бензтиазол-2-ил)-формазапата железа по ионному механизму на анионит АН-18×10 позволила получить твердофазный металлокомплекс, в ЭПР-спектре которого наблюдаются достаточно интенсивные линии как от низкоспиновых ($g\sim 1.972–2.163$), так и высокоспиновых ($g\sim 2.8\pm 0.1$) комплексов. Установлено, что твердофазный формазапнат, в отличие от его гомогенного аналога, является спин-переменной системой, поскольку с понижением температуры количество низкоспиновых комплексов возрастает.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ №05-03-32023.

КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ И УСТОЙЧИВОСТЬ ГИДРОБРОМИДОВ ДИПИРРОЛИЛМЕТЕНОВ, ИХ ОКСА- И ТИА-ЗАМЕЩЕННЫХ

¹Румянцев Е.В., ²Антина Е.В.

¹Ивановский государственный химико-технологический университет,

²Институт химии растворов РАН

Настоящее исследование направлено на изучение колебательных состояний NH-связи в дипирролилметенах, их окса- и тиа-замещенных с целью установления спектральных закономерностей, обусловленных спецификой молекулярной структуры (наличие системы делокализованных π -электронов и гетероатомов) и разработкой критериев оценки устойчивости соединений по данным ИК-спектроскопии. Анализ полученных результатов свидетельствует, что сопряженные гетероциклы дипирролилметенов, как правило, имеют колебательные спектры, характерные для вторичных аминов. Выявлено, что основное аналитическое значение имеет поглощение в области $3400\text{--}3500\text{ см}^{-1}$, соответствующее валентным колебаниям NH-связей. Кроме валентных колебаний, в диапазоне $1590\text{--}1650\text{ см}^{-1}$ наблюдаются высокоинтенсивные полосы деформационных колебаний связей N–H.

Сравнительный анализ результатов ИК-спектроскопии и данных дифференциального термического анализа позволил обнаружить корреляции между энтальпиями испарения ($\Delta_{\text{vap}}H$) газообразного HBr из кристаллических солей дипирролилметенов в процессе их термодеструкции в атмосфере кислорода воздуха и значениями $\nu_{\text{N-H}}$. Как известно, величины $\Delta_{\text{vap}}H$ достаточно точно отражают энергию межмолекулярных взаимодействий, в данном случае, связей $\geq\text{N}\cdots\text{HBr}$ в солях. Для соединений алкилзамещенных дипирролилметенов корреляция описывается уравнением: $\Delta_{\text{vap}}H = -3.7711(\nu_{\text{N-H}}) + 13073$, $R^2 = 0.9446$; а для соединений с гетероатомным замещением: $\Delta_{\text{vap}}H = -3.8338(\nu_{\text{N-H}}) + 13174$, $R^2 = 0.9534$. Анализ корреляционных уравнений свидетельствует, что уменьшение значений $\nu_{\text{N-H}}$ сопровождается увеличением величин $\Delta_{\text{vap}}H$. Данная закономерность вызвана тем, что при усилении делокализации положительного заряда по π -системе хромофора возрастает вклад ионной составляющей в энергию связи $[\text{H}_2\text{L}]^+\cdots\text{Br}^-$, что и приводит к повышению величин $\Delta_{\text{vap}}H$ бромоводорода за счет увеличения энергетической устойчивости соли. Таким образом, данные ИК-спектроскопии кристаллических образцов солей дипирролилметенов могут быть использованы для сравнительной оценки их устойчивости.

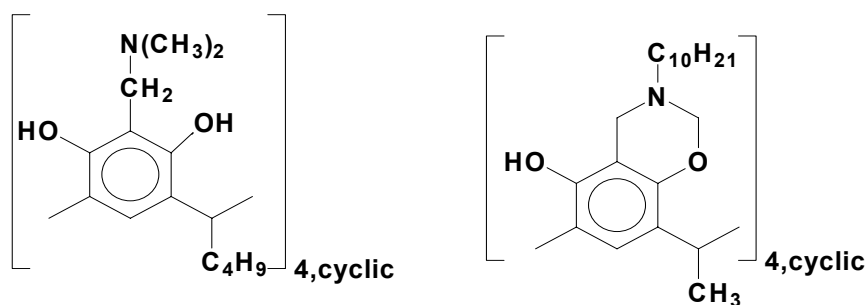
Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 06-03-96341).

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА СУБФАЗЫ НА ПОВЕДЕНИЕ ЛЕНГМЮРОВСКИХ МОНОСЛОЕВ ДИФИЛЬНЫХ КАЛИКС[4]РЕЗОРЦИНАРЕНОВ

Румянцева С.С., Русанова Т.Ю.

Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского

Каликс[4]резорцинарены (КРА) - представители молекул-рецепторов, имеющих чашеобразную форму и способных к селективному комплексообразованию по типу гость-хозяин. Пленки Ленгмюра-Блоджетт (ЛБ) на основе КРА используются в качестве ультрафильтрующих мембран и чувствительных слоев химических сенсоров. Целью данной работы явилось изучение влияния рН субфазы и присутствия в ней ионов металлов на поведение монослоев двух производных КРА (рис.) на границе раздела фаз воздух/жидкость и их перенесение на твердую подложку в виде пленок Ленгмюра-Блоджетт.



Поведение монослоев на поверхности жидкой субфазы изучалось с помощью экспериментальных зависимостей поверхностное давление – площадь, приходящаяся на молекулу в монослое. Установлено, что наиболее стабильные монослои КРА образуются в нейтральной и слабощелочной средах. Наличие ионов металлов (Cu²⁺, Ni²⁺, La³⁺, Eu³⁺) приводит к снижению давления коллапса монослоя и увеличению предельной площади на молекулу, причем наибольшие изменения наблюдались в случае ионов Cu²⁺. Адсорбция ионов Cu²⁺ монослоями КРА-1 интерпретирована с использованием уравнения Гиббса-Шисковского.

На основе исследованных монослоев получены пленки ЛБ на кварцевых и кремниевых подложках. Методом эллипсометрии определены показатель преломления и толщина пленок. Наличие металлов в пленках подтверждено методом масс-спектрометрии.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, проект № 04-03-32946.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА ФУЛЛЕРЕНОВОГО КОМПЛЕКСА $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_7\text{C}_{60}]_2$

Рученин В.А., Маркин А.В.

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,

Химический факультет

Неослабевающий рост исследований разнообразных химических, физических и физико-химических свойств фуллерита C_{60} позволяет получать многочисленные его функциональные производные. Так, в результате реакций взаимодействия $\text{C}_{60}\text{Na}_n(\text{THF})_x$ с $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ были впервые получены димерные фуллереновые комплексы состава $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_n\text{C}_{60}]_2$. Термодинамические свойства соединений данного класса к настоящему времени не изучены, однако, ясно, что они необходимы как характеристики фундаментального характера, а также для выявления особенностей процесса димеризации фуллерена C_{60} .

Впервые методами прецизионной адиабатической вакуумной калориметрии в области 6-340 К и высокоточной дифференциальной сканирующей калориметрии в области 320-610 К изучена температурная зависимость теплоемкости $C_p^o = f(T)$ фуллеренового комплекса $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_7\text{C}_{60}]_2$. В температурном интервале 448-570 К выявлен необратимый эндотермический эффект, обусловленный процессом дедимеризации исследуемого образца. При его нагревании определены и проанализированы стандартные термодинамические характеристики процесса дедимеризации, полученные данные сопоставлены с соответствующими характеристиками для изученных ранее димера $[\text{C}_{60}]_2$ и фуллерида $[(\eta^6\text{-Ph}_2)_2\text{Cr}]^+[\text{C}_{60}]^-$ и сделаны некоторые заключения о природе процесса дедимеризации, влиянии лиганда на разрыв связи между соседними фуллереновыми молекулами. По экспериментальным данным рассчитаны стандартные термодинамические функции для области от $T \rightarrow 0$ до 445 К.

Значения низкотемпературной теплоемкости ($T < 60$ К) $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_7\text{C}_{60}]_2$ использованы для оценки его фрактальной размерности D и соответственно характера гетеродинамичности его структуры. Таким образом, установили, что $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_7\text{C}_{60}]_2$, как и димер $(\text{C}_{60})_2$, имеет цепочечную структуру, в отличие от гранецентрированной кубической фазы фуллерита C_{60} , для него $D=3$.

ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ БЫСТРЫХ РЕАКЦИЙ НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА ФАЗ

Сайфутдинов А.М., Половняк В.К.

Казанский государственный технологический университет

Изучена модельная ионно-молекулярная реакция окисления тиосульфат аниона (водная фаза) йодом (органический растворитель). Показано, что скорость реакции на границе раздела фаз определяется количеством вещества в мономолекулярном слое на границе раздела фаз, что позволяет обычными методами (фотокалориметрия, спектрофотокалориметрия) измерять скорости реакций с значениями констант первого порядка до 10^8 - 10^{10} с^{-1} .

Изучена температурная зависимость константы скорости реакции псевдопервого порядка (по йоду) на границе вода – органический растворитель (гексан, гептан, октан, изооктан, циклогексан, бензол, толуол). Рассчитаны значения энергии активации модельной реакции для различных растворителей (см. таблицу).

Таблица. Константы скоростей и энергии активации
реакции $\text{I}_2 + \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ на границе водно-органических фаз

	Темпе- ратура	гексан	гептан	октан	изооктан	цикло- гексан	бензол
Констан- та скорости (с^{-1})	5 °C	$1.69 \cdot 10^7$	$1.36 \cdot 10^7$	$9.11 \cdot 10^6$	$1.13 \cdot 10^7$	$5.75 \cdot 10^6$	$3.52 \cdot 10^7$
	25 °C	$1.77 \cdot 10^7$	$1.71 \cdot 10^7$	$1.08 \cdot 10^7$	$1.17 \cdot 10^7$	$6.56 \cdot 10^6$	$5.76 \cdot 10^7$
	35 °C	$2.07 \cdot 10^7$	$1.89 \cdot 10^7$	$1.17 \cdot 10^7$	$1.34 \cdot 10^7$	$8.18 \cdot 10^6$	$6.48 \cdot 10^7$
	45 °C	$2.15 \cdot 10^7$	$2.30 \cdot 10^7$	$1.50 \cdot 10^7$	$1.43 \cdot 10^7$	$8.36 \cdot 10^6$	$7.35 \cdot 10^7$
E^\ddagger (кДж/моль)		6.73	12.79	12.02	6.47	9.62	25.28

ФУЛЛЕРИД НАТРИЯ Na_6C_{60} : СИНТЕЗ И СВОЙСТВА

Самохвалов П.С., Егоров А.В., Скокан Е.В.

МГУ им. М. В. Ломоносова, Химический факультет

Образец Na_6C_{60} , был синтезирован термобарическим методом из фуллерита C_{60} и металлического натрия в специальной самоуплотняющейся ампуле с последующим длительным отжигом в вакууме.

Контроль степени протекания реакции интеркалирования атомов Na в кристаллический C_{60} осуществлялся методом спектроскопии ЯМР на ядрах ^{13}C и ^{23}Na . По динамике изменений спектров был сделан вывод об окончании реакции. В спектре ЯМР ^{23}Na (стандарт – раствор NaCl) присутствуют два сигнала с хим. сдвигами в (148,0) м.д. и (-2,3) м.д., что свидетельствует о наличии двух типов ионов натрия в образце; отличие от спектров из литературных источников заключается в положении второго сигнала, который в нашем случае указывает на практически полный перенос заряда на углеродный каркас молекул C_{60} . В полученных спектрах ЯМР на ядрах ^{13}C , в отличие от ранее опубликованных, появляются дополнительные сигналы при (112) и (75) м.д. помимо сигнала с хим. сдвигом в (176) м.д. Это может быть объяснено образованием полимерных форм, аналогичных образующимся в других фуллеридах щелочных металлов и фазах высокого давления фуллерена C_{60} .

По результатам рентгенофазового анализа установлено, что синтезированный фуллерид натрия имеет ГЦК структуру, количество и положение рефлексов соответствует литературным данным для Na_6C_{60} .

Вольтамперометрические исследования фуллерида Na_6C_{60} проводили в симметричной ячейке с платиновыми электродами, что позволило исключить влияние возможной ионной проводимости на результаты измерений. Исследование температурной зависимости проводимости в интервале 300 – 550 К показало, что фуллерид натрия Na_6C_{60} , также как и фуллериды калия и рубидия аналогичного состава, является диэлектриком. В отличие от последних, Na_6C_{60} обладает малой электронной проводимостью металлического характера, которая при 300К составляет $0,33 \text{ См}\cdot\text{см}^{-1}$ (для фуллеридов калия и рубидия эта величина составляет $\sim 10 \text{ См}\cdot\text{см}^{-1}$).

МЕХАНИЗМ РЕКОМБИНАЦИИ ПЕРОКСИЛЬНЫХ РАДИКАЛОВ: НОВЫЙ ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ ВЗГЛЯД

Семесько Д.Г., Хурсан С.Л.

Башкирский государственный университет, г. Уфа

Реакции с участием пероксильных радикалов играют ключевую роль в процессе жидкофазного окисления органических соединений кислородом воздуха. В данной работе с помощью *ab initio* и DFT-методов с интенсивным учетом корреляционной энергии показана предпочтительность образования тетроксидов RO₄R на начальной стадии гибели пероксирадикалов. Тетроксид является одним из представителей класса полиоксидов RO_nR, поэтому изучено конформационное поведение полиоксидов, построены конформационные ППЭ, локализованы стационарные точки и переходные состояния конформационных переходов.

С помощью композитных методов семейства Gaussian в сочетании с изодесмическим подходом изучена термохимия органических полиоксидов, вычислены энтальпии образования и прочности O-O связей в этих соединениях. Показано, что энтальпия образования MeO_nMe линейно возрастает с увеличением длины кислородной цепочки от 3 до 8 атомов (полиоксидный инкремент $\Delta_f H^\circ(\text{CH}_3\text{O}_{n+1}\text{CH}_3) - \Delta_f H^\circ(\text{CH}_3\text{O}_n\text{CH}_3)$ составляет 43.9 ± 0.7 кДж/моль). Обсуждается термодинамическая вероятность существования полиоксидов с $n > 4$.

В приближении CCSD(T)/6-311G(d,p)//CCD/cc-pVDZ проанализированы различные варианты механизма гибели ROO, предложенные Расселом, Беннеттом, Бенсоном, Денисовым. Показано, что в случае третичных пероксирадикалов основным каналом расщепления образующегося тетроксида является гомолиз нецентральных O-O связей. Для первичных и вторичных RO₄R предложены альтернативные схеме Рассела пути трансформации. Выявлена роль и пути деструкции триоксильного радикала как ключевого интермедиата рассматриваемых процессов. Основным результатом работы является обоснованная с квантово-химических позиций схема гибели ROO, полностью согласующаяся со всеми известными экспериментальными закономерностями.

Работа выполнена при финансовой поддержке АВЦП Министерства образования и науки Российской Федерации "Развитие научного потенциала высшей школы", код проекта РНП.2.2.1.1.6332.

ЭПР-СПЕКТРОСКОПИЯ ПРОТОЛИТИЧЕСКОЙ СПОСОБНОСТИ ТЕТРАГИДРОНИКОТИНА В СРЕДЕ ТОЛУОЛА

Стадник И.Л., Овчинникова А.В., Масалимов А.С.

Карагандинский государственный университет имени Е.А. Букетова

Алкалоиды, представляющие собой биологически активные соединения приобрели значительный интерес у исследователей в области химии и биохимии. На данный момент синтезировано большое количество производных алкалоидов и изучение их протолитической способности явилось целью наших исследований.

В качестве спинового зонда был использован 3,6-ди-трет.бутил-2-оксифеноксил (СР I), спектр которого представляет собой триплет дублетов. При добавлении в систему СР I - толуол тетрагидроникотина (ТГН) регистрировалась спектральная картина протонного обмена (рис.1), что позволило нам оценить кинетические параметры реакции и рассчитать активационный барьер процесса, которые представлены в таблице 1. Для сравнения также приведены кинетические параметры пиперидина (ПП), анабазина, являющегося гомологом никотина, а также его гидрированного производного - α , β' – дипиперидила (α , β' -ДПП).

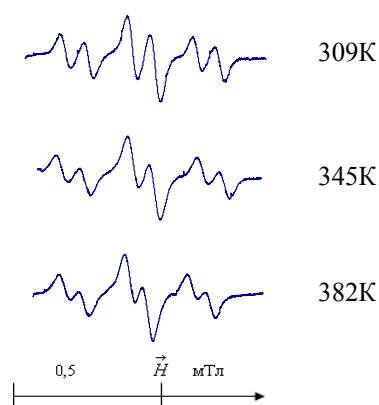


Рисунок 1

Таблица 1

№	Название	$k_{обм}(293K)$	k_0	$E_{акт}$
1	ТГН	$(5,0 \pm 0,2) \cdot 10^8$	$1,8 \cdot 10^9$	$3,1 \pm 0,3$
2	ПП	$(6,3 \pm 1,0) \cdot 10^8$	$5,87 \cdot 10^9$	$5,4 \pm 0,5$
3	Анабазин	$(8,6 \pm 0,1) \cdot 10^8$	$7,5 \cdot 10^9$	$5,3 \pm 0,3$
4	α, β -ДПП	$(1,6 \pm 0,1) \cdot 10^9$	$1,2 \cdot 10^{10}$	$4,9 \pm 0,4$

Казалось бы, тетрагидроникотин должен по основным свойствам превосходить алкалоид анабазин, однако наблюдалась обратная картина.

Несмотря на гибкость молекулы, в тетрагидроникотине водородная связь между подвижным протоном и атомом азота пирролидинового цикла, присутствующая в молекуле анабазина и способствующая растяжению NH-связи, а также облегчающая отрыв протона от атома азота шестичленного цикла, недостаточно сильна. По всей вероятности, это связано с наличием метильного заместителя, экранирующего подход к основному центру, что и приводит к некоторому снижению протолитической способности.

ИЗУЧЕНИЕ МЕТОДОМ ЭПР НИТРОКСИЛЬНЫХ РАДИКАЛОВ, АДСОРБИРОВАННЫХ НА ПОВЕРХНОСТИ SiO₂

Страз Е.Л., Чернова Д.А.

МГУ им. М.В. Ломоносова, Химический факультет

Большой интерес вызывает использование метода парамагнитного зонда для изучения катализаторов и адсорбентов, в частности таких широко распространенных, как силикагель, окись алюминия, алюмосиликаты, цеолиты. Однако до сих пор остается не ясно, какую информацию о состоянии адсорбированной молекулы можно получить в ходе такого исследования. Поиску ответа на этот вопрос посвящена настоящая работа.

В качестве парамагнитных зондов в работе использовали 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-N-оксил (ТЕМПО) и 2,2,6,6-тетраметил-4-оксопиперидин-N-оксил (ТЕМПОН). Стабильные радикалы наносили на поверхность аэросила и цеолитоподобного мезопористого молекулярного сита МСМ-41.

Проведен анализ температурной зависимости формы спектров ЭПР в широком интервале температур. Обнаружено, что температурную зависимость можно разбить на две области – низкотемпературную, в которой температура мало влияет на форму спектра ЭПР, и высокотемпературную, в которой спектр ЭПР значительно меняется в зависимости от температуры. Показано, что нитроксильный зонд ТЕМПОН сильнее взаимодействует с поверхностью адсорбента, чем ТЕМПО.

Проведено количественное моделирование экспериментальных ЭПР-спектров радикала ТЕМПО, адсорбированного на поверхности аэросила, и радикала ТЕМПОН, адсорбированного на поверхности МСМ-41. Показано, что в температурном интервале от 77К до 191К молекулы зонда участвуют в либрационных движениях. Полученные в ходе моделирования количественные характеристики либрационного движения позволяют определить расположение молекулярного зонда относительно поверхности.

Исследовано поведение зондов, адсорбированных на поверхности, в присутствии посторонних адсорбатов – кислорода и паров воды. Показано, что адсорбция воды при температуре выше 200К приводит к увеличению вращательной и поступательной подвижности молекул зонда. Обнаружен необычный эффект уменьшения интенсивности сигнала спектров ЭПР в присутствии кислорода при 77К. Зарегистрированы кинетические кривые изменения амплитуды спектра ЭПР при напуске кислорода в образец и получены количественные характеристики процесса.

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЙ РАСЧЁТ МИЦЕЛЛЯРНЫХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ МОНОДОДЕЦИЛОВОГО ЭФИРА ДЕКАЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ

Стрелков М.В., Селиванова Н.М., Галяметдинов Ю.Г.

Казанский государственный технологический университет

Повышенный интерес к организованным в наномасштабе материалам наблюдается как в фундаментальных, так и в прикладных исследованиях, обусловленных новыми технологическими применениями. Одним из актуальных путей создания высоко организованных структур являются процессы самоорганизации наномасштабных строительных блоков на основе лиотропных жидких кристаллов. Понимание процесса распределения вещества лиотропных мезофаз в процессе их самоорганизации, основывается на изучении отдельных структурных элементов лиотропной системы, их взаимодействия и пространственной упаковки. Структурным элементом лиотропных жидких кристаллов на основе неионогенных ПАВ является мицелла. По заданному структурному элементу и закономерностям заполнения объема может быть смоделирована архитектура макросистемы.

В работе представлен квантово-химический расчёт структуры молекулы монододецилового эфира декаэтиленгликоля с учётом влияния растворителя и определены её геометрические характеристики рядом эмпирических и полуэмпирических методов (ММ+, Am1), а также с помощью молекулярной динамики по методикам, описанным в [1, 2].

Показана хорошая корреляция экспериментальных – длины развернутого радикала и объема полярной части молекулы, полученных из результатов тензометрических исследований и результатов квантово-химического расчёта.

1. H. S. Rzepa, M. H. Smith and M. L. Webbet. A Crystallographic, AM1 and PM3 SCF-MO Investigation of strong OH n-Alkene and Alkyne Hydrogen Bonding Interactions. J. Chem. Soc., Perkin Transaction 2, 1994, 703.
2. G.D.Smith, D.Y.Yoon, R.L.Jaffe, R.H.Colby, R.Krishnamoorti and L.J.Fetters, *Macromolecules*, 1996, **29**, 3462.

КОРРЕЛЯЦИОННЫЙ МЕТОД РАСЧЕТА ЭНТАЛЬПИИ ИСПАРЕНИЯ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ

Стречень А.А.

Белорусский государственный университет, Химический факультет

Многие жидкости обладают чрезвычайно низкими значениями давления насыщенного пара вплоть до температур их термической устойчивости [1, 2]. Поэтому, для технологического применения такого рода жидкостей часто необходимо иметь хотя бы оценочные значения энтальпии испарения и давления насыщенного пара. Примером такого рода веществ служат ионные жидкости.

Разработан корреляционный метод расчета энтальпии испарения ионных жидкостей на основе правила Стефана (Stefan) [3] и представления Фоукса (Fowkes) [4]:

$$\Delta_{\text{vap}} H^{\circ} = A \cdot (\sigma \cdot V_{\text{m}}^{2/3} \cdot N_{\text{A}}^{1/3}) + B,$$

где A – коэффициент, σ – поверхностное натяжение, V_{m} – молярный объем вещества, N_{A} – число Авагадро, B – вклад в энтальпию испарения вещества за счет недисперсионных взаимодействий. Коэффициенты A и B были найдены методом наименьших квадратов и составили $A = 1.121 \cdot 10^{-3}$, $B = 2.4$ кДж·моль⁻¹ ($B = 1.9, 8.7$ и 22.6 кДж·моль⁻¹ для углеводородов, альдегидов и спиртов соответственно). Относительные отклонения расчетных величин от экспериментальных значений энтальпии испарения не превышают 2 %.

Проведен расчет энтальпии испарения для набора из 19 ионных жидкостей с использованием полученного корреляционного соотношения. Сопоставлены расчетные значения энтальпии испарения с экспериментальными величинами для 4 ионных жидкостей.

1. Paulechka Y.U., Kabo G.J., Blokhin A.V., Vydrov O.A., Magee J.W. and Frenkel M.L. // J.Chem.Eng.Data, 2003, 48, 457-462.
2. Zaitsau Dz.H., Kabo G.J., Paulechka Y.U. and Strechan A.A. // Thermochimica Acta, 2005, 439, № 1-2, 158-160.
3. Шукин Е.Д., Перцов А.В., Амелина Е.А. // Коллоидная химия. М.: Высшая школа, 2004, с. 445.
4. Fowkes F. M. // J. Phys. Chem. 1963, 67, 2538-2541.

ИЗУЧЕНИЕ РАВНОВЕСИЯ ИОННОГО ОБМЕНА В ПРОЦЕССЕ СОРБЦИИ ГЕРМАНИЯ АНИОНИТОМ АН-31-Г ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

Строганова Е.А.

Оренбургский государственный университет

Прогресс, достигнутый в последнее время в областях автоматики, радиотехники, приборостроения и преобразования различных видов энергии, в значительной степени обусловлен применением германия в полупроводниковой технике. Это требует вовлечения в производство германия новых источников сырья. В Оренбургской области к потенциальным сырьевым источникам для получения этого ценного элемента относятся пыли металлургических производств, месторождение бурых углей и руды благородных металлов. Гидрометаллургическая переработка таких источников связана с извлечением германия из хлоридсодержащих водных растворов с низкой концентрацией Ge (менее 10 мг/л). В настоящей работе приводятся результаты исследования ионообменного извлечения германия из бедных модельных растворов.

Изучение зависимости степени сорбции германия из водных растворов от природы ионита, pH и концентрации хлорид-ионов в растворе показало, что наилучшими сорбционными свойствами по отношению к германию обладает анионит марки АН-31-Г. Степень извлечения германия анионитом АН-31-Г из растворов, содержащих 10 мг/л Ge, в равновесных условиях составляет 85-92 % в широком интервале pH (3-7) и не зависит от концентрации хлорид-ионов в растворе при их содержании от 0 до 10 г/л.

Построена изотерма сорбции германия анионитом АН-31-Г из водных растворов, которая описывается уравнением:

$$Г = 2,369 \cdot \frac{204,3С}{1 + 204,3С}, \text{ где } Г - \text{ равновесная концентрация Ge в твердой фазе,}$$

моль/кг; С – равновесная концентрация Ge в растворе, моль/л. Значение коэффициента распределения германия на линейном участке изотермы сорбции ионитом АН-31-Г ($C(\text{Ge})_{\text{р-р}} < 10$ мг/л) составляет 484,9.

Построена изотерма ионного обмена между ионитом АН-31-Г и раствором, содержащим Ge и Cl⁻ - ионы, свидетельствующая о высокой селективности анионита по отношению к германию. Определены значения коэффициента селективности ионита по отношению к германию в присутствии хлорид-ионов.

**КВАНТОВЫЕ РАСЧЕТЫ ДИНАМИКИ НЕАДИАБАТИЧЕСКИХ
ПЕРЕХОДОВ ПРИ СТОЛКНОВЕНИИ МОЛЕКУЛЫ $\text{Br}_2(E0_g^+, V_E=0-2)$
С АТОМАМИ He И Ar**

Сулейманов Ю.В., Щербуль Т.В.

МГУ им. М.В. Ломоносова, Химический факультет

Проведены теоретические исследования неадиабатических переходов при столкновении молекулы брома, возбужденной в ионно-парное (ИП) состояние $E0_g^+$ первого яруса, с атомами аргона и гелия.

Динамика столкновений исследована с использованием метода сильной связи электронно-колебательных каналов и приближения внезапных возмущений бесконечного порядка для вращательных каналов. Трехмерные поверхности потенциальной энергии и матричные элементы адиабатической связи, необходимые для анализа динамики ядер, получены с помощью теории возмущений первого порядка на основе приближения двухатомных фрагментов в молекуле и скорректированы на больших расстояниях с использованием специальной теории возмущений.

Колебательные распределения, рассчитанные для единственного пока обнаруженного экспериментально перехода $E0_g^+ \rightarrow D0_u^+$, находятся в хорошем согласии с доступными экспериментальными данными. Исследована роль факторов Франка-Кондона (ФК) и условий энергетического резонанса. Показано, что заселенность колебательных уровней определяется комбинацией предпочтительности резонансных переходов и принципа ФК с преобладанием первого фактора. Проанализированы вероятности и колебательные распределения переходов в другие ИП состояния первого яруса. Результаты сопоставлены с данными экспериментальных и теоретических исследований переходов в молекуле I_2 [1,2].

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект 05-03-32371).

1. Tscherbul T.V., Buchachenko A.A., Ekopyan M.E., Poretsky S.A., Pravilov A.M., Stephenson T.A. Collision-induced non-adiabatic transitions between the ion-pair states of molecular iodine: A challenge for experiment and theory. // Phys.Chem.Chem.Phys. 2004. V.6. P.1-14.
2. Akopyan M.E., Novikova I.Yu., Poretsky S.A., Pravilov A.M., Smolin A.G., Tscherbul T.V., Buchachenko A.A. Collision-induced nonadiabatic transitions in the second-tier ion-pair states of iodine molecule: Experimental and theoretical study of the $\text{I}_2(f0_g^+)$ collisions with rare gas atoms // J.Chem.Phys. 2005. V.122. P.204318-1-12.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ АНОДНОГО РАСТВОРЕНИЯ ЦЕМЕНТИТА В СЕРНОКИСЛОЙ СРЕДЕ

Тарасова Н.В., Салтыков С.Н.

Липецкий государственный технический университет

Известно [1], что при коррозии стали в кислотах цементит может растворяться с образованием аморфного углерода, причем такие электрохимические параметры процесса, как потенциал и ток, зависят от содержания углерода в сплаве [2]. Для изучения механизма коррозии стали в кислой среде необходимо исследовать анодное поведение цементита, которое качественно характеризуется указанными параметрами. Поэтому цель работы – найти величины анодного тока и потенциала, при которых начинается процесс электрохимического растворения цементита.

Исследования проводили на Ст20 в сернокислем (рН 4.2) растворе с постоянной площадью рабочей поверхности электрода, равной 0.2827 см². Анодную поляризацию образца осуществляли в потенциостатическом режиме при потенциале 1 мВ относительно хлоридсеребряного электрода сравнения, а также в гальваностатическом режиме при токах 0.5 и 0.7 мА в течение 1 ч в каждом случае. Изменение состояния поверхности электрода после поляризации контролировали визуально при помощи металлографического микроскопа.

Результаты свидетельствуют, что потенциостатическая поляризация образца приводит к разрушению цементита с образованием черного осадка на перлитной составляющей структуры, при этом зависимость тока от времени при значении 0.7 мА содержит площадку. Можно полагать, что ее величина характеризует собой тот минимальный ток, при котором начинается растворение цементита при данном рН. Это подтверждается тем, что гальваностатическая поляризация образца током 0.7 мА приводит к растворению цементита и формированию черного осадка, в то время как при поляризации током 0.5 мА образование такого слоя нами не отмечено.

Таким образом, величина минимального анодного тока, требующегося для растворения цементита Ст20 в сернокислем растворе, составляет 0.7 мА. Разрушение цементита развивается по реакции $Fe_3C = 3Fe^{2+} + C + 6e$, при этом железо цементита переходит в раствор, а углерод в виде осадка накапливается на поверхности.

1. Коростелева Т.К., Подобаев Н.И., Девяткина Т.С. и др. // Защита металлов. 1982. Т. 18. № 4. С. 551.
2. Коростелева Т.К., Девяткина Т.С., Липкин Я.Н. и др. // Защита металлов. 1981. Т. 17. № 3. С. 278.

ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В ЧЕТВЕРНЫХ СИСТЕМАХ С РЕАКЦИЕЙ ЭТЕРИФИКАЦИИ

Тойкка М.А.

Санкт-Петербургский государственный университет

Процессы фазового разделения, сопровождаемые химическими реакциями, представляют большой интерес для технологии органического синтеза, разработки энергосберегающих и экологически чистых промышленных методов. Теоретический интерес к фазовым равновесиям в реакционных системах во многом определяется фундаментальными задачами, включая проблемы термодинамики равновесных и неравновесных химических реакций. Отметим, что немногочисленные экспериментальные работы в области теории фазовых переходов в реакционных системах посвящены в основном изучению одновременного фазового и химического равновесия, то есть системам с равновесной химической реакцией. Объектом большинства исследований является реакция этерификации.

Предметом настоящей работы является анализ некоторых термодинамических и топологических закономерностей систем как с равновесными, так и неравновесными химическими превращениями. Рассмотрены системы с реакцией этерификации (синтеза этилацетата, *n*-пропилацетата, метилформиата). Диаграммы состояния данных систем включают области расслаивания жидкой фазы; соответственно, представлен анализ фазовых переходов как жидкость–пар, так и жидкость–жидкость. Химическому равновесию указанных реакций отвечает поверхность в тетраэдре составов, изотермы-изобары в нашей работе представлены в двумерном концентрационном комплексе. На основе экспериментальных данных о равновесии жидкость–жидкость построена бинодальная поверхность в системе уксусная кислота – *n*-пропиловый спирт – *n*-пропилацетат – вода при 313,15 К. Рассмотрен ход кривых открытого испарения, азеотропные свойства, обсуждены условия реакционного азеотропа. В случае расслоения раствора возможно образование реакционного гетероазеотропа, но в данных системах эти особые точки отсутствуют. Рассмотрены необходимые условия кинетического азеотропа, реализуемого при совпадении кривой открытого испарения с реакционной (стехиометрической) линией. Проведен анализ топологических особенностей диаграмм для различных реакционных систем. Обсуждены возможности применения термодинамических методов для исследования систем с неравновесными химическими превращениями.

СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА РЯДА КРАУН-СОДЕРЖАЩИХ МОНО- И БИССТИРИЛПИРИДИНИЕВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ

¹Тулякова Е.В., ²Федорова О.А., ²Федоров Ю.В., ³Йонушаускас Г.,

¹Хорошутин А.В., ¹Анисимов А.В.

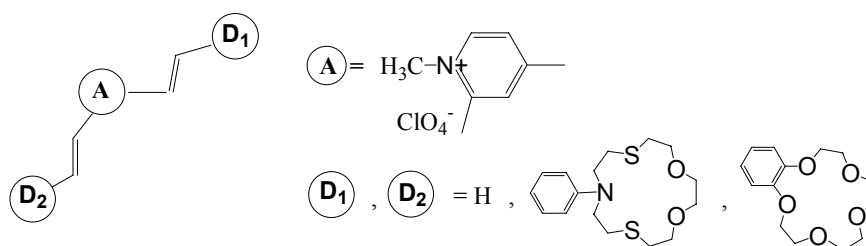
¹МГУ им. М.В. Ломоносова, Химический факультет,

²Центр Фотохимии РАН,

³Центр физики электрромагнитных колебаний и молекулярной оптики

Университета Бордо I, СРМОН, Франция

Создание супрамолекулярных фотохромных систем с полезными практическими свойствами является на сегодняшний день одной из актуальных задач. В частности, флуороионофоры, содержащих в своем составе фрагменты полиэфиров широко используются в качестве фотоуправляемых элементов для нелинейных оптических устройств и оптических переключателей, при экстракции катионов металлов. Настоящая работа посвящена изучению оптических свойств ряда краун-содержащих моно- и бисстирилпиридиниевых красителей, построенных по типу донор-акцептор-донор (D_1 -A- D_2), с использованием абсорбционной, эмиссионной спектроскопии: стационарной и с временным разрешением. Показано, что спектральные свойства данного типа рецепторов существенно зависят как от природы краун-эфирного фрагмента, так и от их *o*, *n* - расположения относительно ядра гетероцикла. При добавлении катионов металлов в ацетонитрильный раствор исследуемых соединений обнаружены изменения спектров поглощения и флуоресценции, а также времен жизни возбужденных состояний.



Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (№ 05-03-32268, 03-03-32849, 05-03-33201), INTAS (№ 03-51-4696), CRDF (№ RC2-2344-MO-02).

СОРБЦИОННЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МОДИФИЦИРОВАННОГО ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛЬНОГО ВОЛОКНА С ХИТОЗАНОМ

Тураханова И.В., Воропаева Н.Л., Мусаев У.Н., Рашидова С.Ш.

Институт химии и физики полимеров АН РУз, Ташкент, Узбекистан

С целью создания бактерицидных перевязочных материалов комбинированного спектра действия и антисептических тканей проводятся исследования по изучению взаимодействия модифицированного полиакрилонитрильного волокна с хитозаном.

Проведены сорбционные исследования образцов исходного ПАН-волокна после обработки его гидроксиламином (ГА) и получения на его основе йодированного комплекса (J_2), а также после дополнительной их обработки раствором ХЗ (куколки).

Для исходного ПАН-волокна характерна низкая сорбционная способность (0,65% при 65% относительной влажности), что связано с гидрофобностью ПАН-волокон и обуславливает низкие значения удельной поверхности ($12,302 \text{ м}^2/\text{г}$) и объема пор ($0,015 \text{ см}^3/\text{г}$). При введении гидрофильного ГА сорбционная способность, $S_{\text{уд}}$ и W_0 ПАН-ГА волокна повышаются почти в 2,5 раза (1,70% при 65% относительной влажности, $30,5 \text{ м}^2/\text{г}$ и $0,036 \text{ см}^3/\text{г}$). Дальнейшая модификация ПАН-ГА J_2 комплексом практически не изменяет значения влагопоглощения и сорбционных параметров (1,50%; $30,0 \text{ м}^2/\text{г}$ и $0,035 \text{ см}^3/\text{г}$ соответственно).

Дополнительная обработка ХЗ, полученным из куколок тутового шелкопряда, более существенно повышает сорбционную способность как исходного ПАН-волокна, так и ПАН-ГА, ПАН-ГА J_2 образцов, что особенно выражено при относительных высоких влажностях (при 65% относительной влажности значения сорбционной способности 1,20%; 2,40%; 2,90%, а при 100% относительной влажности 7,10%; 16,30%; 17,20% соответственно).

Надо отметить, что это сопровождается существенным ростом (в 4-5 раз) объема и радиуса пор, а для образца ПАН-ГА, модифицированного J_2 комплексом, ещё и повышением удельной поверхности до $48,2 \text{ м}^2/\text{г}$. Таким образом, показано что образцы ПАН-волокна после модификации обладают различной структурой, поведением при воздействии селективных растворителей, способностью поглощать влагу и разными значениями $S_{\text{уд}}$, W_0 , r_k .

КИНЕТИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ С d-МЕТАЛЛАМИ

¹Амерханова Ш.К., ²Хаирова Г.К., ¹Серикпаева Д.С., ¹Уали А.С.

¹Карагандинский государственный университет им. Е. А. Букетова, Казахстан

²Евразийский национальный университет им. Л. Н. Гумилева, Астана, Казахстан

В данной работе были изучены процессы взаимодействия карбоновых кислот с ионами кобальта(II), цинка и никеля. Кондуктометрическим методом были определены изменения энергии активации трансляционного движения молекул воды (ΔE_r^0) вблизи аниона карбоновой кислоты, в зависимости от температуры. Согласно полученным результатам установлено, что происходит переход от отрицательной гидратации к положительной, и наоборот, который можно объяснить изменением структурированности чистой воды в области 303 – 308 К, в частности для винной кислоты наблюдается увеличение структурированности чистой воды (308 К — -2,84 - 5,65 Дж/моль), а в случае янтарной кислоты – уменьшение (303 К — 0,78 - -3,32 Дж/моль), что связано с особенностями строения карбоновых кислот. Определен состав комплексов карбоновая кислота – металл, наиболее оптимальным соотношением Me: L для всех кислот является 1:1, следовательно открывается возможность изучения кинетических характеристик процессов взаимодействия в этой системе. Результаты расчетов энергии активации, энтропии активации приведены ниже: для системы Me^{2+} (Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+}) - винная кислота значения E_a , кДж/моль соответственно равны -64,16; -13,71; -99,05; ΔS^\ddagger , Дж/моль·К — -163,84; -92,88; -213,89. Для системы Me^{2+} (Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+}) - янтарная кислота величины E_a , кДж/моль имеют значения — 14,99; -49,77; -92,16; ΔS^\ddagger , Дж/моль·К — -54,28; -145,71; -205,65. Значения энергии активации для систем Ni^{2+} -, Zn^{2+} - карбоновая кислота меньше нуля, т.к. энергия молекул образующихся в ходе реакции имеет меньшую величину по сравнению с энергией молекул исходных веществ [1]. Для системы Co^{2+} - карбоновая кислота, при переходе от винной к янтарной кислоте энергия активации приобретает положительное значение, что связано с особенностями гидратного окружения иона Co (II), которые связаны с изменением энтропии активации, отрицательное значение говорит о том, что переходное состояние более «компактно», чем исходная система.

Список использованной литературы

1. Оспанов Х. К. Лекции по кинетике гомогенных и гетерогенных химических процессов.-Алма-Ата: Изд-во Ғылым.-1991.-215с.

СТРУКТУРА ВОДОРОДНОСВЯЗАННЫХ КОМПЛЕКСОВ ФОСФОРНАЯ КИСЛОТА - N,N-ДИМЕТИЛФОРМАМИД

Федорова И.В., Сафонова Л.П., Киселев М.Г., Кришталь С.П., Фадеева Ю.А.

Институт химии растворов РАН

В продолжение проводимых ранее исследований системы фосфорная кислота (H_3PO_4) – N,N-диметилформа́мид (ДМФА) физико-химическими и спектральными методами нами был проведен квантово-химический расчет геометрических и электронных параметров молекул H_3PO_4 и ДМФА, а также водородносвязанных комплексов: $(\text{H}_3\text{PO}_4)_2$, H_3PO_4 –ДМФА, $(\text{H}_3\text{PO}_4)_2$ –ДМФА. Причем в работе рассмотрен только димер фосфорной кислоты образованный за счет двух водородных связей и, таким образом, имеющий циклическую (кольцевую) структуру.

Расчеты выполнены с помощью программного пакета GAUSSIAN-98. Сравнительный анализ структурных параметров молекул H_3PO_4 и ДМФА, рассчитанных методами HF, MP2 и B3LYP в различных базисах (6-31G, 6-311G**, 6-31+G**, 6-31++G**, cc-pV(d,t)Z, aug-cc-PVTZ) показал, что оптимальным методом, с точки зрения близости к экспериментальным данным и времени расчета, является B3LYP с базисным набором 6-31++G**.

Для изучения водородных связей в димере фосфорной кислоты и комплексах, образованных молекулами H_3PO_4 и ДМФА, применялся метод натуральных орбиталей Вейнхолда (NBO). Установлено, что в образовании водородной связи участвуют обе неподеленные пары атомов кислорода молекулы ДМФА. Рассчитана энергия межмолекулярного взаимодействия в димере фосфорной кислоты и водородносвязанных комплексах H_3PO_4 –ДМФА, $(\text{H}_3\text{PO}_4)_2$ –ДМФА без учета и с учетом суперпозиционной ошибки (BSSE). Показано, что среди изученных комплексов наибольший выигрыш в энергии наблюдается при образовании димера фосфорной кислоты, образующей между собой две водородные связи. Кроме того, установлено, что образование водородносвязанного комплекса состава $(\text{H}_3\text{PO}_4)_2$ –ДМФА энергетически более выгодно, чем комплекса с одной молекулой фосфорной кислоты.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант №05-03-32092.

БЕТА-ДИКЕТОНАТЫ ЛИТИЯ, КАК ПРЕКУРСОРЫ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ВОЛЬФРАМОВЫХ БРОНЗ Li_xWO_3 МЕТОДОМ МО CVD

Филатов Е.С., Игуменов И.К.

Институт неорганической химии им. А.В. Николаева, г. Новосибирск

Возросший в последнее время интерес науки и техники к сенсорным свойствам тонких пленок различной природы затронул и триоксид вольфрама, обладающий не только сенсорными свойствами, но и рядом других практически важных свойств [1,2]. С практической и научной точек зрения представляют интерес тонкие пленки триоксида вольфрама, допированные литием [3-5], так как допирование усиливает его функциональные свойства.

Для использования в качестве прекурсоров в газофазных методах получения покрытий и пленок (метод МО CVD) литий-допирующие реагенты должны обладать следующими практически важными свойствами: летучестью (заметным давлением пара при невысоких температурах), сравнительно высокой термической стабильностью в конденсированном и газообразном состояниях, устойчивостью на воздухе, растворимостью в органических растворителях и т.д., таковым являются β -дикетонаты.

Исследование влияния различных условий на образование тонких пленок допированного литием триоксида вольфрама, полученных методом МО CVD, требуют достоверных знаний о летучести бета-дикетонатных комплексов, их термических и других физико-химических свойств.

С этой целью проведено комплексное исследование методами тензиметрии, масс-спектрометрии, ТА, ДСК физико-химических свойств бета-дикетонатов лития: $\text{Li}(\text{dpm})$ (dpm =дипивалоилметанат), $\text{Li}(\text{pta})$ (pta =пивалоилтрифторацетонат), $\text{Li}(\text{tfa})$ (tfa =трифторацетилацетонат), $\text{Li}(\text{hfa})$ (hfa =гексафторацетилацетонат). В работе обсуждается возможность использования полученных комплексов для получения вольфрамовых бронз состава Li_xWO_3 ($0.1 \leq x \leq 1$) методом МО CVD.

Литература

1. C.G. Granqvist//Handbook of Inorganic Electrochromic materials, Elsevier, 1995.
2. C.G. Granqvist//Solar Energy Materials & Solar Cells 60 (2000) 201-262
3. I. Porqueras, E. Bertran//Thin Solid Films.-377-378 (2000) 8-13.
4. C.O. Avellaneda, P.R. Bueno, L.O.S. Bulhoes // Journal of Non-Crystalline Solids. - 290 (2001), 2-3 (Sept.), 115-121.
5. C.O. Avellaneda, L.O.S. Bulhoes // Solid State Ionics. - 165 (2003), 1-4, 59-64.

ЧЕРНЫЕ ПЕННЫЕ ПЛЕНКИ, СТАБИЛИЗИРОВАННЫЕ СМЕСЯМИ НЕИОНОГЕННОГО ПАВ ТВИН-80/СЫВОРОТОЧНЫЙ АЛЬБУМИН

Филатова Л.Ю., Харлов А.Е.

МГУ им. М.В. Ломоносова, Химический факультет

Черные пленки – тончайшие равновесные прослойки между дисперсными частицами, образующиеся при утончении жидкой прослойки дисперсионной среды между ними и являющиеся моделями, пригодными для исследования устойчивости дисперсных систем. Для описания равновесных ЧП разработана термодинамика тонких жидких слоев. Принципы стабилизации ЧП индивидуальными компонентами (белками или НПАВ) разработаны. ЧП, стабилизированные белками, устойчивы за счет компоненты расклинивающего давления эластической природы (P_{elast}), возникающей при перекрытии насыщенных адсорбционных слоев белка. В случае оксиэтилированных НПАВ, к которым относится Твин-80, ЧП устойчивы за счет стерической компоненты расклинивающего давления (P_{st}), обусловленной перекрытием оксиэтильных цепей НПАВ. До сих пор индивидуальные ЧП смесей НПАВ/белок не были получены. В задачу исследования входило изучение возможности образования и факторов стабилизации ЧП смесей Твин-80/БСА. С использованием комплекса методов (прецизионная тензиометрия, динамическое рассеяние света, УФ- и ИК-спектроскопия, флуоресценция) нами были исследованы свойства смесей Твин-80/БСА в водной фазе и оценен состав поверхностных слоев. Показано, что при концентрациях компонентов выше 10^{-5} М, что является предельной растворимостью в воде комплекса Твин-80/БСА состава 1:1, характерно фазовое разделение в объеме раствора с образованием наноразмерных частиц. В работе впервые были получены ЧП, стабилизированные смесью Твин-80/БСА. Такие пленки образуются в некотором диапазоне составов, когда насыщенные поверхностные слои представлены: комплексами состава 1:1, молекулами Твина-80, либо являются смешанными слоями (наличие P_{st}). При этом решающее значение для кинетики формирования ЧП имеет наличие наноразмерных частиц. Присутствие частиц в жидкой пленке способствует ее утончению (за счет стерической компоненты, обусловленной осцилляторными силами, P_{oc}) и переходу их в мениск. Дальнейшее утончение пленки (вплоть до ЧП) осуществляется вследствие вытекания дисперсионной среды из пленки, что приводит к понижению осмотического давления в мениске.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, Грант № 04-03-32633.

ПАРАМАГНИТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ АНТРАХИНОНА И ФЛУОРЕНОНА ПО ДАННЫМ ЭПР СПЕКТРОСКОПИИ X И Q ДИАПАЗОНОВ

Фокина И.В., Бурова М.В., Фионов А.В.

МГУ им. М.В.Ломоносова, Химический факультет

Основным методом изучения парамагнитных комплексов молекул-зондов является ЭПР спектроскопия. Идентификация структуры этих комплексов не вызывает особых затруднений, если в спектрах ЭПР присутствует выраженная СТС от ядер атомов, входящих в состав адсорбатов либо адсорбционных центров. Если же спектры ЭПР представляют собой одиночную линию, то интерпретация становится сложной задачей, поскольку одиночная линия может содержать как скрытую СТС, так и анизотропию g -фактора.

Существуют различные способы анализа спектров ЭПР в виде одиночной линии. Для разрешения скрытой СТС используется двойной электронно-ядерный резонанс (ДЭЯР). При наличии анизотропии g -фактора применяются методы ЭПР спектроскопии высокочастотных диапазонов, таких как Q диапазон (8 мм) и W диапазон (3 мм).

В настоящей работе были исследованы парамагнитные комплексы 9-флуоренона и 9,10-антрахинона на поверхности оксидных катализаторов с помощью ЭПР в X и Q диапазонах.

Установлено, что для парамагнитных комплексов антрахинона на поверхности диоксида циркония ZrO_2 характерна анизотропия g -фактора ($g_{xx} \sim g_{yy} < g_{zz}$). Для парамагнитных комплексов антрахинона на поверхности оксида кальция CaO установлена анизотропия g -фактора ($g_{zz} < g_{xx} \sim g_{yy}$) как для свободного антрахемихинона.

В случае комплексов флуоренона обнаружено, что спектры в X и Q диапазонах близки по виду, что показывает отсутствие анизотропии g -фактора (по сравнению с комплексами антрахинона).

Также изучена термическая стабильность комплексов флуоренона и антрахинона на поверхности ZrO_2 и CaO .

Работа выполнена при финансовой поддержке Федерального агентства по науке и инновациям (№ Гос. контракта 02.451.11.7012 от 29 августа 2005 г.), Государственной программы поддержки ведущих научных школ Российской Федерации, проект РИ-112/001/056, и научной программы "Университеты России" (грант УР.05.02.549).

¹⁹F ЯМР СПЕКТРЫ, СТРУКТУРА И КВАНТОВОХИМИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ

C₇₀(CF₃)₁₂ И C₇₀(CF₃)₁₆

Хаврель П.А., Авдошенко С.М.

МГУ им. М.В.Ломоносова

В настоящее время в химии фуллеренов активно ведется поиск методов синтеза термически стабильных и устойчивых по отношению к гидролизу производных, обладающих выраженными акцепторными свойствами. Особенно перспективными с этой точки зрения являются трифторметильные производные фуллеренов. Поскольку в молекулах фуллеренов присутствует много доступных для радикального присоединения реакционных центров, смеси продуктов трифторметилирования, как правило, весьма сложны и содержат молекулы, различающиеся как числом, так и мотивами расположения CF₃-групп. Поэтому для выработки селективных методик синтеза и изучения свойств получаемых соединений необходимо экспериментальное исследование их строения и теоретическое моделирование возможных изомеров, которое позволяет выявить закономерности их образования.

В данной работе впервые были получены ¹⁹F ЯМР спектры двух изомеров C₇₀(CF₃)₁₂ и одного изомера C₇₀(CF₃)₁₆, структуры которых установлены методом РСА [1]. Все три соединения содержат в себе в качестве подструктуры структуру описанного в [2] единственного изомера C₇₀(CF₃)₁₀. Осуществлен сравнительный анализ данных ЯМР для C₇₀(CF₃)₁₀, C₇₀(CF₃)₁₂ и C₇₀(CF₃)₁₆ найдены КССВ ^{6,7}J_{F-F} и исследована их зависимость от расстояний F-F взаимодействующих CF₃-групп. С помощью программы PRIRODA [3], использующей метод функционала плотности (обменно-корреляционный функционал PBE [4], трехэкспонентный базис (11s6p2d)/[6s3p2d]), осуществлен расчет равновесных геометрий всех изомеров симметрии C₁, в которых заместители расположены только в 1,4- или 1,3-положениях по отношению друг к другу. Показано, что образующиеся изомеры обладают наибольшей термодинамической стабильностью среди всех рассмотренных.

1. S.I. Troyanov et al., *Chem. Commun.*, 2006 (в печати)
2. S. H. Strauss, O. V. Boltalina et al., *Chem. Eur. J.*, 2006 (в печати)
3. D.N. Laikov, *Chem. Phys. Lett.*, 281, 151 (1997)
4. J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.*, 77, 3856 (1996)

ПИРОЛИЗ ИНЖЕКТИРОВАННЫХ БЕНЗОЛЬНЫХ РАСТВОРОВ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ КАК МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

Черкасов Н.Б., Зосимов Г.А., Савилов С.В.

МГУ им. М.В.Ломоносова

С момента открытия, углеродные нанотрубки (УНТ) вызывают огромный интерес в связи с широчайшими возможностями применения: на их основе могут быть созданы материалы для дисплеев, конденсаторы или ионисторы большой ёмкости, сорбенты для водорода и других газов [1]. Возможность модифицирования УНТ значительно расширяет область их применения.

Одной из основных проблем применения УНТ является трудность их получения в больших количествах. Существует два основных отличающихся метода синтеза УНТ: сублимация углерода с последующим осаждением или каталитическое разложение углеводородов. В первом случае синтез осуществляется с использованием электрической дуги или лазерного излучения, это приводит к получению сильно загрязнённых продуктов с почти неконтролируемыми свойствами [2]. Пиролиз также представляет собой непростую техническую задачу, связанную, главным образом, со способом ввода катализатора в реакционную зону. Предварительное нанесение катализатора на подложку позволяет относительно хорошо контролировать свойства синтезируемого материала, однако менее удобно и более трудоёмко для получения больших количеств УНТ [3].

В данной работе был предложен новый метод синтеза многослойных УНТ путем инъекции в реакционную зону бензолно-спиртового раствора органической соли переходного металла, образующего при пиролизе наноразмерные частицы металла, выполняющие функции катализатора. В качестве металлоорганических комплексов были использованы ацетилацетонаты никеля и кобальта. Было изучено влияние температуры (в диапазоне от 800 до 1200°C), давления, скорости подачи газов в реактор, а также состава исходной смеси на морфологию и строение получаемых УНТ. Полученные образцы были исследованы методами спектроскопии комбинационного рассеяния, термогравиметрии, просвечивающей и сканирующей электронной микроскопии. В результате работы были выявлены основные закономерности влияния внешних условий на процесс образования УНТ.

1. Schlapbach L., et. al. // Appl. Phys. A. 2001. V. 72. 245-253.
2. Chen Y.K., et. al. // J. Chem. Soc. 1996. P. 2489-2496.
3. Ren Z.F., et. al. // Science. 1998. V. 282. P. 1105-1113.

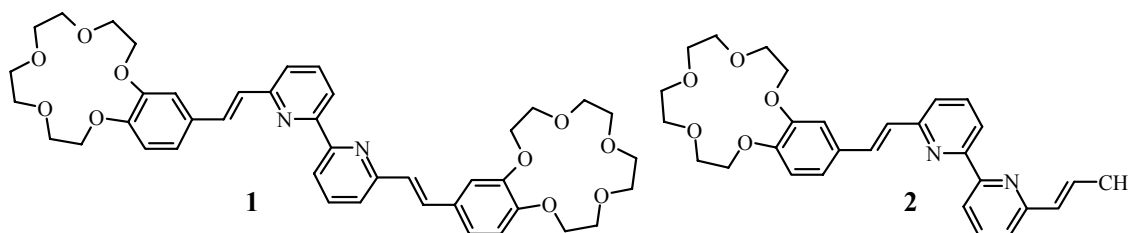
ПОЛИТОПНЫЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ ЛИГАНДЫ КАК ПЕРСПЕКТИВНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КАТИОНОВ

Шепель Н.Э., Федоров Ю.В., Федорова О.А., Машура М.М.,

Гулакова Е.Н., Алфимов М.В.

Центр фотохимии Российской академии наук

Макроциклические ионофоры, основанные на полиэфирных производных, привлекают значительное внимание из-за своей способности селективно связывать катионы и возможности их применения в качестве функциональных блоков в супрамолекулярных системах. Лиганды **1** и **2** состоят из двух типов ионофорных групп с разным сродством к катионам: **а)** бензо-15-краун-5 эфирная группа, обладающая сродством к катионам щелочных и щелочноземельных металлов, **б)** центральная бипиридиновая группа, образующая комплексы с катионами тяжелых металлов; и фотохромной части, ответственной за изменение спектральных характеристик молекулы лиганда при комплексообразовании.



В данной работе комплексообразование лигандов **1** и **2** с катионами металлов было изучено при помощи абсорбционной и эмиссионной спектроскопии, флуоресценции с временным разрешением, методом электроспрей масс-спектрометрии.

Обнаружено, что лиганды **1** и **2** образуют устойчивые комплексы с катионами Zn^{2+} и Cd^{2+} состава один катион металла – три лиганда. В случае катиона Hg^{2+} обнаружено образование комплекса состава один катион – два лиганда. В присутствии $HClO_4$ протонируется только один атом азота. Определены константы комплексообразования из данных спектрофотометрического титрования. Фотохимическое поведение **1** и **2**, а также их протонированных форм, включает реакцию *транс-цис*-фотоизомеризации. В случае комплексов лигандов с катионами Hg^{2+} , Zn^{2+} или Cd^{2+} реакция *транс-цис*-фотоизомеризации затруднена или совсем подавлена. Структура комплекса 1_3Zn^{2+} была оптимизирована при помощи метода PM-3 в программе HyperChem.

Данная работа была поддержана CRDF (Проект №RUC2-2656-MO-05) ИНТАС (Грант 03-51-4696), РФФИ (Проекты № 05-03-32268 и 06-03-32899).

СТРУКТУРА И ФИЗИКО–ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПЛЕКСОВ НА ОСНОВЕ ПРИРОДНЫХ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТОВ

Шибайло Т.Н.

Белорусский государственный университет

Исследовано взаимодействие катионного полиэлектrolита – хитозана с анионным полиэлектrolитом сульфатом ацетата целлюлозы (САЦ) в солевой форме в разбавленных растворах уксусной кислоты с различным содержанием ацетата натрия. Образующийся в результате макромолекулярной реакции нерастворимый интерполиэлектrolитный комплекс (ИПЭК) может быть получен в виде микросфер, частиц различной формы, фибриллярной массы, коацерватов и т.п. Физическая форма ИПЭК зависит от концентрации растворов исходных полимеров, их соотношения, содержания в образцах производного целлюлозы сульфогрупп в протонированной и солевой форме, а также состава растворителя.

Изучены оптические свойства разбавленных коллоидных дисперсий ИПЭК и найдено, что наиболее интенсивно комплексообразование идет при мольном отношении сульфо- и аминогрупп равном 1:1. При этом методом коллоидного титрования было показано, что концентрация дисперсных частиц ИПЭК растет с ростом количества ионизованных сульфогрупп в образцах САЦ и экстремально зависит от ионной силы растворителя.

Методом потенциометрического титрования установлено влияние молекулярной массы и функционального состава полиэлектrolита на процесс комплексообразования. Полученные данные обработаны методом рК–спектроскопии.

Рентгенодифракционное исследование ИПЭК показало, что они не имеют четко выраженной структурной упорядоченности, которая характерна для образцов хитозана. Кривые ДТА и ДТГ образцов ИПЭК, полученные в неизотермических условиях, отличаются от соответствующих кривых исходных полимеров и позволяют характеризовать комплексы как индивидуальные соединения с промежуточной термостойкостью. Наибольшие различия в термоаналитических кривых наблюдаются в области дегидратации.

Практическое использование исследованных ИПЭК рассматривается на примере очистки загрязнённых вод и получения композиционных сорбентов, содержащих активированный уголь.

СИНТЕЗ КАЛЕКС[4]АРЕН-ПОРФИРИНАТОВ ЦИНКА И ИХ КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИЕ СВОЙСТВА ПО ОТНОШЕНИЮ К ПИПЕРАЗИНУ

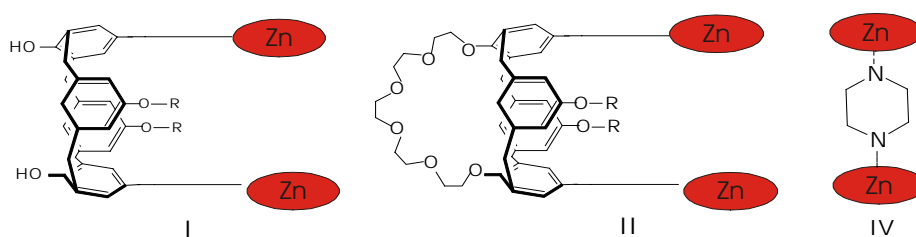
Шинкарь И.А., ¹Мамардашвили Н.Ж.

Ивановский государственный химико-технологический университет,

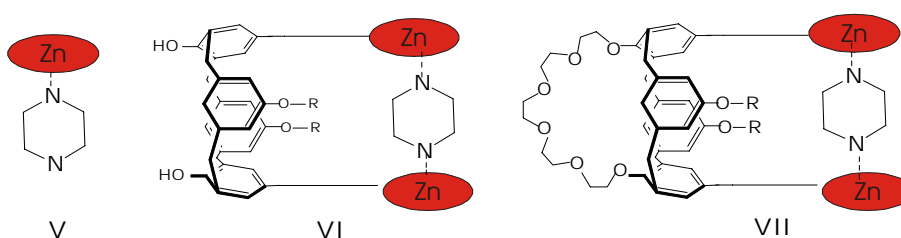
¹*Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново*

Каликс[*n*]арен-порфирилаты Zn(II), обладая селективной комплексообразующей способностью по отношению к ионам и органическим молекулам различной природы, являются очень интересными объектами с точки зрения супрамолекулярной химии.

Настоящая работа посвящена синтезу и изучению комплексообразующих свойств каликс[4]арен-порфирилатов цинка (**I**, **II**) по отношению к бидентатному азотистому основанию – пиперазину.



Комплексообразование (**I**), (**II**) и октаалкилпорфирилата цинка ZnP (**III**) с пиперазином было изучено спектрофотометрическим методом изомолярных серий в толуоле в интервале концентраций лиганда от 10^{-7} до 10^{-2} моль/л при постоянной концентрации соответствующего порфирилата ($\sim 10^{-6}$).



Обнаружено, что (**III**) образует с пиперазином комплексы двух типов: при низких концентрациях лиганда - это комплексы состава 2:1 (**IV**), а при более высоких - состава 1:1 (**V**) с константой связывания (K_a) $48,5 \times 10^3 \text{ M}^{-1}$. Порфирилаты **I**, **II** при взаимодействии с пиперазином образуют комплексы состава 1:1 с константами связывания $K_a = 89,5 \times 10^3 \text{ M}^{-1}$ и $K_a = 130,4 \times 10^3 \text{ M}^{-1}$ соответственно (**VI** и **VII**). В докладе обсуждаются возможные причины изменения комплексообразующей способности порфирилатов (**I**, **II**).

ПОЛУЧЕНИЕ ЭЛЕМЕНТСОДЕРЖАЩИХ КРЕМНЕЗЕМНЫХ СОРБЕНТОВ МЕТОДОМ МОЛЕКУЛЯРНОГО НАСЛАИВАНИЯ

Шипуля А.Н., Брыкалов А.В.

Ставропольский государственный аграрный университет

В настоящее время одним из перспективных методов синтеза наноструктур на твердых подложках является метод молекулярного наслаивания (МН) из газовой фазы, позволяющий получать высокоорганизованные твердые вещества заданного химического состава и строения.

Многочисленные данные по реализации молекулярного наслаивания веществ различной химической природы на поверхности разного рода твердых объектов показали не только большие возможности практического использования этих реакций для создания материалов целевого назначения (катализаторов, люминофоров, сорбентов, полупроводников, композиционных материалов), но и подтвердили широкое распространение явления молекулярного наслаивания, присущего всем полиатомным объектам. Основной принцип молекулярного наслаивания регламентирует процессы образования полиатомных упорядоченных сложных химических систем с повторяющимися фрагментами структуры. Иницируемая функционалами на каждой стадии процесса МН определенная последовательность химических реакций, связывающих более или менее крупные структурные фрагменты, приводит к закономерному программируемому формированию вещества заданного состава и химического строения. Таким образом, реакции молекулярного наслаивания – это химически определенная последовательность циклических чередующихся реакций функционалов твердой матрицы с соответствующим компонентом из газовой или жидкой фазы, сопровождающихся направленным присоединением атомов или атомных группировок с образованием химически связанного с матрицей монослоя структурных единиц, из которых при многократном повторении цикла послойно наращивается твердое вещество.

Получение твердых веществ, в частности, сорбентов, имеющих заданный состав, строение и свойства, актуально в связи с прикладным аспектом при создании высокоселективных гемосорбентов и аппликационных сорбционных материалов для медицинских целей. Нами разработан синтез элементсодержащих сорбентов, который включает на первом этапе молекулярное наслаивание на поверхности непористого кремнезема аэросила А-380, а на втором этапе осуществлен синтез аморфнокорпускулярных кремнеземов, имеющих пористую структуру.

ГАЗОЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА НАНОСТРУКТУРНЫХ ПЛЕНОК, ПОЛУЧЕННЫХ ПРИ КРИСОКОНДЕНСАЦИИ ПАРОВ Pb И CO₂

¹Шманова Е.В., ²Боченков В.Е.

¹*Красноярский государственный университет, Химический факультет*

²*МГУ им. М.В. Ломоносова, Химический факультет*

Разработка новых газочувствительных материалов для химических сенсоров является одной из актуальных задач современной химии. В настоящее время в качестве чувствительных элементов широко используют полупроводниковые оксиды металлов [1].

Ранее была обнаружена чувствительность наноструктурных пленок свинца, полученных вакуумным осаждением на несмачиваемые подложки при 80К со средним размером частиц 50 нм [2]. В данной работе исследовано влияние углекислого газа при крисоконденсации и возможность его использования для изменения среднего размера кристаллитов свинца и газочувствительных свойств.

Соконденсаты получали низкотемпературным осаждением паров свинца и углекислого газа на охлаждаемую поверхность в вакууме с последующей сублимацией CO₂ при нагревании.

В результате исследования газочувствительных свойств соконденсатов было обнаружено, что изменение относительной влажности от 5 до 95% приводит к увеличению проводимости на 2 порядка. Время сенсорного отклика составило несколько минут. Наблюдаемые изменения проводимости обратимы. Показано, что чувствительность зависит от условий получения соконденсатов.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант №05-03-32293

Литература:

1. Р.Б. Васильев, Л.И. Рябова, М.Н. Румянцева, А.М. Гаськов, Успехи химии, 73 (10), 2004, 1019-1038.
2. Vochenkov V. E., Zagorsky V. V., Sergeev G. B., Sens. Act. B-Chem., 103, 2004, 375–379.

КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ РАВНОВЕСИЯ В РАСТВОРАХ ЦЕФТРИАКСОНА И ЦЕФОТАКСИМА

Якубович Ю.Я., Воробьев Н.В.

Тверской государственный университет

Для анионов (An^-) цефалоспоринов, имеющих тиазольную группу, при переходе из нейтральной среды в кислую характерно последовательное протонирование тиазольной и карбоксилатной групп с образованием биполярного иона HAn^+ и катиона H_2An^+ . В данной работе методом рН-метрического титрования определены концентрационные константы кислотной диссоциации pK_1 и pK_2 , характеризующие, соответственно, диссоциацию карбоксильной и протонированной тиазольной групп катионов цефтриаксона (H_2Ctx^+) и цефотаксима (H_2Cxm^+) при 20 °С на фоне 0.1, 0.4, 0.7 и 1.0 М КСl и KNO_3 . Путем линейной экстраполяции концентрационных значений констант к нулевой ионной силе в соответствии с уравнением Хюккеля

$$pK_a + \frac{A_f(z_{An}^2 - z_{HAn}^2)\sqrt{\mu}}{1 + B_f\alpha\sqrt{\mu}} = pK_a^\circ - \delta\mu$$

получены термодинамические значения констант кислотной диссоциации (K_a°), не зависящие от ионной силы (μ) и фонового электролита. Параметр α (размер иона) вычисляли теоретически. Расчет проведен с помощью программы Chem3D методом РМЗ. Получены значения α 1.2 – 1.6 нм. Значения δ для диссоциации карбоксильных групп антибиотиков хорошо коррелируют с литературными данными, относящимися к диссоциации алифатических и ароматических карбоновых кислот.

Равновесие	Фоновый электролит	pK_a				δ ,	pK_a°
		$\mu = 1.0$	$\mu = 0.7$	$\mu = 0.4$	$\mu = 0.1$		
$H_2Cxm^+ \leftrightarrow H^+$ + $HCxm^\pm$	КСl	2.14	2.22	2.27	2.30	0.21	2.26
	KNO_3	1.99	2.11	2.21	2.29	0.37	
$HCxm^\pm \leftrightarrow H^+$ + Cxm^-	КСl	3.58	3.48	3.40	3.32	-0.32	3.36
	KNO_3	3.36	3.33	3.31	3.30	-0.10	
$H_2Ctx^+ \leftrightarrow H^+$ + $HCtx^\pm$	КСl	3.11	3.16	3.20	3.25	0.18	3.19
	KNO_3	2.93	3.04	3.12	3.22	0.34	
$HCtx^\pm \leftrightarrow H^+$ + Ctx^-	КСl	4.30	4.27	4.23	4.19	-0.15	4.24
	KNO_3	4.21	4.20	4.19	4.18	-0.06	

Примечание: Доверительный интервал значений pK_a в пределах ± 0.01 .

ЗАВИСИМОСТЬ ЯРКОСТИ ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ $Y_2O_2S:Eu$ ОТ КОНЦЕНТРАЦИИ КОАКТИВАТОРОВ

Малюкова В.В., Воробьев В.А., Сиглова Н.В., Каргин Н.И.

Северо-Кавказский государственный технический университет

В настоящей работе исследовано влияние некоторых элементов II и IV группы на яркость люминесценции оксисульфида иттрия, активированного европием с целью создания на его основе светоаккумулирующего соединения с красным излучением, способного отдавать запасенную световую энергию в течение нескольких часов.

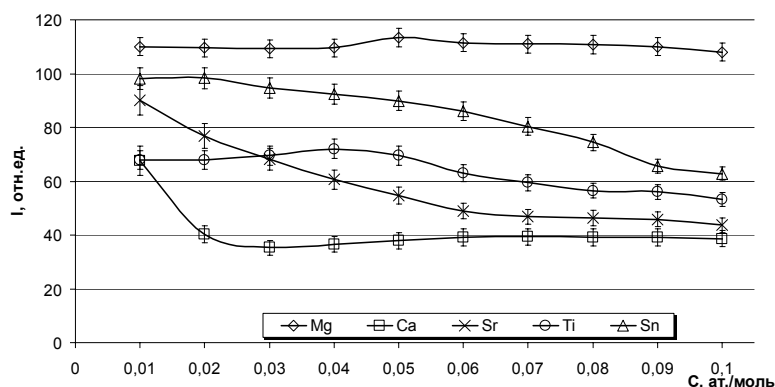


Рисунок 1. Зависимость яркости свечения от концентрации примеси.

Как следует из полученных результатов (рис.1), при введении в шихту Mg до концентрации 0,07 ат/моль яркость люминесценции возрастает, затем наблюдается снижение яркости. Во всем диапазоне исследованных концентраций яркость легированных образцов выше, чем яркость нелегированных.

При введении Ca в диапазоне концентраций от 0,01 до 0,02 ат/моль наблюдается резкое уменьшение яркости, более чем в 2,5 раза. Дальнейшее увеличение содержания Ca до 0,1 ат/моль приводит к незначительному возрастанию яркости.

Легирование стронцием с концентрацией до 0,07 ат/моль приводит к уменьшению яркости, в дальнейшем яркость практически не изменяется.

Добавление Sn приводит к снижению яркости во всем диапазоне концентраций.

При введении Ti наблюдается резкое снижение яркости до 0,08 ат/моль, потом до концентрации 0,1 ат/моль происходит незначительное уменьшение яркости свечения.

Учитывая размеры ионных радиусов и наличие шести вакансий по анионной подрешетке, полученные результаты можно объяснить внедрением вводимых элементов Mg, Ca, Sr, Sn, Ti в небольших количествах на место иттрия (Mg, Sn, Sr – во всех диапазонах концентраций), а дальше междоузельные положения (Ca, Ti).

На основании полученных результатов можно сделать вывод о прогнозируемом значительном преимуществе светотехнических характеристик люминофора, в состав которого входит магний.

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ЖИДКОФАЗНОГО ОКИСЛЕНИЯ НА ПОВЕДЕНИЕ АНТИОКСИДАНТОВ КЛАССА ГИДРИРОВАННЫХ ХИНОЛИНОВ

Кругов Д.А., ¹Кондратович В.Г.

МГУ им. М.В. Ломоносова, Химический факультет,

¹*Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН*

Производные гидрированных 2,2,4-триметилзамещенных хинолинов (ГХ) относятся к малотоксичным антиоксидантам класса ароматических аминов. При окислении алкилароматических и парафиновых углеводородов было установлено, что заместители в ароматическом кольце и степень гидрирования гетероцикла оказывают сильное влияние на антирадикальную и антиокислительную активность ГХ. Наиболее эффективное ингибирование показали гидроксизамещенные в положениях 8 (ГХ1) и 6 (ГХ2), а также алкоксизамещенные в положении 6 ди- (ГХ3) и тетрагидрохинолины (ГХ4).

В данной работе исследовано антиокислительное действие ГХ при окислении ненасыщенных углеводородов (на примере R(+) лимонена) в различных условиях, а именно в автоокислении и в присутствии катализаторов.

Установлено, что ГХ1 –ГХ4 эффективно ингибируют автоокисление лимонена. Исследование спектров ЭПР реакционной смеси показало, что промежуточным продуктом превращения ГХ1 является феноксильный радикал, а в случае ГХ4 - нитроксильный радикал, т.е. в гидроксизамещенных ГХ местом первичной атаки пероксирадикалом является гидроксильная группа. В условиях катализируемого катионными поверхностно-активными веществами (ПАВ) окисления лимонена ГХ1 –ГХ4 также проявляют высокую ингибирующую активность.

Однако, при окислении, катализируемом соединениями меди, было обнаружено, что добавки всех перечисленных ГХ не только не тормозят, но увеличивают скорость процесса. Оказалось, что ГХ образуют с Cu^{2+} π -комплексы $[\text{Cu}(\text{ГХ})_2]^{2+}$, которые проявляют более высокую активность в ключевой реакции инициирования окисления, разложения гидропероксида на свободные радикалы, чем исходные соединения Cu^{2+} . Некоторые комплексы получены в кристаллическом виде. Тип и место заместителей в ГХ существенно влияют на каталитическую активность комплексов $[\text{Cu}(\text{ГХ})_2]^{2+}$. Полученные данные показывают, что условия окисления существенным образом влияют на поведение ГХ, и в присутствии соединений меди ГХ могут демонстрировать синергизм с катализатором.

Работа поддержана грантами РФФИ №04-03-32569 и 1-ОХНМ.

КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ КАТИОННЫХ ПАВ РАЗНОГО СТРОЕНИЯ В ГЕНЕРИРОВАНИИ РАДИКАЛОВ

Трунова Н.А., Круговов Д.А., ¹Кондратович В.Г.

МГУ им. М.В. Ломоносова, Химический факультет,

¹*Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН*

В данной работе исследовано влияние строения и коллоидных характеристик катионных ПАВ на их каталитическую активность в окислении природного олефина лимонена и в реакциях генерирования радикалов при распаде образующегося гидропероксида (ROOH). Кинетические характеристики каталитического действия получены для следующих катионных ПАВ: СТАВr, СТАСl, СТАНСO₄, цетилпиридиний бромид (СРВr), дицетилдиметиламмоний бромид (DCDMAVr), бензалкониум хлорид (ВАСl), ацетилхолин хлорид (АсСl). Из изотерм поверхностного натяжения на границе вода-воздух для катионных ПАВ и гидропероксидов определены их структурно-коллоидные характеристики. Установлено, что гидропероксиды обладают поверхностной активностью (G), которая сильно зависит от структуры углеводородного радикала R и, естественно, значительно ниже, чем G для ПАВ. В углеводородной среде гидропероксиды образуют с ПАВ смешанные мицеллы и претерпевают ускоренный распад на радикалы в сильных электростатических полях внутренней части обращенных мицелл.

Из сопоставления данных по скоростям поглощения кислорода в присутствии ПАВ следует, что их каталитическая активность при окислении лимонена изменяется в следующем ряду: СТАСl > АсСl ≈ СТАНСO₄, > СТАВr ≈ DCDMAVr ≈ СРВr(*).

Скорость генерирования радикалов в каталитической системе ПАВ – ROOH измеряли методом ингибиторов с использованием эффективных акцепторов разной природы. Ряд ПАВ по их каталитической активности в генерировании радикалов совпадает с (*), однако он может измениться при изменении состава растворителя. Все исследованные бромиды – СТАВr, DCDMAVr, СРВr, отличающиеся по структурно-коллоидным характеристикам, проявляют близкую активность в генерировании радикалов. Для бромидов обнаружено, что в присутствии O₂ скорость генерирования радикалов в 2.5 раза ниже, чем в инертной атмосфере. Такое влияние O₂, возможно, является следствием спинового катализа реакции квадратичной гибели радикалов, образующихся внутри мицеллярного микрореактора, и, соответственно уменьшения количества радикалов, выходящих в объем.