

Министерство образования и науки Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего образования
«Тверской государственный университет»

XVI
НАУЧНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ
АСПИРАНТОВ И СТУДЕНТОВ
ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО
ФАКУЛЬТЕТА

25 мая 2017 года

Тверь

Тезисы докладов

ТВЕРЬ 2017

Ответственный за выпуск
доцент, к.х.н. И.Ю. Егорова

В сборнике представлены тезисы докладов научной конференции аспирантов, магистрантов и студентов химико-технологического факультета Тверского государственного университета. Доклады сгруппированы по секциям, соответствующим научным направлениям кафедр.

Содержание

Секция неорганической и аналитической химии

| | |
|---|----|
| Арефьев Д.В. Изучение селективности твердоконтактного и классического ИСЭ на линкомицин по отношению к клиндомицину..... | 7 |
| Астахов И.А. Адсорбция ионов меди (II) и никеля (II) на полианилине..... | 8 |
| Астахова А.С. Адсорбция ионов меди (II) и цинка (II) на полианилине..... | 9 |
| Буравлёва А.С. Спектрофотометрическое определение церия и железа при их совместном присутствии..... | 10 |
| Варламова А. А. Индикаторная бумага для определения нитрат-ионов..... | 11 |
| Глинкова А.И. Внутрикомплексные соли Zn(II) и Cd(II) с анионами цефуроксима..... | 12 |
| Гурцева И.С. Антикоррозийные свойства полианилина..... | 13 |
| Дрынина А.П. Экспериментальное и теоретическое исследование кислотно-основных свойств цефазолина, цефуроксима и цефоперазона... | 14 |
| Исаева А.А. Анализ содержания органических кислот в сборе витаминов..... | 15 |
| Катаев Е.Д. Оптимальное фотометрическое определение октадециламина в технологических водных средах..... | 16 |
| Крюков Т.В., Скобин М.И. рН-Метрическое исследование системы, содержащей ион марганца (II), пролин, высокомолекулярный гепарин... | 17 |
| Маслобойщиков С.С. Применение полианилина в электрических аккумуляторах..... | 18 |
| Матвеева М.Ю. Спектрофотометрическое определение цефалоспоринов с использованием реактива Фолина–Чиокальтеу..... | 19 |
| Миляннская С.А. Кислотно-основные равновесия в тройной системе: $\text{Hep}-\text{Co}^{2+}-\text{Amr}$ | 20 |
| Паремская А. С. Качественное определение органических кислот в некоторых винах методом хроматографии..... | 22 |
| Петрова В.Ю. Спектрофотометрическое определение церия и меди при их совместном присутствии..... | 23 |
| Радин А. С. Создание универсальной твердотельной электрохимической топливной ячейки..... | 24 |
| Скобин М.И. Определение содержания кристаллизационной воды в комплексном соединении, состоящем из металла (цинк(II)), аргинина и гепарина..... | 25 |
| Скрыпникова И.А. Количественное определение аскорбиновой кислоты в шиповнике..... | 26 |

| | |
|---|----|
| Чулкова С.Е. Определение содержания золота в электронном ломе..... | 27 |
|---|----|

Секция органической химии

| | |
|---|----|
| Белякова Е.Д. Получение хлорокобальтатов триэтилалкиламмония..... | 28 |
| Бодякова А.В. Синтез 1,5-дифенилформаганата меди (II)..... | 29 |
| Ботылева В.Е. Получение 1,3,5-трифенилазогидразона..... | 30 |
| Гончукова Ю.С. Синтез бензгидриламинов на основе бензофенонов..... | 31 |
| Гуляева В.В. Реакции сопряжённого присоединения карбонил-содержащих соединений..... | 32 |
| Дзюба Е.И. Получение смешанных поверхностно-активных веществ и исследование их коллоидно-химических свойств..... | 33 |
| Елистратова М.К. Получение органического лиганда на основе азогидразона..... | 34 |
| Кондратьева Д.А. Синтез четвертичных солей N-алкилморфолина..... | 35 |
| Коровицина Е. В. Коллоидно-химические свойства смесей анионных поверхностно-активных веществ с алкилполи-глюкозидами..... | 36 |
| Костенко А.А. Исследование упругих свойств полимеров с помощью метода атомно-силовой микроскопии..... | 37 |
| Кузнецов Д. Р. Получение и свойства пенообразующих композиций..... | 38 |
| Лебедева К.М. Синтез и физико-химические свойства ионных жидкостей производных 1,3-диалкилимидазолия..... | 39 |
| Мухина М.А. Бис-четвертичные соли аминов..... | 40 |
| Панаитова Л.И. Синтез комплексных солей на основе РЗЭ и органических лигандов..... | 42 |
| Решетова А. И., Цветкова Е.Е. «...И строчки поэтические мы можем создавать...»..... | 43 |
| Соловьёва Т.Д. Алкилирование имидазола в условиях межфазного катализа..... | 44 |
| Хадыкина Е.С. Сравнительная характеристика содержания белков и жиров в различных сортах муки..... | 45 |
| Хайдукова Ю. А. Четвертичные соли аминов как ингибиторы коррозии металлов..... | 46 |
| Цынбалов С.В. Физико-химические свойства ионных жидкостей производных 1-метил-3-алкилимидазолия с различными неорганическими анионами..... | 47 |
| Шайкова Н. А. Исследование гидролизуетости крахмала и белков зерна пшеницы..... | 48 |

Секция физической химии

| | |
|---|----|
| Адамян А.Н. Синтез и исследование систем на основе цистеина и солей серебра..... | 49 |
| Андрианова Я.В. Реологические исследования процесса самоорганизации цистеин-серебряных гидрогелей..... | 50 |
| Белкина К.Д. Энтальпия образования тиоспиртов. Топологический подход..... | 51 |
| Бобовская Е.С., Фаткина А.А. Аддитивные схемы расчёта в физической химии..... | 52 |
| Булгакова Я.Н. Энергетические характеристики кетонов..... | 53 |
| Бушинская А.К. Энергетические характеристики альдегидов..... | 54 |
| Виноградов В.С. Корреляции «структура-свойство» замещённых бензола..... | 55 |
| Глушонок Д.А. Энергия Гиббса в тиоспиртах..... | 56 |
| Зинин С.В. Определение молекулярной рефракции хлоридов 1-алкилпиридиния..... | 57 |
| Иванов С.Б. Исследование взаимосвязи между строением и свойствами замещённых циклопропана..... | 58 |
| Крылов П.Н. Энергии разрыва связи оловоорганических соединений... .. | 59 |
| Кучеренко М.А. Сравнительный анализ химического состава листьев <i>Convallaria majalis</i> L. в фитоценозах с различной степенью рекреационной нагрузки..... | 60 |
| Малышев М.Д. Моделирование гелеобразования в цистеин-серебряном растворе..... | 61 |
| Соловьева Н.А. Исследование фенольных соединений высших растений методом УФ спектроскопии..... | 62 |
| Тагиева А.Р., Сенекеримян А.К. Топологический подход в изучении корреляций «структура – свойство»..... | 63 |
| Тянтлов А.В. Корреляции «структура – свойство» замещённых этилена... .. | 64 |
| Цыганкова М.Р., Лютина И.А. Расчётные схемы альдегидов и эфиров..... | 65 |
| Якименко Е.В. Теоретико-графовый подход в изучении корреляций «структура – свойство» алкинов..... | 66 |

Секция неорганической и аналитической химии

Изучение селективности твердоконтактного и классического ИСЭ на линкомицин по отношению к клиндомицину

Арефьев Д.В. (магистрант 1-го года обучения)

Научный руководитель: доцент, к.х.н. М.А. Феофанова

Все ионоселективные электроды имеют несколько важных электродных характеристик. Одной из таких характеристик является селективность электрода по отношению к мешающему иону. В связи со всем выше сказанным, целью данной работы являлось определение селективности ион-селективного электрода (ИСЭ) на линкомицин по отношению к его структурному аналогу – клиндомицину.

В первую очередь была подтверждена работоспособность электрода в интервале 1-5 (pC), диапазон которой является достаточным для большинства практических измерений.

Используя метод смешанных растворов и метод отдельного раствора, проанализировали перекрестную чувствительность клиндомицина. Использование двух методов гарантировало получение более точных результатов.

По итогам эксперимента было установлено, что твердоконтактный и классический электроды обладают удовлетворительной селективностью по отношению к мешающим компонентам. Коэффициент селективности для перечисленных антибиотиков находится в диапазоне 0,1-0,01, причем коэффициент селективности для твердоконтактных электродов был ниже по сравнению с классическим электродом. В целом найденные закономерности перекрестной селективности, а также коэффициенты селективности позволяют утверждать, что возможно использование экспериментальных ИСЭ для определения линкомицина в присутствии клиндомицина, причем твердотельный более предпочтительнее.

Адсорбция ионов меди (II) и никеля (II) на полианилине

Астахов И.А. (студент, 5 курс)

Научный руководитель: доцент, к.х.н. Рясенский С.С.

Так как полианилин обладает особыми свойствами, было бы интересно оценить его способность к адсорбции ионов. В связи с этим, целью настоящей работы было изучение адсорбционной способности полианилина в отношении ионов Cu^{2+} и Ni^{2+} , которые являются основой мельхиоровых сплавов.

Синтез полианилина осуществляли методом окислительной полимеризации солянокислого анилина под действием персульфата аммония в качестве окислителя. При этих условиях соотношение иминохиноидных и фенилендиаминных групп примерно равно. Полученный полианилин промыли до нейтральной среды и использовали для изучения адсорбции.

Адсорбцию проводили в статическом режиме, время экспозиции составило 60 минут, рН среды варьировали от рН=1 до рН=9. Чтобы проследить динамику адсорбции ионов из раствора, проводили отбор пробы, в которой определялась концентрация изучаемого катиона методом комплексометрического титрования. Было установлено, что динамическое равновесие для ионов Cu^{2+} и Ni^{2+} достигается через 5 минут.

На наш взгляд, наиболее вероятным механизмом адсорбции будет координация иона металла атомами азота. В связи с тем, что атом азота входит как в иминохиноидную, так и фенилендиаминовую группировки, вопрос о преимуществе требует дополнительного изучения.

Выявленная максимальная адсорбция для ионов Cu^{2+} в кислой среде составила 0,27 мг/г, а в щелочной – 0,28 мг/г; для ионов Ni^{2+} в кислой среде составила 0,23 мг/г, а в щелочной – 0,33 мг/г.

Из выше сказанного следует, что полианилин имеет достаточную адсорбционную емкость, а простота синтеза, делает возможным применение полианилина как адсорбента для катионов Cu^{2+} и Ni^{2+} .

Адсорбция ионов меди (II) и цинка (II) на полианилине

Астахова А.С. (студент, 5 курс)

Научный руководитель: доцент, к.х.н. Рясенский С.С.

Полианилин обладает рядом уникальных качеств, поэтому интересно было бы оценить способность этого полимера к адсорбции различных ионов. Целью настоящей работы стало изучение адсорбционной способности полианилина в отношении ионов Cu^{2+} и Zn^{2+} . Так как полианилин содержит одновременно иминоксидные и фенилендиаминовые группировки, то их соотношение будет влиять на адсорбционную способность полианилина.

Синтез полианилина осуществляли методом окислительной полимеризации. В качестве исходного материала использовали анилин солянокислый, в качестве окислителя – персульфат аммония. После промывки до нейтральной среды полианилин использовали для изучения адсорбции.

Адсорбцию проводили в статическом режиме, время экспозиции составило 60 минут, рН среды варьировали от рН=1 до рН=9. Чтобы проследить динамику адсорбции из раствора, отбирались пробы, в которой определялась концентрация катиона методом комплексонометрического титрования. Было выяснено, что динамическое равновесие для ионов Cu^{2+} достигается через 5 минут, а для ионов Zn^{2+} – через 10 минут. Наибольшая адсорбция для ионов Cu^{2+} в кислой среде составила 0,27 мг/г, а в щелочной – 0,28 мг/г; для ионов Zn^{2+} в кислой среде – 0,26 мг/г, а в щелочной – 0,36 мг/г.

Предполагаемый механизм адсорбции заключается в координации иона металла атомами азота. Поскольку азот входит как в имино-, так и в аминогруппу, вопрос о преимущественной координации иона металла с той или иной группой требует дополнительного изучения.

Учитывая легкость синтеза и достаточную адсорбционную емкость, на наш взгляд, полианилин может найти применение как адсорбент для катионов Cu^{2+} и Zn^{2+} .

Спектрофотометрическое определение церия и железа при их совместном присутствии

Буравлёва А.С. (студент, 4 курс)

Научный руководитель: доцент, к.х.н. Мантров Г.И.

Настоящая работа посвящена спектрофотометрическому определению церия и железа при их совместном присутствии. Окраска комплексов железа и церия с трилоном Б зависит от рН раствора. За оптимальное значение принимают рН=9,0, при котором комплекс железа имеет максимальную окраску и достаточно устойчив. [1] При добавлении H_2O_2 интенсивность комплекса железа увеличивается, а комплекса церия уменьшается.

Соблюдая данные условия, к раствору церия и равного количества железа в мерной колбе ёмкостью 25 мл вводили 3 мл 0,2 М трилона Б, 3 мл водного раствора глицерина, 2 мл 5% раствора H_2O_2 , 4 мл аммиачного буферного раствора с рН=9,0 и доводили водой до метки. На спектрофотометре через 20 минут измеряли оптическую плотность с толщиной слоя 1 см при длине волны 372 и 530 нм. Методом титрования находили точные концентрации отдельных растворов церия и железа. Установив концентрации растворов, определяли церий и железо при их совместном присутствии.

Максимальное поглощение железа наблюдали при 530 нм, а комплекса церия на этой же длине волны незначительно. Определяли железо при 530 нм, а при 372 нм – суммарную оптическую плотность комплексов церия и железа. Оптическая плотность церия равна разности оптических плотностей при 372 нм и при 530 нм.

Полученные результаты показывают возможность использования описанного метода для определения железа и церия при их совместном присутствии.

1. Гайдук О.В., Панталер Р.П. // Заводская лаборатория. 2007. Т. 73. № 3. С. 15-17.

Индикаторная бумага для определения нитрат-ионов

Варламова А. А. (студент, 4 курс)

Научный руководитель: профессор, д.х.н. Никольский В.М.

Для экспресс-контроля содержания нитратов в продуктах растениеводства, воде, пищевых продуктах и сточных водах в аналитической химии используется химический индикатор на твердофазном носителе.

Нами разработан метод экспресс-анализа нитратов с применением трехслойной бумажной индикаторной бумаги [1]. По этому патенту в составе маскирантно-кислотного слоя используется синтезированная нами N-(карбоксиметил) аспарагиновая кислота (КМАК), синтез и кислотно-основные свойства которой представлены в работе [2]. Метод экспресс-анализа в ходе открытия нитрат-ионов по указанному патенту основан на применении теста Грисса с использованием 1-нафтиламина.

К недостаткам описанного метода относится присутствие в составе реактива Грисса канцерогенного реагента 1-нафтиламин [3]. Для совершенствования индикаторной бумаги экспресс-контроля содержания нитратов нами предложено в слое с тестом Грисса вместо 1-нафтиламина использовать диметил-1-нафтиламин, который не является канцерогеном, однако, по химическому действию аналогичен 1-нафтиламину и может с успехом применяться в составе реактивов для анализа нитрат-ионов.

1. Патент РФ на полезную модель №162596, опубл. 20.06.2016/ Индикаторная бумага экспресс-анализа содержания нитратов/ Гусева Д.А., Логинова Е.С., Никольский В.М.

2. Логинова Е.С., Никольский В.М., Толкачева Л.Н., Лукьянова Н.И. Синтез и некоторые свойства комплексонов, производных янтарной кислоты // Известия Академии наук. Серия химическая, 2016, Т. 65, №9, С. 2206-2210.

3. Уильямс У. Дж. Определение анионов: справочник. Перевод с англ.-М.: Химия, 1982 - С. 145.

Внутрикомплексные соли Zn(II) и Cd(II) с анионами цефуроксима

Глинкова А.И. (студент, 5 курс)

Научный руководитель: профессор, д.х.н. Алексеев В.Г.

Внутрикомплексные соли цефуроксима (HCfur) с Zn(II) и Cd(II) получены в виде осадков путем взаимодействия водных растворов ZnCl₂, CdCl₂ и NaCfur. Состав образцов определен методами электронно-зондового анализа (INCA Energy 350, JEOL JSM-6610LV) и синхронного термического анализа (Netzsch STA 449 F3 Jupiter). ИК спектр NaCfur (записан на Bruker Equinox 55) полностью соответствует литературным данным. Отнесение полос в экспериментальном ИК спектре NaCfur сделано на основе теоретического расчета ИК спектра молекулы цефуроксима. Исследование комплексов методом ИК спектроскопии показало смещение полос валентных колебаний $\nu(\text{C}=\text{O})$ бета-лактамной и карбаматной групп в сторону более высоких частот по сравнению со спектром NaCfur, что можно расценивать как координацию этих групп с Zn(II) и Cd(II). Предполагается также и координация карбоксилатной группы. При этом частота $\nu(\text{C}=\text{O})$ амидной группы практически не изменяется, что можно расценивать как отсутствие координации. Квантовохимическое моделирование структуры комплексов методом DFT показало, что такая нетипичная для цефалоспоринов координация вполне возможна. Причина эффекта заключается, вероятно, в том, что атом кислорода карбаматной группы имеет больший отрицательный заряд (-0.61648), чем атом кислорода амидной группы (-0.55477). Координационная сфера Cd(II) и Zn(II) – близкая к октаэдру, почти правильная тетрагональная бипирамида. Координационное число Cd(II) и Zn(II) равно 6.

Эксперименты выполнены на приборах отделения физико-химического анализа и отделения спектроскопии Тверского регионального межведомственного центра коллективного пользования.

Антикоррозионные свойства полианилина

Гурцева И.С. (студент, 4 курс)

Научный руководитель: доцент, к.х.н. С.С. Рясенский

В последнее время продолжается изучение физико-химических свойств электропроводного полимера – полианилина. ПАНИ получается из дешевого и доступного сырья, обладает интересными физико-химическими свойствами. В литературе мало уделено внимания его антикоррозионным свойствам. Поэтому целью настоящей работы была оценка антикоррозионных свойств полианилина.

В качестве подложки, использовали широко распространенную сталь-3. Синтез проводился в водной среде, содержащей гидрохлорид анилина, HCl (1 М), в присутствии $K_2S_2O_8$. При этом ПАНИ получали в виде порошка, в форме соли эмеральдина. ПАНИ не растворяется и не плавится в обычных растворителях, но в литературе описано растворение ПАНИ в форме основания эмеральдина в N-метилпирролидоне[1]. Поэтому, полученную соль перевели в основание, путем обработки концентрированным раствором аммиака. Для получения пленки ПАНИ на поверхности подложек, полученный раствор наносили и сушили при $t=80^\circ\text{C}$. Для антикоррозионных испытаний, покрытые и не покрытые пластины (для контрольного образца) опускали в растворы NaCl, CH_3COOH , Na_2CO_3 . За коррозией следили гравиметрическим методом и определением количества железа, перешедшего в раствор.

Было установлено, что ПАНИ со слоем покрытия, несмотря на то, что оно пористое, беспрепятственно пропускает раствор к поверхностям стальной пластинки, способен существенно замедлять коррозию. Механизм этого явления предстоит еще изучить, однако мы предполагаем, что он связан с пассивацией поверхности стали-3.

1. Каталитическое действие полианилина в процессе ингибирования коррозии стали / Н.А. Огурцов, Г.С. Шаповал // Катализ и нефтехимия. 2001 – С.5-12.

Экспериментальное и теоретическое исследование кислотно-основных свойств цефазолина, цефуроксима и цефоперазона

Дрынина А.П. (студент, 5 курс)

Научный руководитель: профессор, д.х.н. Алексеев В.Г.

Константы кислотно-основных равновесий в растворах цефалоспориновых антибиотиков цефазолина (Czl), цефуроксима (Cfur) и цефоперазона (Cpz) рассчитаны теоретически и определены экспериментально рН-метрическим методом. Для проведения теоретического расчета были использованы программы пакета Materials Science Suite (Schroedinger LLC). Модели были созданы в программе Maestro, оптимизированы методом молекулярной механики с использованием силового поля OPLS3 в программе Macro Model. Теоретические значения констант кислотности молекул цефалоспоринов были рассчитаны в программе Epik. Экспериментальные значения для карбоксильных групп вычислены с использованием программы «Hyperquad» («Protonic Software») из кривых рН-метрического титрования 10^{-3} моль/л растворов натриевых солей антибиотиков 0.05 моль/л раствором HNO_3 на фоне 0.1 моль/л при 25 °С. В случае цефоперазона также было проведено титрование раствора NaCpz раствором NaOH для определения pK_a фенольной группы. Результаты приведены в таблице. Интересно отметить, что теоретические константы, рассчитанные только лишь исходя из структурной формулы молекулы, достаточно хорошо согласуются с экспериментальными значениями. Полученные экспериментальные значения констант дополняют и уточняют имеющиеся немногочисленные литературные данные.

| Равновесие | pK_a теоретический расчет | pK_a эксперимент |
|--|-----------------------------|--------------------|
| $\text{HCzl} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{Czl}^-$ | 2.71 ± 0.86 | 2.49 ± 0.01 |
| $\text{HCfur} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{Cfur}^-$ | 2.43 ± 0.86 | 2.43 ± 0.01 |
| $\text{H}_2\text{Cpz} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HCpz}^-$ | 2.69 ± 0.86 | 2.50 ± 0.01 |
| $\text{HCpz}^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{Cpz}^{2-}$ | 9.80 ± 0.78 | 9.19 ± 0.02 |

Анализ содержания органических кислот в сборе витаминов

Исаева А.А. (магистрант 1-ого года обучения)

Научный руководитель: профессор, д.х.н. Никольский В.М.

В данной работе рассмотрены аналитические возможности потенциометрического метода применительно к фармакопейному анализу.

Объектами исследования служили образцы плодов шиповника двух фирм-производителей: "ФармаЦвет" и "Health здоровье".

Анализировали извлечения из плодов шиповника, разбавленные до 200 мл. Для потенциометрического титрования в мерный стакан с помощью пипетки отмеряли 25 мл подготовленного раствора, опускали стеклянный и хлорсеребряный электроды и титровали 0,1М раствором натрия гидроксида. Фиксировали значения ЭДС и по полученным результатам строили кривые титрования для определения точки эквивалентности.

Результаты анализа исследуемых сборов плодов шиповника двух фирм-производителей "ФармаЦвет" и "Health здоровье" показали, что содержание суммы органических кислот в перерасчете на яблочную кислоту составили $2,79 \pm 0,02 \%$ и $2,53 \pm 0,02 \%$. Таким образом, содержание суммы органических кислот в исследуемых сборах плодов шиповника, соответствует заявленным параметрам производителями, а сами препараты отвечают требованиям Государственной фармакопеи [2].

1. А.И. Марахова. Применение физико-химических методов в анализе сырья лекарственных растений семейства яснотковых. Автореф. дисс. ... к. фарм. н. – Пермь. 2009, 24 с.

2. Ю.Г. Бобков, Э.Я. Бабаян, М.Д. Мошковский и др. Государственная фармакопея СССР, XI издание, Выпуск 2. Общие методы анализа, лекарственное растительное сырье, 1990, 294 с.

Оптимальное фотометрическое определение октадециламина в технологических водных средах

Катаев Е.Д. (студент, 5 курс)

Научный руководитель: доцент, к.х.н. Феофанова М.А.

Многие атомные электростанции для защиты от коррозии оборудования используют разные водо-химические режимы, среди которых можно выделить режим «октадециламин – гидразин». Для консервации оборудования в тракт дозируют октадециламин из расчета концентрации его от 300 до 500 мкг/дм³ (допустимая концентрация в трактах вод) [1].

Для контроля концентрации реагента в данном процессе ведут количественное определение октадециламина с разных точек тракта, проверяя вхождение в интервал заданных концентраций. Определение основано на спектрофотометрическом измерении водной пробы при длине волны 440 нм, содержащей октадециламин и метиловый оранжевый, образующих комплекс. При этом важен момент извлечения комплекса из водной фазы в органическую. В качестве экстрагента по стандартной методике используют хлороформ.

В работе хлороформ был заменён на другие органические экстрагенты с целью выбора альтернативных, более оптимальных условий, для спектрофотометрического определения октадециламина. Среди ряда реагентов были апробированы следующие: дихлорэтан, четырёххлористый углерод, дихлорметан, петролейный эфир, гексан.

Использование данных органических реагентов в стандартной методике дали удовлетворительные результаты по определению октадециламина в исследуемых пробах.

1. Филлипов Г.А. Гидродинамика и тепломассообмен в присутствии поверхностно-активных веществ/ Г.А Филлипов, Г.А. Салтанов, А.Н. Кукушкин. - М.: Энергоатомиздат, 1988. - 184 с.

pH-Метрическое исследование системы, содержащей ион марганца (II), пролин, высокомолекулярный гепарин

Крюков Т.В., Скобин М.И. (аспиранты первого года обучения)

Научный руководитель: доцент, к.х.н. Феофанова М.А.

Данная работа посвящена исследованию сложной многокомпонентной системы состава на основе гепарина, широко используемого в качестве антикоагулянта.

Благодаря тому, что гепарин обладает большим числом донорных групп, несущих отрицательный заряд, он способен взаимодействовать как с низкомолекулярными биологически активными веществами, так и с катионами металлов.

Данные системы исследовались методом pH-метрического титрования в среде фонового электролита (0,15M NaCl) и температуре 37°C с последующей обработкой результатов методом математического моделирования химических равновесий (NewDALSFEK, KCM Soft, 2000). Исходя из того, что высокомолекулярный гепарин образует монолигандные комплексы и то, что мономерное звено гепарина имеет дентантность равную четырем, а также учитывая ряд факторов (конформация цепи, стерические факторы) можно ожидать образования смешаннолигандных металлокомплексов. Ниже приводятся величины десятичных логарифмов констант образования смешаннолигандных комплексов с участием ионов металлов, высокомолекулярного гепарина(Hep), а также глицина(Gly), аргинина(Arg).

| Форма | $\lg\beta$ |
|-----------------------------|------------|
| MnHH epGly ³⁻ | 15,03 |
| MnHH epArg ³⁻ | 16,11 |

Применение полианилина в электрических аккумуляторах

Маслобойщиков С.С. (студент, 4 курс)

Научный руководитель: доцент, к.х.н. Рясенский С.С.

В настоящее время интенсивно развиваются технологии создания электрического аккумулятора повышенной емкости. Основной упор при этом делается на поиск новых перспективных материалов для катодов и анодов таких источников тока. В качестве электродных материалов изучаются различные электропроводные полимеры, в связи с чем, целью настоящей работы является изучение возможности использовать полианилин в качестве материала для создания аккумулятора.

Электрохимический синтез осуществляли в потенциостатическом режиме, при потенциале 800 мВ, относительно хлорсеребряного электрода в среде анилина 0,25 М, в качестве подложки использовали платину. В целом экспериментальный аккумулятор представляет собой два электрода из платины покрытых слоем полианилина. Таким образом, и катод, и анод представляют собой одинаковую конструкцию. Предварительные эксперименты показали, что электролитом для такой конструкции может служить децимолярный раствор соляной кислоты. Изучение свойств данного прототипа аккумулятора показало, что зарядка его может осуществляться очень быстро (не более 10 с), при этом основные электрохимические процессы происходят в слое полианилина. Максимальное ЭДС изготовленного аккумулятора составило 0,6 В (эта величина ниже чем у используемых, в настоящее время, аккумуляторов, однако используя батарею таких аккумуляторов можно получить нужное значение ЭДС). При заряде и разряде КПД близок к 100%.

Доступность, дешевизна исходного вещества для синтеза полианилина, простота конструкции дают основание считать полианилин перспективным материалом для создания электрического аккумулятора.

Кислотно-основные равновесия в тройной системе: Нер- Co^{2+} -Амп

Миляннская С.А. (магистрант 2-го года обучения)

Научный руководитель: доцент, к.х.н. Феофанова М.А.

В последнее десятилетие отмечается устойчивый рост интереса к созданию новых лекарственных препаратов, содержащих катионы биологически активных металлов и молекулы органических веществ различной биологической направленности с целью выявления синергетического эффекта.

Исследование сложных ионо-молекулярных равновесий с участием иона биометалла Co^{2+} , полимерного биолигандного гепарина и антибиотика пенициллинового ряда – ампициллина проводилось методом рН-метрического титрования (рис. 1) в условиях физиологического раствора ($t = 37^\circ\text{C}$, ионная сила 0.15 М NaCl).

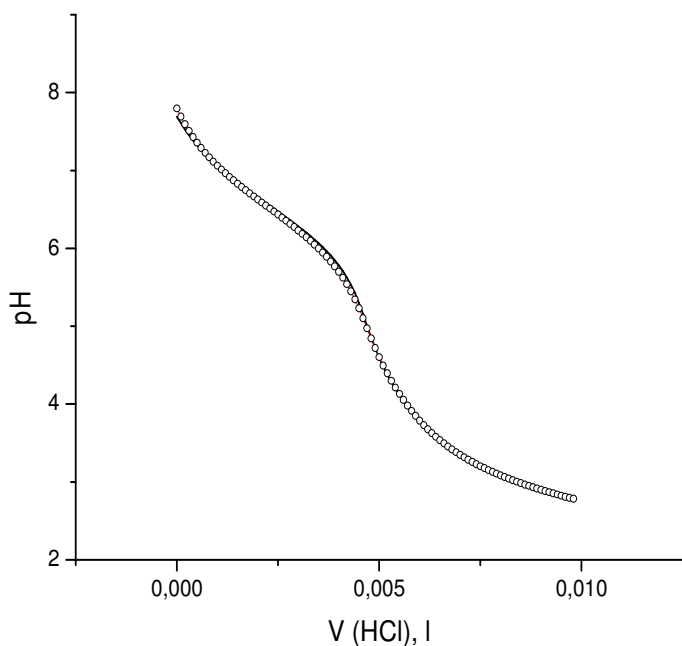


Рис.1. Кривая рН-метрического титрования системы Нер- Co^{2+} -Амп раствором 0,099 М HCl при температуре 37°C на фоне 0.15 М NaCl. Линии – эксперимент, точки – расчет.

Расчет физико-химических моделей равновесий в системе гепарин – катион металла – ампициллин проводился по алгоритмам, реализованным в универсальной компьютерной программе New DALSFЕК KCM Soft, 2000 г.

В системе рассчитаны комплексные формы

состава AmpCoHep и Amp_2CoHep , (табл.), для которых построена диаграмма распределения (рис. 2) и определены логарифмы констант образования (табл.).

Таблица

Величины десятичных логарифмов констант образования $\text{Hep-Co}^{2+}\text{-Amp}$

| Форма | $\lg\beta$ |
|----------------------------|-----------------|
| AmpCoHep | $11,62\pm 0,16$ |
| Amp_2CoHep | $14,30\pm 0,18$ |

Выявленные комплексные формы относятся к средним комплексам.

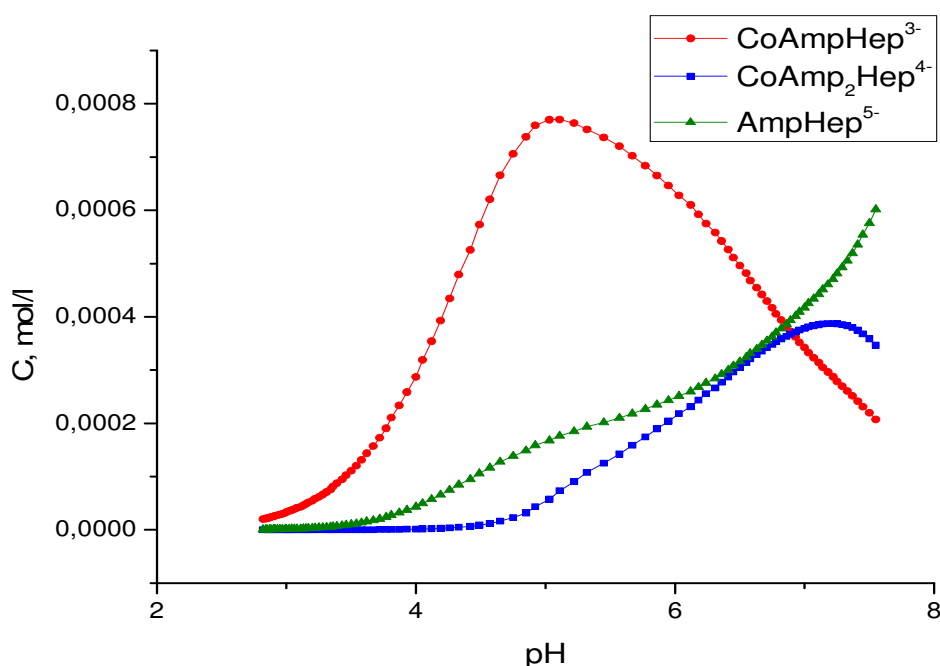


Рис. 2. Концентрационная диаграмма распределения комплексных форм в системе $\text{Hep-Co}^{2+}\text{-Amp}$. $C_{\text{Hep}^{4-}} = 0,00116 \text{ M}$, $C_{\text{Co}^{2+}} = 0,00098 \text{ M}$, $C_{\text{Amp}} = 0,005724 \text{ M}$, $C_{\text{HCl}} = 0,099 \text{ M}$. Температура 37°C на фоне 0.15 M NaCl .

Как видно из данных диаграммы распределения тройной системы состава $\text{Hep-Cu}^{2+}\text{-Amp}$ в широком интервале pH (4-7) доминируют смешаннолигандные комплексы состава $\text{Co}^{2+}\text{-Amp-Hep}$, причем устойчивость этих комплексных форм значительно высока. Данные диаграммы распределения в дальнейшем предполагается использовать для выделения комплексов в твердом виде и их исследования.

Качественное определение органических кислот в некоторых винах методом хроматографии

Паремская А. С. (студент, 5 курс)

Научный руководитель: доцент, к.х.н. Феофанова М.А.

Фальсификация сухих виноградных и плодово-ягодных вин в настоящее время является большой проблемой. Очень часто, чтобы снизить стоимость производства вина производители используют некачественный спирт, избыток воды, дешевые сахарозаменители и искусственные красители. Изменения, вызванные использованием некачественных и дешевых компонентов, достаточно просто фиксируются методом хроматографии. В связи со всем описанным выше, целью работы является изучение возможности использования метода тонкослойной хроматографии для определения винной, лимонной, яблочной, молочной, щавелевой, янтарной, адипиновой и гликолевой кислот.

Тонкослойную хроматографию проводили на пластинках «Silufol». Для данной системы рН имеет большое значение, так как анализируемые компоненты обладают кислотными свойствами. В качестве стабилизатора рН использовался раствор аммиака.

В результате эксперимента было установлено, что соотношение компонентов в подвижном растворителе будет составлять: аммиак (25%): H_2O : $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ = 7,5 : 2,5 : 25 по объёму. Для проявления хроматографической зоны использовали пары йода, на основе спирта, содержащий анилин, L-арабинозу.

Полученные результаты на модельных смесях позволяют утверждать, что разработанная методика позволит определить наличие исследуемых кислот в минимальных количествах 0,02 мг/мл, а также определить величину подвижности R_f для каждой кислоты, найденной в винах.

Спектрофотометрическое определение церия и меди при их совместном присутствии

Петрова В.Ю. (студент, 4 курс)

Научный руководитель: доцент, к.х.н. Мантров Г. И.

Настоящая работа посвящена спектрофотометрическому определению церия и меди при их совместном присутствии. Окраска комплексов меди и церия с трилоном Б зависит от рН раствора. За оптимальное значение принимают рН=9,0, при котором комплекс меди имеет максимальную окраску и достаточно устойчив. [1] При добавлении H_2O_2 интенсивность комплекса меди увеличивается, а комплекса церия уменьшается.

Соблюдая данные условия, к раствору церия и равного количества меди в мерной колбе ёмкостью 25 мл вводили 3 мл 0,2 М трилона Б, 3 мл водного раствора глицерина, 2 мл 5% раствора H_2O_2 , 4 мл аммиачного буферного раствора с рН=9,0 и доводили водой до метки. На спектрофотометре через 20 минут измеряли оптическую плотность с толщиной слоя 1 см при длине волны 372 и 620 нм. Методом титрования находили точные концентрации отдельных растворов церия и меди. Установив концентрации растворов, определяли церий и медь при их совместном присутствии.

Максимальное поглощение меди наблюдали при 620 нм, а комплекса церия на этой же длине волны незначительно. Определяли медь при 620 нм, а при 372 нм – суммарную оптическую плотность комплексов церия и меди. Оптическая плотность церия равна разности оптических плотностей при 372 нм и при 620 нм.

Полученные результаты показывают возможность использования описанного метода для определения церия и меди при их совместном присутствии.

1. Гайдук О.В., Панталер Р.П. // Заводская лаборатория. 2007. Т. 73. № 3. С. 15-17.

Создание универсальной твердотельной электрохимической топливной ячейки

Радин А. С. (студент, 4 курс)

Научный руководитель: доцент, к.х.н. Феофанова М.А.

В настоящее время твердотельные электрохимические топливные ячейки имеют недостатки – слабая универсальность и дороговизна. В состав электрохимических ячеек входят такие дорогие материалы, как платина, палладий и др. редкие элементы, в сочетании с едкими жидкими и ядовитыми твердыми электролитами, а также с газоразделительными и ионными мембранами. Целью данной работы было создание универсальной электрохимической ячейки, применяющейся как в газовом анализе, так и в топливных элементах, без использования в ней: мембран, жидких электролитов, драгоценных металлов и других дорогих элементов, что позволило бы существенно удешевить ее стоимость.

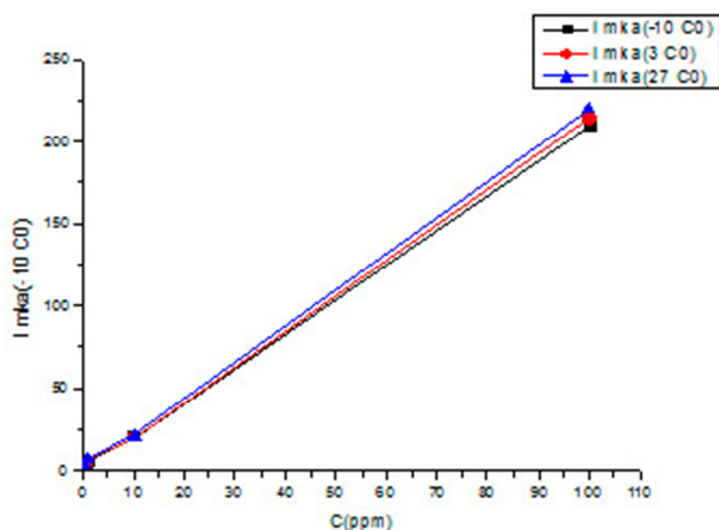


Рис. График зависимости силы тока в электрохимической ячейке от концентрации водорода и температуры. По оси ординат расположена сила тока в миллиамперах. По оси абсцисс концентрация водорода в ppm.

Для достижения поставленной цели нами была создана твердотельная электрохимическая топливная ячейка, в состав которой входит каталитически активное вещество класса неорганических гетерополикислот $H_6[P_2W_{18}O_{62}]$ – 18-вольфрам-2-фосфорная кислота. На рисунке представлен график

тестирования разработанной электрохимической ячейки в качестве электрохимического сенсора и топливного элемента.

Определение содержания кристаллизационной воды в комплексном соединении, состоящем из металла (цинк(II)), аргинина и гепарина

Скобин М.И. (аспирант 1-го года обучения)

Научный руководитель: доцент, к.х.н. Феофанова М.А.

Гепарин – биополимер класса гликозаминогликанов, синтезируется в печени и легких животных и применяется в медицине, как антикоагулянт прямого действия. Попадая в кровеносную систему, гепарин связывается в тройные комплексы с катионами металлов и аминокислотами, что создает их дефицит, а также влияет на антикоагулянтную активность гепарина. Вследствие этого, физико-химическое исследование выделенных комплексных соединений представляет значительный интерес.

По результатам анализа кривых ТГ и ДСК было определено количественное содержание кристаллизационной воды. На рис. кривая ДСК

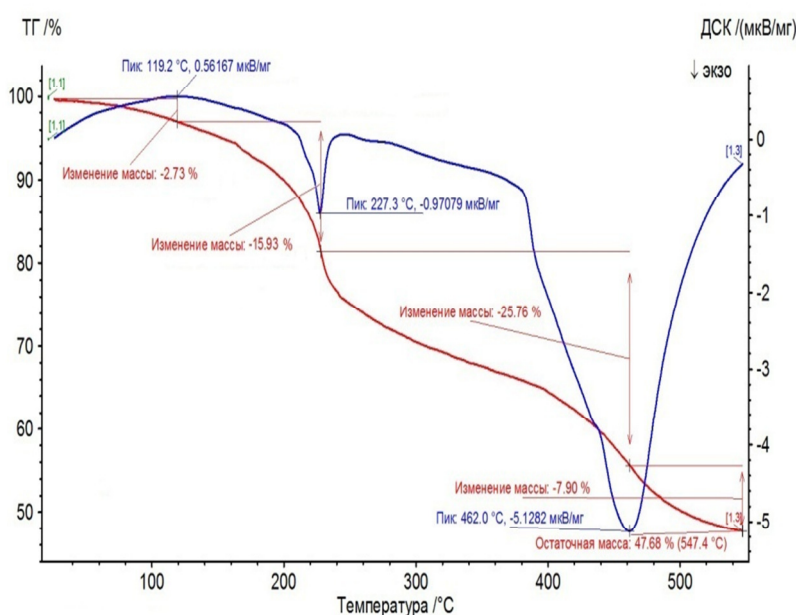


Рис. Результаты синхронного термического анализа комплекса $\text{Na}_3[\text{ZnHepArg}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Красная линия – данные ТГ, синяя – данные ДСК.

об изменении веса комплексных форм при отщеплении кристаллизационной воды, было рассчитано ее количество для данного образца ($\text{Na}_3[\text{ZnHepArg}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).

имеет пологий эндотермический пик, соответствующий небольшой потери массы на кривой ТГ и температурам близким к 100°C , который определенно можно интерпретировать, как потерю гидратной воды. Используя полученные данные

Количественное определение аскорбиновой кислоты в шиповнике

Скрыпникова И.А. (студент, 4 курс)

Научный руководитель: доцент, к.х.н. Баранова Н.В.

Аскорбиновая кислота является важным элементом питания и присутствует в составе многих продуктов питания, а также фармацевтических и косметических препаратах [1]. Такие заболевания, как цинга и гипопластическая анемия, связаны с дефицитом аскорбиновой кислоты в организме. Следует отметить, что аскорбиновая кислота не синтезируется в организме человека и поступает в него только с пищей. Важным источником аскорбиновой кислоты являются свежие фрукты и овощи, поэтому определение содержания аскорбиновой кислоты в различных продуктах и препаратах является важной аналитической задачей.

Для количественного определения содержания аскорбиновой кислоты был выбран метод окислительно-восстановительного титрования. Титрование проводили двумя способами (йодатным и йодометрическим). В качестве титранта брали два вещества: периодат калия KIO_3 и йод I_2 в растворе иодида калия KI . При титровании йодатным способом содержание кислоты составило 99,37 мг в 10 г шиповника, а во втором случае – 100,39 мг. Согласно теоретическим данным на 10 г шиповника приходится до 150 мг аскорбиновой кислоты. Из результата анализа видно, что экспериментальные данные согласуются с теоретическими [1]. Поэтому рекомендуется ежедневно употреблять 3 г плодов шиповника для восполнения дефицита аскорбиновой кислоты в организме.

1. Лавренов С.Н. L-аскорбиновая кислота. Свойства и методы химической модификации / С.Н. Лавренов, М.Н. Преображенская // Химико-фарм. журн. – Т. 39. – №5. – 2005 – С. 26-38.

Определение содержания золота в электронном ломе

Чулкова С.Е. (студент, 5 курс)

Научный руководитель: профессор, д. х. н. Никольский В.М.

Цель данной работы – совершенствование метода извлечения золота из электронного лома и его реализация на примере транзисторов типа КТ.

После удаления керамической основы транзистора масса металла после составила 2,9109 г. Растворение меди осуществляли концентрированной соляной кислотой HCl под вытяжкой при нагревании на кипящей водяной бане. После растворения меди золотой осадок несколько раз промывали дистиллированной водой с последующим выпариванием насухо.

Для очищения золотого осадка от сопутствующих примесей провели его растворение в царской водке. Для этого к золотому осадку добавили 1 мл концентрированной соляной кислоты (40%) и затем по каплям приливали концентрированную азотную кислоту (95%) до полного растворения металла. Работу проводили под вытяжкой на кипящей водяной бане.

Удаление остатков азотной кислоты осуществляли выпариванием на кипящей водяной бане. Затем сухой остаток промывали соляной кислотой и снова выпаривали до сухого состояния.

Выбор оптимального метода количественного выделения золота из солянокислого раствора осуществляли по классическим рекомендациям В.Ф. Гиллебранда, описывающим процесс осаждения золота щавелевой кислотой или нитритом натрия, с учетом интернет-ресурса, рекомендующего для осаждения золота использовать гидрохинон.

В результате эксперимента установлено, что наиболее полное восстановление золота из раствора его хлорида осуществлено с применением щавелевой кислоты. Выход металла составил 31,6002 мг.

Секция органической химии

Получение хлорокобальтатов триэтилалкиламмония

Белякова Е.Д. (магистрант 2-го года обучения)

Научный руководитель: Егорова И.Ю.

Комплексы переходных металлов являются привлекательными объектами в органическом синтезе, благодаря своей возможности трансформироваться и совмещаться с большим количеством различных функциональных групп. Кобальт является одним из перспективных металлов для создания координационных соединений с органическими лигандами. Комплексы на его основе нашли широкое применение, как противогрибковые, противоопухолевые, противомаларийные и антибактериальные препараты. Благодаря d^3 конфигурации орбитали кобальта, он способен образовывать устойчивые и инертные металлокомплексы.

Представленная работа посвящена получению комплексных солей кобальта на основе хлорида триэтилалкиламмония.

Кватернизацией триэтиламина бутил- и бензилхлоридом получены хлориды триэтилалкиламмония. Соединения представляют собой кристаллы белого цвета, хорошо растворимые в воде и спирте. Измерены температуры плавления, которые согласуются с литературными данными.

Взаимодействием спиртовых растворов хлорида кобальта (II) и хлоридов триэтилбутиламмония и триэтилбензиламмония синтезированы комплексные соли тетрахлорокобальтат триэтилбутиламмония и тетрахлорокобальтат триэтилбензиламмония. Полученные соединения представляют собой кристаллы голубого цвета, расплывающиеся на воздухе. Определены растворимость и температура плавления. Данные ИК спектра подтвердили наличие связей углерод-галоген в области 2964 и 2919 см^{-1} .

Синтез 1,5-дифенилформазаната меди (II)

Бодякова А.В. (студент, 4 курс)

Научный руководитель: доцент, к.х.н. Егорова И.Ю.

Формазамами называют соединения, содержащие азогидразонную систему связей. Возможность введения в структуру формазанов дополнительных комплексообразующих групп позволяют получать соединения с заданными свойствами. Соединения класса формазанов относятся к семейству хелатирующих анионных π -сопряженных N-донорных лигандов. На сегодняшний день они являются достаточно доступными, что расширило границы их применения. Например, проявление у формазанов металлохромных свойств послужило основанием для использования их в качестве аналитических реагентов, комплексонов и красителей различного назначения. Представленная работа посвящена получению металлокомплекса на основе органического лиганда – 1,5-дифе-нилилформазана и сульфата меди (II).

Синтез металлокомплекса проводили в три стадии. На первом этапе получен гидразон пропандиовой кислоты. Реакцией диазотирования синтезирован фенилдиазоний хлорид. Взаимодействием гидразона кислоты с фенилдиазоний хлоридом получен 1,5-дифенилформазан. На третьей стадии взаимодействием водного раствора 1,5-дифенилформазана со спиртовым раствором сульфата меди (II) синтезировали металлокомплекс – 1,5-дифенилформазанат меди. Исследовали физические свойства полученного соединения: температура плавления и растворимость. В ИК-спектре полученного металлокомплекса отсутствуют характерные для исходного соединения валентные колебания NH_2 -связи полосы поглощения на $3473\text{-}3371\text{ см}^{-1}$, при этом сохраняется полоса колебаний NH -связи в районе $3308\text{-}3117\text{ см}^{-1}$ и появление новых полос поглощения на $1630\text{-}1583\text{ см}^{-1}$, что подтверждает образование связи $\text{C}=\text{N}$ и соответствует литературным данным.

Получение 1,3,5-трифенилазогидразона

Ботылева В.Е. (студент, 5 курс)

Научный руководитель: доцент, к.х.н. Егорова И.Ю.

Азогидразоны муравьиной кислоты – формазазы – относятся к производным гидразина, содержащие структурный фрагмент, в котором π -электроны кратной связи и p -электроны неподеленной пары атомов азота обуславливают донорные свойства и их способность образовывать различные производные: металлокомплексы, фотохромные формазазы и с фармакофорными группами, формазансодержащие полимеры, красители и др.. Одно из важнейших свойств азогидразонов – их способность образовывать комплексные соединения с ионами металлов, благодаря чему они продолжают вызывать интерес как мультидентантные лиганды. Представленная работа посвящена получению азотсодержащего лиганда на основе незамещенного гидразина – 1,3,5-трифенилазогидразона.

Получение азогидразона проводили в три этапа. На первой стадии взаимодействием бензальдегида с фенилгидразином в спирте получен фенилгидразон бензальдегида. На втором этапе реакцией диазотирования синтезирован фенилдиазоний хлорид. Далее при комнатной температуре и интенсивном перемешивании, к спиртовому раствору фенилгидразона приливали раствор соли диазония. Наблюдали изменение окраски реакционной смеси и выделение мелких кристаллов темно-фиолетового цвета. Раствор оставляли до полного осаждения осадка в холодильнике на 24 часа. Полученное соединение отфильтровывали и промывали на фильтре водно-спиртовым раствором, высушивали при комнатной температуре. Проводили исследование физических свойств 1,3,5-трифенилазогидразона - определяли температуру плавления и растворимость. Полученное соединение представляет собой азотсодержащий лиганд, на основе которого планируется получить комплексные соединения с двухвалентными металлами.

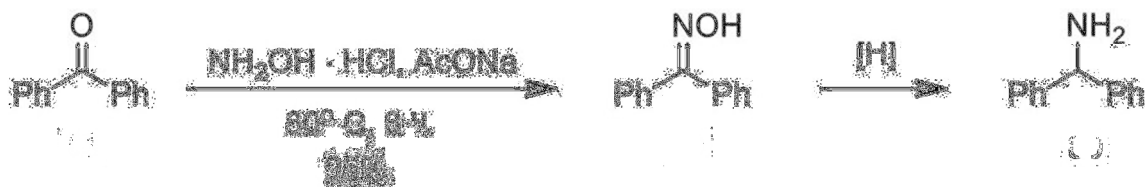
Синтез бензгидриламинов на основе бензофенонов

Гончукова Ю.С. (студент, 4 курс)

Научный руководитель: доцент, к.х.н. Темникова С.А.

В настоящее время одним из методов получения бензгидриламинов является синтез оксимов бензофенонов с их последующим восстановлением. Оксимирование бензофенонов – известный процесс, легко протекающий под действием солей гидроксилamina в присутствии буфера с высокими выходами. Было выявлено, что в литературе практически отсутствует информация о доступных методах восстановления оксимов бензофенонов, что связано с их низкой активностью в данных реакциях. Большинство представленных методов включают в себя использование повышенного давления или труднодоступных реагентов, что снижает перспективы их будущего промышленного использования. Апробация наиболее широко используемых восстановительных систем подтвердила низкую реакционную способность оксимов бензофенонов в данной реакции.

В данной работе осуществлен синтез бензгидриламина, восстановлением полученного оксима бензофенона по схеме:



Полученное соединение представляет собой жидкость с желтоватым оттенком. Для синтезированного вещества были определены физико-химические константы: растворимость, температура кипения и показатель преломления.

1. Практикум по органической химии / В.И. Теренин [и др.]; под редакцией академика РАН Н.С. Зефирова. М.:Мир; БИНОМ. Лаборатория знаний, 2010. 302с.

2. <http://earchive.tpu.ru/bitstream/11683/37507/1/dis00146.pdf>

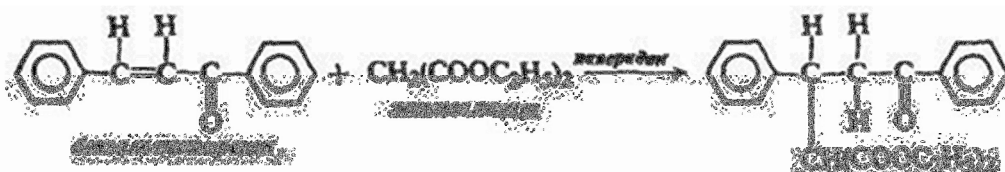
Реакции сопряжённого присоединения карбонилсодержащих соединений

Гуляева В.В. (студент, 4 курс)

Научный руководитель: доцент, к.х.н. Темникова С.А.

В α,β -ненасыщенных карбонильных соединениях π -электроны карбонильной группы и двойной углерод-углеродной связи образуют единую сопряженную систему, в пределах которой легко передаются эффекты поляризации связей. В силу этих причин данные соединения обладают большим синтетическим потенциалом и в реакциях с нуклеофилами могут вести себя либо как карбонильные электрофилы, либо проявлять свойства частиц, в которых электрофильный центр локализован на β -углеродном атоме. В результате имеется два направления атаки нуклеофила, и, соответственно, реализуется 1,2- или 1,4-сопряженное присоединение. При этом соотношение 1,2- и 1,4-присоединения зависит как от строения карбонильного субстрата, так и от природы нуклеофильного реагента.

Реакция нуклеофильного присоединения карбанионов к α,β -непредельным соединениям, известная под названием реакции Михаэля, играет важную роль в синтезе, например:



В данной работе были изучены реакции сопряжённого присоединения N-нуклеофилов к α,β -непредельным соединениям: коричной кислоте и окиси мезитила.

Таким образом, реакция Михаэля представляет собой эффективный способ удлинения углеродной цепи, а также введения ряда функциональных групп.

Получение смешанных поверхностно-активных веществ и исследование их коллоидно-химических свойств

Дзюба Е.И. (студент, 4 курс)

Научный руководитель: к.х.н. доцент Темникова С.А.

В настоящее время большое внимание уделяется исследованию физико-химических свойств растворов смесей поверхностно-активных веществ (ПАВ). Это связано с тем, что использование смесей ПАВ в различных сферах деятельности, например, при биохимических исследованиях, в фармацевтической, медицинской, пищевой промышленности и т.д., оказывается более эффективным, чем использование индивидуальных ПАВ.

В данной работе осуществлён синтез катионных ПАВ по реакции нуклеофильного замещения алкилбромидов с триэтиламином. Полученные додецилтриэтиламмоний бромид и цетилтриэтиламмоний бромид были очищены перекристаллизацией из смеси спирта и этилацетата до постоянной температуры плавления.

Также в работе использовано неионогенное ПАВ ОП-10 (моноалкиловый эфир полиэтиленгликоля) промышленного образца без дополнительной очистки.

Были исследованы коллоидно-химические свойства растворов индивидуальных поверхностно-активных веществ и смесей катионных и неионогенных поверхностно-активных веществ с различными мольными долями компонентов: поверхностное натяжение методом наибольшего давления в газовом пузырьке, пенообразующая способность и устойчивость пены. Установлено, что смесь ОП-10 : додецилтриэтиламмоний бромид с мольной долей компонентов 80 : 20 обладает наибольшей пенообразующей способностью и дает устойчивую пену.

1. Поверхностно-активные вещества и композиции. Справочник./под ред. М.Ю. Плетнёва. М.: Фирма Клавель, 2002, 768 с.

Получение органического лиганда на основе азогидразона

Елистратова М.К. (студент, 4 курс)

Научный руководитель: доцент, к.х.н. Егорова И.Ю.

Свыше ста искусственно синтезированных производных гидразина используются в производстве синтетических волокон, пленок, антикоррозийных покрытий, клеев, пластификаторов, ПАВ и др. [1]. К производным гидразина, в том числе, относятся формазаны – азогидразоны муравьиной кислоты. Одно из важнейших свойств азогидразонов (формазанов) – их способность образовывать комплексные соединения с ионами металлов, благодаря чему они продолжают вызывать интерес как мультидентантные лиганды. Представленная работа посвящена получению азотсодержащего лиганда на основе незамещенного гидразина – 3-метил-1,5-дифенилформазана.

Получение азогидразона проводили в три этапа. На первой стадии реакцией окисления молочной кислоты получена пировиноградная кислота, строение которой было подтверждено качественной реакцией. На второй стадии взаимодействием фенолгидразина с синтезированной кислотой получен гидразон пировиноградной кислоты. На третьей стадии реакцией диазотирования получен фенолдиазоний хлорид, который взаимодействуя с гидразоном пировиноградной кислоты, образует азогидразон (3-метил-1,5-дифенилформазан). Синтезированное соединение представляет собой мелкокристаллический осадок темно-коричневого цвета. Исследованы физические свойства 3-метил-1,5-дифенилформазана: температура плавления и растворимость. На основе синтезированного азотсодержащего лиганда планируется получить комплексные соединения с двухвалентными металлами.

1. Прогресс в химии формазанов: синтез-свойства-применение. / Г.Н. Липунова и др. Под ред. И.Н. Липунова, Г.И. Сигейкина. – М.: Научный мир, 2009. 296с.

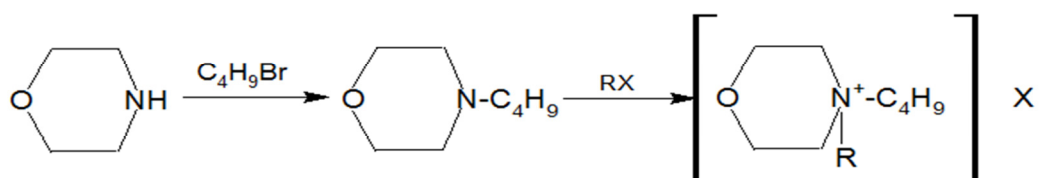
Синтез четвертичных солей N-алкилморфолиния

Кондратьева Д.А. (студент, 4 курс)

Научный руководитель: профессор, д. х. н. Ворончихина Л. И.

К важнейшим шестичленным неароматическим циклам с двумя гетероатомами относится морфолин (тетрагидрооксазин), который по строению и свойствам является одновременно вторичным амином и циклическим эфиром. Гидрохлориды морфолина и четвертичные соли N – алкилморфолиния представляют интерес как антистатические препараты, бактерициды, ингибиторы коррозии.

В настоящей работе получены четвертичные соли N-бутилморфолиния. N-Бутилморфолин получен алкилированием морфолина бутилбромидом (соотношение реагентов 2:1) без растворителя при 50–60°C в течение 6-8 часов. Продукт реакции очищали перегонкой при пониженном давлении. Четвертичные соли N-бутилморфолиния получены кватернизацией алкилгалогенидами без растворителя при 60 – 70°C в течение 8 – 10 часов.



где: R = C₆H₅CH₂Cl, C₄H₉Br

X = Br

Четвертичные соли представляют собой кристаллические вещества; строение представлено данными ИК – спектроскопии; чистота продукта – данными тонкослойной хроматографии; наличие галоида – пробой Бейльштейна.

Коллоидно-химические свойства смесей анионных поверхностно-активных веществ с алкилполиглюкозидами

Коровицина Е. В. (студент, 5 курс)

Научный руководитель: доцент, к.х.н. Темникова С.А.

Известно, что при практическом применении поверхностно-активных веществ (ПАВ), например, при составлении рецептур моющих средств, пенообразователей, эмульгаторов, косметических препаратов и т.д., чаще всего используются смеси ПАВ как гомологов, так и разнотипных соединений. Это связано с тем, получаемые в промышленном масштабе смеси менее дорогостоящи, чем индивидуальные гомологи. С другой стороны, в ряде случаев смеси ПАВ, в том числе и разнотипных, могут иметь лучшие свойства по сравнению с индивидуальными компонентами. Поэтому смеси ПАВ являются объектом многочисленных исследований как экспериментальных, так и теоретических, посвященных изучению их коллоидно-химических свойств. Важнейшими характеристиками мицеллообразующих ПАВ являются критическая концентрация мицеллообразования (ККМ) и точка Крафта.

В данной работе были синтезированы и изучены свойства неионогенного поверхностно-активного вещества – тетрадеканилполиглюкозида, анионных поверхностно-активных веществ с общей формулой $R-O\text{SO}_3\text{Na}$, где $R - C_{10}H_{21}, C_{12}H_{25}, C_{14}H_{29}, C_{16}H_{33}$, а также бинарные смеси алкилполиглюкозида и анионных ПАВ.

Для полученных веществ были определены физико-химические константы: температура плавления и растворимость. Исследованы коллоидно-химические свойства их водных растворов и их бинарных смесей: поверхностное натяжение, пенообразование и устойчивость пены.

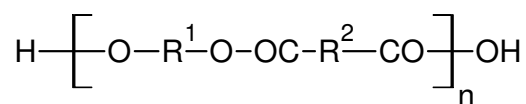
Исследование упругих свойств полимеров с помощью метода атомно-силовой микроскопии

Костенко А.А. (студент, 5 курс)

Научный руководитель: доцент, к.х.н. Веролайнен Н.В.

Одним из методов изучения упругих свойств полимерных материалов является нахождение модуля Юнга. Модуль упругости E является одной из наиболее важных механических характеристик, которая дает представление о жесткости материала, эластичности, подверженности деструкции [1, 2].

В настоящей работе были синтезированы полиэфирные смолы линейного строения общей формулы:



Соединения получены реакцией поликонденсации на основе фталевого и малеинового ангидридов по модифицированной методике [3] и представляют собой стеклообразные вещества прозрачного и светло-желтого цвета, растворимые в полярных растворителях. Идентификация полученных веществ проводилась согласно методикам [3]. Для синтезированных в работе полиэфирных пленок методом контактной силовой спектроскопии получены силовые кривые и найдены значения модуля упругости E . Для образцов 1, 2, 3 получены значения E соответственно равны: 14 МПа, 11 МПа, 0,27 Мпа. Полученные данные согласуются с результатами эксперимента по изменению условий реакции поликонденсации.

1. Микитаев А.К., Козлов Г.В., Жанситов А.А., Хаширова С.Ю., Заиков Г.Е. Прогнозирование и регулирование модуля упругости полимеров // Вестник технологического университета. 2016. Т.19, №1 – С. 96-99
2. Нарисава И. Прочность полимерных материалов – М.: Химия, 1987. – 400 с.
3. Калинина Л.С. Качественный анализ полимеров – М.: Химия, 1975. – 248 с.

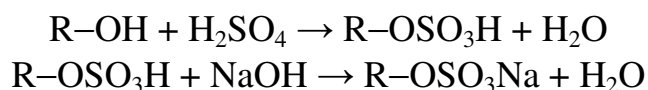
Получение и свойства пенообразующих композиций

Кузнецов Д. Р. (студент, 5 курс)

Научный руководитель: доцент, к.х.н. Темникова С. А.

Основными компонентами пенообразователей – стабилизаторами пены являются поверхностно-активные вещества (ПАВ). Необходимость введения в составы, кроме основного компонента, обеспечивающего пенообразование, других добавок мотивируется рядом специфических требований: устойчивостью пены, пенообразующей способностью, кратностью пены, поверхностным натяжением раствора пенообразующей композиции.

Из литературных источников известно, что при получении пенообразующих композиций используются следующие поверхностно-активные вещества: додецилсульфат натрия, тетрадецилсульфат натрия, гексадецилсульфат натрия, катамин, катапин, смесь моно- и диалкилфенолов, оксиэтилированные спирты, сульфанол, полиэтиленгликоль и т. д. А в качестве добавок используются: этилендиамин, ацетат этилендиамина, формамид, моноэтаноламин, сульфат моноэтаноламина, хромат циклогексиламина и т. д. В данной работе при создании пенообразующих композиций были использованы анионные поверхностно-активные вещества: додецилсульфат натрия и сульфанол (алкилбензолсульфонат) – промышленные образцы, а также алкилсульфаты общей формулы $R-OSO_3Na$, где $R = C_{14}H_{29}$, $C_{16}H_{33}$, которые были получены по схеме:



В качестве стабилизирующих добавок пенообразующих композиций были выбраны формамид и этилендиамин, количество которых по отношению к ПАВ варьировалось по массовой доле (7,2 – 20 %).

В результате работы было выявлено, что состав на основе сульфанола с добавками формамида обладает лучшей пенообразующей, устойчивостью пены и кратностью пены.

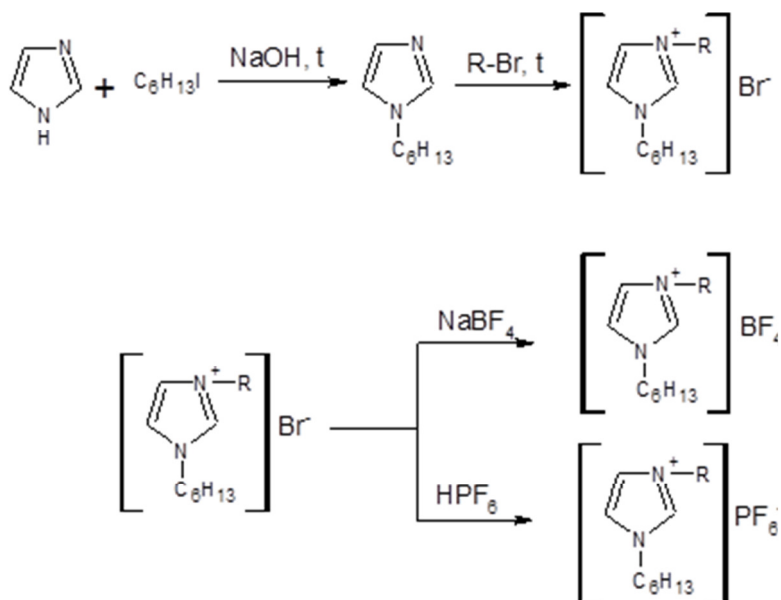
Синтез и физико-химические свойства ионных жидкостей производных 1,3-диалкилимидазолия

Лебедева К.М. (студент, 5 курс)

Научный руководитель: доцент, к.х.н. Журавлев О. Е.

Ионные жидкости (ИЖ) – это низкотемпературные расплавы органических солей, состоящие из объемных органических катионов и неорганических или органических анионов. ИЖ и их смеси с молекулярными жидкостями находят широкое применение в качестве каталитических сред, электролитов для батарей, суперконденсаторов и т.д. В связи с этим представляется актуальным проведение исследований физико-химических свойств ИЖ и их растворов различными физико-химическими методами.

В настоящей работе синтезированы ионные жидкости с катионом 1-гексил-3-алкилимидазолия и различными неорганическими анионами (Br^- , BF_4^- , PF_6^-) (схема).



где R: C_4H_9 , C_6H_{13} , C_8H_{17} , $\text{C}_{10}\text{H}_{21}$, $\text{C}_{12}\text{H}_{25}$

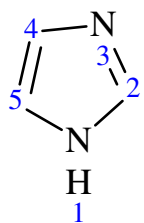
Данными элементного анализа и ИК-спектроскопии подтверждены состав и структура соединений. Изучены зависимости электропроводности (ЭП) ИЖ от концентрации в ацетонитриле. Эквивалентная ЭП разбавленных растворов ИЖ в ацетонитриле монотонно снижается при

увеличении концентрации ИЖ в растворе. С увеличением размера катиона при одноименном анионе эквивалентная ЭП снижается.

Бис-четвертичные соли аминов

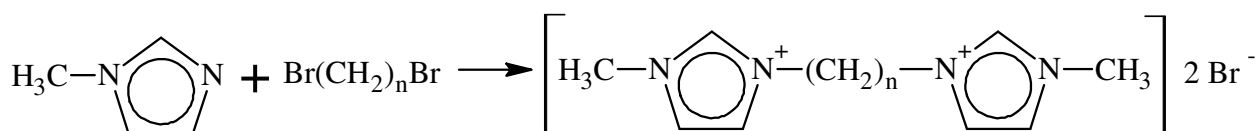
Мухина М.А. (студент, 4 курс)

Научный руководитель: профессор, д.х.н. Ворончихина Л.И.



В данной работе представлены результаты по синтезу катионных бис-четвертичных солей на основе гетероциклического амина – имидазола, представляющего собой 5-членную систему с двумя гетероатомами. Имидазол представляет собой амфотерное соединение, где N в положении 3 – типичное пиридиновое основание с pK_a 7,03, а в положении 1 – кислотный с pK_a 14,5.

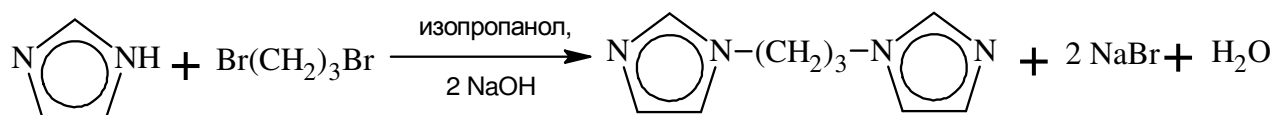
Были получены катионные гемини-соли на основе 1-метилимидазола – 1,3-бис(N-метилимидазолий)пропан дибромид и 1,2-бис(N-метилимидазолий)этан дибромид.



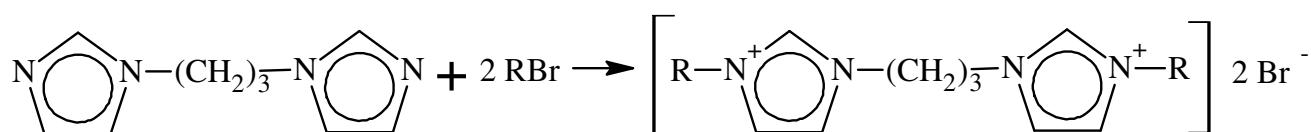
В колбах с обратным холодильником на водяной бане конденсировали 0,025 моль (4,105 г, 4 мл) 1-метилимидазола и 0,04 моль (8,076 г, 4 мл) 1,3-дибромпропана или 0,04 моль (7,5 г, 3,5 мл) 1,2-дибромэтана в течение 30 минут при температуре 70-80 °С. Продукты представляют собой осадки белого цвета. Они растворимы в воде и спирте, нерастворимы в ацетоне и эфире. Выход продуктов реакций 7,62 г и 8,6 г соответственно.

Для них исследована термическая стабильность на воздухе. Строение подтверждено данными ИК-спектров. Чистота и индивидуальность соединений подтверждена по результатам ТСХ; наличие галоида – пробой Бейльштейна.

С целью получения длинноцепочечных производных катионных гемини на основе имидазола была изучена возможность алкилирования имидазола дигалоидалканами в присутствии щёлочи по аналогии с неароматическим гетероциклическим амином – пиперидином. Такая реакция обычно приводит к сдваиванию аминов.



В трёхгорлую колбу с обратным холодильником, мешалкой и капельной воронкой поместили 0,15 моль (10,2 г) имидазола, растворённого в 40-45 мл изопропилового спирта, и 0,15 моль (6 г) гидроксида натрия, растворённого в горячем изопропанол. Реакционную смесь довели до кипения. В течение 20-30 минут прикапывали 0,08 моль (16,152 г, 8 мл) 1,3-дибромпропана. После этого смесь кипятили в течение 2 часов.



Реакция прошла на ~90%. Продукт реакции представляет собой густую маслянистую жидкость. По данным ТСХ продукт не содержит примесей, проба Бейльштейна отрицательна, ИК-спектр подтверждает строение бис-1,3-(диимидазоль)пропана.

На основе подобных соединений в дальнейшем предполагается получить длинноцепочечные производные (по пиридиновому азоту, который достаточно нуклеофилен в реакциях кватернизации S_N2), которые должны представлять интерес как гемини-ПАВ.

1. Коллоидный журнал, 2010. – Т.72. - №2. – С. 162-170.
2. Коллоидный журнал, 2010. – Т.72. - №3. – С. 314-322.
3. Журнал общей химии, 2009. – Т.79. – С. 44-50.
4. Коллоидный журнал, 2010. – Т.72. - №1. – С. 35-44.
5. Langmuir, 1996. Vol.12. pp. 4039-4041.
6. Journal of Chemical and Engineering Data, 2009. Vol.54. pp. 1518-1523.
7. Colloid and Polymer Science, 2006. Vol.284. pp. 807-812.
8. Journal of Colloid and Interface Science, 2001. Vol.235. pp. 119-129.

Синтез комплексных солей на основе РЗЭ и органических лигандов

Панаитова Л.И. (студент, 5 курс)

Научный руководитель: доцент, к.х.н. Егорова И.Ю.

Многообразие каталитических свойств металлоорганических соединений РЗЭ в различных химических превращениях [1] или процессах, сопровождающихся образованием углерод-углеродных связей (реакции Михаэля, Микаяма, Дильса-Альдера), а также, в реакциях гидрирования, гидроксिलирования, гидроборирования, изомеризации и циклизации олефинов, открывает новые горизонты их использования в тонком органическом синтезе. Гидридные и алкильные производные РЗЭ проявляют каталитическую активность в полимеризации алкенов подобно своим электронным аналогам катионным комплексам подгруппы титана - новому поколению катализаторов Циглера-Натта. На основе последних созданы современные промышленные катализаторы полимеризации. Представленная работа посвящена получению комплексных солей тетрахлоргольматов децил- и додецилпиридиния.

Реакцией взаимодействия пиридина с децил- и додецилхлоридами синтезированы соли пиридиния. Строение полученных солей пиридиния подтверждено качественными реакциями на КПАВ. Взаимодействием оксида гольмия с каприновой кислотой получен капринат гольмия. Конверсией каприната гольмия комплексом хлорида алюминия с дифениловым эфиром синтезирован хлорид гольмия HoCl_3 . Взаимодействием спиртовых растворов хлорида гольмия и солей пиридиния осуществлен синтез тетрахлоргольматов децил- и додецилпиридиния. Определена температура плавления синтезированных солей. Структуры полученных тетрахлоргольматов децил- и додецилпиридиния подтверждены данными ИК-спектроскопии.

1. Бочкарев М.Н. Ареновые комплексы редкоземельных металлов // Успехи Химии . – 2000. – Т. 69. – С. 856 - 868.

«...И строчки поэтические мы можем создавать...»

Решетова А. И., Цветкова Е.Е. (студенты, 4 курс)

Научный руководитель: доцент, к.б.н. Левина А.С.

| | |
|-------------------------------|-----------------------------|
| Я стояла на распутье. | Ну, какое в этом счастье?» |
| Ну, куда ж мне поступать? | Да, тот не видел этот мир!! |
| Про хим-тех я, как узнала, | Как растворы цвет меняют. |
| Перестала выбирать. | Был один, нагрел- другой; |
| И ничуть я не жалею | Как осадки выпадают – |
| В том, что выбор пал сюда. | Это просто волшебство!! |
| Ведь, за этими стенами | А тому, кто нос воротит |
| Всегда творятся чудеса. | И запачкаться боится: |
| Кто-то скажет: «Плохо пахнет, | «Нельзя химиком стать – |
| И халат прожжен до дыр. | Им надо родиться!!» |

Е. Цветкова

Много химиков на свете есть,
Достоверно всех не перечесть.
Каждый вносит свой весомый вклад,
Прочитав на конференции доклад.
Делают открытия в разных областях,
Их потом цитируют в научных новостях.
Это происходит с давних пор.
Делает на химию промышленность упор.
Так, Бертолле – сам покрасил ткань,
И все текстильщики ему платили дань.
Таким великим- каждый хочет стать.
Чтоб имя в химии всегда могло звучать.

А.Решетова

Алкилирование имидазола в условиях межфазного катализа

Соловьёва Т.Д. (студент, 5 курс)

Научный руководитель: профессор, д. х. н. Ворончихина Л.И.

Четвертичные соли имидазолия, представляющие собой ионные жидкости широко используются в качестве растворителей, экстрагентов, катализаторов в органическом синтезе. Эти соединения, как правило, получают по классической реакции нуклеофильного замещения S_N2 с использованием 1-алкилпроизводных имидазола.

Классические реакции алкилирования имидазола (по Гоффману) осложняются течением побочных реакций дегидрогалогенирования. Кроме того, в данном случае нежелательно использовать избыток алкилгалогенида и не превышать температуру реакции выше 40°C , чтобы избежать нежелательного образования четвертичной соли по пиридиновому азоту в 3 – положении. Наиболее приемлемым методом N-алкилирования имидазола может быть метод алкилирования с использованием межфазных катализаторов. Этот метод широко используется в органическом синтезе в частности для реакций нуклеофильного замещения при образовании новых C-N – связей. При выборе катализатора межфазного переноса необходимо учитывать их термическую устойчивость, поскольку при нагревании в растворах щелочей они могут гидролизироваться и превращаться в амины. Фосфониевые соли более устойчивые, чем аммониевые; так трибутилгексадецилфосфоний бромид не изменяется при нагревании при 100°C в течение 16 часов. Поэтому в данной работе трибутилгексадецил-фосфоний бромид был исследован в качестве межфазного катализатора МК [1].

1. Яновская Л.А. Органический синтез в двухфазных системах. /Л.А. Яновская, С.С. Юфит. М.: Химия, 1982. 12-81с.

Сравнительная характеристика содержания белков и жиров в различных сортах муки

Хадыкина Е.С. (студент, 4 курс)

Научный руководитель: доцент, к.б.н. Левина А.С.

На сегодняшний день большое внимание потребителями уделяется качеству продукции. От состава муки зависит качество продукции выпускаемой промышленностью, пищевая ценность муки, успешное продвижение на потребительском рынке, способность конкурировать с аналогичными товарами. Потребительские свойства муки зависят от сорта, химического состава, энергетической ценности и использования. Разнообразие сортов муки определяется, главным образом, строением зерна (зерновки) и способами его помола.

Зерновка любого злака состоит из зародыша, эндосперма, плодовых и семенных оболочек. Эндосперм по химическому составу отличается от других частей зерна. Он содержит почти весь крахмал зерна (78-82%), 2,0-2,3% сахаров, 0,5-0,8% жира, 0,7-0,12% клетчатки, 0,3-0,5% золы и наименьшее количество минеральных элементов и витаминов. Белков в эндосперме содержится 11-13%. Они представлены преимущественно глиадинами и глютелинами. Именно эти белки являются ответственными за образование клейковины.

Совсем другое соотношение составных частей у зародыша. Он содержит 33-39% белка (в том числе нуклеопротеиды, альбумины, глобулины, проламины), 25% сахаров (сахароза), 12-15% жира, 2,2-2,6% клетчатки. Зародыш богат витаминами Е, В₁, В₂, В₆, РР и минеральными веществами, хотя масса зародыша составляет всего 2-3% от массы зерна. Даже не касаясь химического состава оболочек, ясно, что при помоле зерна и при использовании набора сит возможно получение нескольких сортов муки с различным химическим составом и питательной ценностью.

Четвертичные соли аминов как ингибиторы коррозии металлов

Хайдукова Ю. А. (студент, 4 курс)

Научный руководитель: профессор, д. х. н. Ворончихина Л. И.

В настоящей работе осуществлен синтез четвертичных солей пиридиния с роданид-анионом с общей формулой $[R-NC_5H_5]SCN$, различающихся длиной алкильного радикала и исследованы в качестве ингибиторов кислотной коррозии стали-3. Также были исследованы коллоидно-химические свойства полученных солей.

Для синтеза N-алкилпиридиний роданидов была использована реакция метатезиса в спиртовом растворе. Продукт представляет собой маслянистую густую жидкость (в случае низкомолекулярных солей) или же твердое вещество.

Данные соединения также были получены методом косвенного роданирования, заключающегося в алкилировании солей HCN галогеналкилами и дальнейшей кватернизацией пиридина полученными алкилтиоцианатами.

Полученные этим путем четверичные соли, по данным ИК-спектров и ТСХ были идентичны соединениям, полученным метатезисом.

Соли были испытаны в качестве ингибиторов кислотной коррозии стали-3 в 20% растворах серной, хлороводородной и ортофосфорной кислот. Испытания проводились как предварительные, только на качественном уровне в статических условиях при комнатной температуре в течение 504 часов. Результаты исследований показали, что синтезированные четвертичные соли могут выступать в качестве ингибиторов кислотной коррозии.

1. Розенфельд И. Л. Ингибиторы коррозии металлов. М.: Химия, 1977. -352 с.
2. Балезин С. А. Практикум по физической и коллоидной химии. М.: Просвещение, 1972. -278 с.

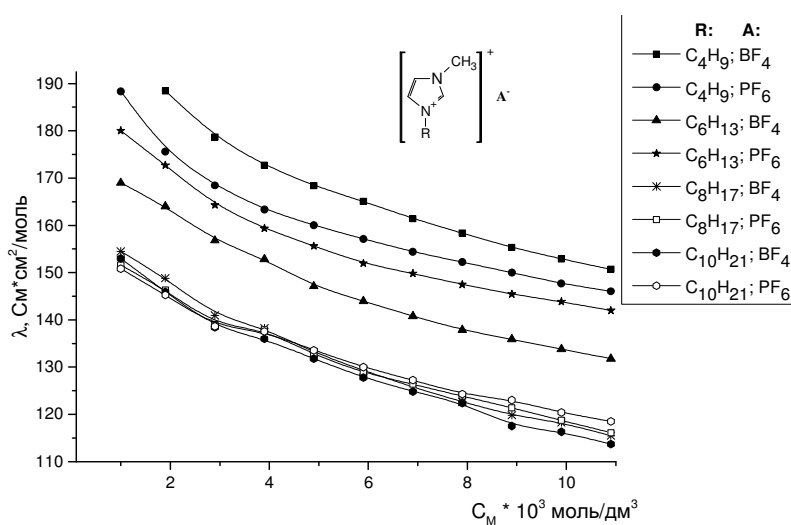
Физико-химические свойства ионных жидкостей производных 1-метил-3-алкилимидазолия с различными неорганическими анионами

Цынбалов С.В. (студент, 5 курс)

Научный руководитель: доцент, к.х.н. Журавлев О. Е.

В настоящее время ионные жидкости (ИЖ) находят широкое применение в качестве экстрагентов, растворителей, в синтезе электропроводящих полимеров, в частности, ионные жидкости в смеси с молекулярными растворителями находят применение в качестве каталитических сред, электролитов для батарей и суперконденсаторов.

В данной работе в качестве объектов исследования были выбраны ИЖ с катионом 1-метил-3-алкилимидазолия и различными неорганическими анионами (Br^- , VF_4^- , PF_6^-). Длина алкильного заместителя варьировалась от C_4 до C_{12} . Для изучения поведения ИЖ в растворах нами проведено кондуктометрическое исследование растворов ИЖ. В качестве растворителя был выбран ацетонитрил. На основе кондуктометрических измерений, были построены зависимости эквивалентной электропроводности (ЭП) от концентрации. Были рассчитаны константы ионной ассоциации (K_a), предельные молярные ЭП (λ_0), а также энергия Гиббса ассоциации ΔG .



Установлено, что зависимость ЭП растворов ИЖ в ацетонитриле от концентрации схожа с таковой для водных растворов сильных электролитов. Значения констант ассоциации ИЖ в ацетонитриле зависят от

размера и природы как катиона, так и аниона в ИЖ. Наиболее ассоциированной ИЖ из изученных нами является тетрафторборат 1-метил-3-октилимидазолия.

Исследование гидролизуемости крахмала и белков зерна пшеницы

Шайкова Н. А. (магистрант 2-го года обучения)

Научный руководитель: доцент, к.х.н. Егорова И.Ю.

Зерно с высоким содержанием белка, клейковины и крахмала широко используется в пищевых целях. Оно содержит много необходимых веществ для питания, хорошо хранится, его легко транспортировать и перерабатывать во множество пищевых продуктов – хлебобулочные изделия, макароны, крупа, хлопья и т. д., служит основным компонентом комбикормов. Около трети потребности в энергии и около четверти всех белковых веществ человек получает за счет хлебобулочных, макаронных и кондитерских изделий из пшеничной муки. Для каждого вида сырья нужно свое, особое зерно – высокобелковое или, наоборот, обогащенное крахмалом или маслами, с различными физическими, биохимическими, реологическими, технологическими, мукомольными и крупяными свойствами. Поэтому столь различны, дифференцированы методы оценки его качества. Представленная работа посвящена исследованию гидролизуемости крахмала и белков зерна пшеницы в зависимости от сорта.

Проводились различные исследования: определение сырого протеина методом Кьельдаля, идентификация аминокислот методом бумажной хроматографии, определение крахмала йодометрическим методом, определение содержания белка и крахмала в зерне пшеницы методом ИК спектроскопии.

При выполнении работы было проанализировано содержание крахмала и белков в зерне четырех сортов озимой и яровой пшеницы, выращенных в 2016 году в центральной России (всего проанализировано 16 образцов). При сравнении результатов, полученных при обработке спектральных данных и данных, полученных в результате исследований по вышеперечисленным методикам был выявлен небольшой коэффициент корреляции, что говорит о достаточно точных данных анализа.

Секция физической химии

Синтез и исследование систем на основе цистеина и солей серебра

Адамян А.Н. (студент, 4 курс)

Научные руководители: д.х.н. Пахомов П.М., к.х.н. Хижняк С.Д.

Известно, что L-цистеин образует супрамолекулярные гидрогели с некоторыми солями серебра такими, как AgNO_3 , AgNO_2 , CH_3COOAg , AgClO_4 . L-цистеин – серосодержащая аминокислота - применяется в медицине, а серебро обладает антисептическим, противовоспалительным и другими свойствами, поэтому поиск новых гелеобразующих систем является актуальной проблемой. Известно, что сульфат-анион является инициатором гелеобразования при добавлении в цистеин-серебряный раствор (ЦСР-прекурсор гидрогеля). Исходя из этого можно предположить, что Ag_2SO_4 может быть использован в качестве гелеобразующего компонента. Целью данной работы был поиск условий образования супрамолекулярных гелей на основе L-cys - Ag_2SO_4 , D,L-cys - Ag_2SO_4 и D,L-cys - CH_3COOAg .

Были приготовлены серии образцов на основе L-cys, D,L-cys, Ag_2SO_4 и CH_3COOAg в широком диапазоне концентраций и молярного соотношения компонентов. Для приготовления данных систем использовали водные растворы исходных компонентов с концентрацией 0,01 М, а также с концентрацией равной 0,005 М для Ag_2SO_4 . Для исследования образцов были использованы методы УФ спектроскопии и рН- метрии.

Поиск условий синтеза (температура, концентрация, соотношения компонентов) для формирования гидрогелей на основе этих систем будет продолжен.

Реологические исследования процесса самоорганизации цистеин-серебряных гидрогелей

Андрианова Я.В. (аспирант 4-го года обучения)
Научные руководители: проф., к.х.н. Пахомов П.М.,
доцент, к.х.н. С.Д. Хижняк

Гидрогель, полученный в данной работе при смешении водных растворов L-цистеина, нитрата серебра и электролитов, обладает супрамолекулярным строением и является низкоконцентрированной (~0,01 М), тиксотропной системой. Цель работы: синтезировать разные композиции гидрогелей на основе цистеин-серебряного раствора (ЦСР) с использованием биоактивных электролитов, исследовать процесс самоорганизации под воздействием хлоридов и сульфатов металлов методами вибрационной вискозиметрии, кондуктометрии и динамического светорассеяния (ДСР).

Для получения геля использовали в качестве электролитов водные растворы солей металлов (Al^{+3} , Co^{+2} , Cu^{+2} , Mg^{+2} , Ni^{+2} , Na^{+}). О наличии и свойствах пространственной гель-сетки в данной системе можно судить по изменению вязкости. Именно непрерывный каркас слабо связанных частиц дисперсной фазы придает прочностные свойства гелю. При этом изучали зависимость вязкости от времени гелеобразования, а также определили, как быстро образец разрушается под действием вибрации. Большинство изученных нами хлоридов металлов образуют прочные гели в диапазоне от 2,5 до 3,8 мМ. В ходе исследований методом ДСР обнаружили, что увеличение размера частиц прямо пропорционально увеличению вязкости системы. С помощью измерения электропроводности в ЦСР установлено, при каких min концентрациях начинается процесс гелеобразования, а также, что в течение 2-3 часов происходит полное созревание ЦСР, а на молекулярном уровне образуются супрамолекулярные цепочки из молекул МС.

Работа выполнена при финансовой поддержке Мин. Науки РФ в рамках выполнения гос. работ в сфере научной деятельности (проект №4. 1325. 2014/К), Гос.задания "Обеспечение проведения научных исследований" на базе ЦКП ТвГУ и программы У.М.Н.И.К. (гос. контракт №5334ГУ1/2014 от 24.03.15).

Энтальпия образования тиоспиртов. Топологический подход

Белкина К.Д. (студент, 4 курс)

Научный руководитель: профессор, д.х.н. Виноградова М.Г.

Целью настоящей работы является – установление количественных корреляций “структура – энтальпия образования” в тиоспиртах. В работе показано, что многие известные ТИ участвуют как числа параметров в конструировании аддитивных схем. Так для тиоспиртов имеем:

$$Pc_nH_{2n+1}SH = a_0 + p_1b + p'_1b' + p_2\Gamma_{cc} + p'_2\Gamma_{cs} + R\Delta_{ccc} + R'\Delta_{ccs} + p_3\tau_{cc} + p'_3\tau_{cs} + p_4\omega_{cc} + p'_4\omega_{cs},$$

где $a_0 = p_{c-n} + p_{s-n}$;

p_1, p_2, p_3, p_4 – соответственно число путей (рёбер) длины один, два, три и четыре; R – число троек смежных рёбер;

$\Gamma_{cc}, \Gamma_{cs}, \tau_{cc}, \tau_{cs}, \omega_{cc}, \omega_{cs}$, - эффективные взаимодействия пар атомов С (С и S) соответственно через один атом, два, три и четыре атома и т.д. По полученным формулам проведён численный расчёт энтальпии образования ряда тиоспиртов.

Рассчитанные величины согласуются с экспериментальными и позволяют предсказать в пределах ошибок опыта недостающие значения свойств членов исследуемого ряда.

В работе также выявлены уравнения, отвечающие наиболее тесной корреляционной связи между энтальпией образования тиоспиртов и топологическими индексами, построены и проанализированы графические зависимости “Энтальпия образования – ТИ”, “Энтальпия образования - номер изомера” и “ТИ - номер изомера”. Найдено, что величины $\Delta_f H^0_{298(f)}$ хорошо коррелируют с индексами W и W' . С увеличением числа изомеров корреляции между энтальпией образования и ТИ усложняются, что необходимо учитывать при аналитическом изучении зависимостей «Энтальпия образования – ТИ».

Аддитивные схемы расчёта в физической химии

Бобовская Е.С., Фаткина А.А. (студент, 4 курс)

Научный руководитель: профессор, д.х.н. Виноградова М.Г.

С феноменологической точки зрения молекула рассматривается как система взаимодействующих атомов. Такие методы реализуются в виде аддитивных схем расчёта и прогнозирования.

В работе рассмотрены аддитивные методы и схемы расчёта в атом – атомном представлении; дана их классификация, вывод через внутримолекулярные взаимодействия, проведение численных расчётов методом наименьших квадратов.

Выделяют две группы методов. Одну группу составляют методы, учитывающие взаимное влияние атомов в неявном виде - аддитивные схемы первого поколения: метод по атомам и группам атомов; метод по связям; схема Е.А. Смоленского и А.Л. Сейфера; схема Тейлора - Пигнокко – Россини и др.

Вторую группу составляют методы, учитывающие взаимное влияние атомов в явном виде через атом-атомные взаимодействия - аддитивные схемы второго поколения: схема Цана, схема Алена, схема Бернштейна и др.

Для построения аддитивных схем, нужна характеристика объектов. Поэтому представляют интерес вопросы генерирования и систематизации структур. Химические изомеры исследуются методами теории Пойа. Перечисление изомеров – обширная область современной теоретической математической химии, играющая важную роль в исследовании корреляций “структура-свойство” и т.д.

В работе также рассмотрены внутримолекулярные взаимодействия, их переносимость из одной молекулы данного ряда в другую – трансферабельность; показатели расчёта, такие как средняя абсолютная ошибка, максимальное отклонение, дисперсия и среднее квадратическое отклонение.

Энергетические характеристики кетонов

Булгакова Я.Н. (студент, 5 курс)

Научный руководитель: профессор, д.х.н. Виноградова М.Г.

Целью настоящей работы является – установление через аналитические выражения и/или графические зависимости количественных корреляций “структура – свойство” кетонов.

В работе рассмотрены аддитивные методы и схемы расчёта; дана их классификация, проведена оценка состояния численных данных по энтальпии образования и энергиям разрыва связей кетонов, выявлены отдельные закономерности: Найдено, что энтальпия образования зависит от длины цепи молекулы. Данная зависимость носит линейный характер для гомологов аналогичного строения, что говорит о постоянном энергетическом вкладе CH_2 -группы. При увеличении длины цепи молекулы $\Delta_f H^0_{298(\text{r})}$ и $\Delta_f H^0_{298(\text{ж})}$ уменьшаются. Разности энергий между структурными изомерами кетонов небольшие, причем наибольшие значения $\Delta_f H^0_{298(\text{r})}$ и $\Delta_f H^0_{298(\text{ж})}$ имеют неразветвленные кетоны.

Энергии разрыва связей D_{298} в выбранных соединениях с увеличением длины цепи связей колеблются в некоторых пределах, зависят от положения кетогруппы в цепи молекулы, уменьшаются при разветвлении радикала и увеличиваются при появлении атома галогена.

Например, (в кДж/моль) [1]:

| | | | |
|-----------|---|--|--|
| | $\text{CH}_3 - \text{C}(\text{O})\text{CH}_3$ | $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$ | $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CF}_3$ |
| D_{298} | $351,9 \pm 2,1$ | $401,7 \pm 9,2$ | 402,5 |

В работе проведены численные расчеты по энтальпии образования и энергиям разрыва связей выбранных соединений, согласующиеся с экспериментом.

1. *Yu-Ran Luo*. Handbook of bond dissociation energies in organic compounds. Florida: CRC Press. 2003. 380 p.

Энергетические характеристики альдегидов

Бушинская А.К. (студент, 5 курс)

Научный руководитель: профессор, д.х.н. Виноградова М.Г.

Целью настоящей работы является – установление количественных корреляций “структура-свойство” в альдегидах с помощью феноменологических методов, основывающихся на концепции попарных и более сложных взаимодействий атомов в молекуле.

В работе проведён анализ числовых данных по энтальпии образования и энергиям разрыва связей в альдегидах, выявлены отдельные закономерности. Найдено, что энтальпия образования зависит от длины цепи молекулы. Данная зависимость носит линейный характер для гомологов аналогичного строения, что говорит о постоянном энергетическом вкладе CH_2 -группы. При увеличении длины цепи молекулы $\Delta_f H^0_{298(\text{г})}$ уменьшается. Разности энергий между структурными изомерами альдегидов достигают 11,1 кДж/моль, причем наибольшие значения $\Delta_f H^0_{298(\text{г})}$ имеют неразветвленные альдегиды.

В работе определено, что энергии разрыва связей D_{298} в выбранных соединениях с увеличением длины цепи уменьшаются, энергии разрыва $\text{C}-\text{C}$ связей уменьшаются при разветвлении радикала и появлении атома галогена, а увеличиваются при появлении двойной связи в цепи молекулы или бензольной группы.

В работе также проведены численные расчеты по энтальпии образования и энергиям разрыва связей выбранных соединений, согласующиеся с экспериментом (там, где можно сделать сопоставления).

В работе были построены и проанализированы графические зависимости энергии разрыва связи в альдегидах от степени замещения. Найдено, что из-за нехватки данных они носят линейный характер. На некоторых кривых имеются экстремальные точки максимумы. Линии замещения на одну и ту же группу в основном симбатны между собой.

Корреляции «структура-свойство» замещённых бензола

Виноградов В.С. (магистрант 2-го года обучения)

Научный руководитель: профессор, д.х.н. Виноградова М.Г.

Расчетные методы играют важную роль в решении задач теоретической и прикладной химии.

Целью настоящей работы является – установление количественных корреляций “структура-свойство” в замещённых бензола.

Для достижения поставленной цели в работе решались следующие задачи: оценка и анализ экспериментальных данных по термодинамическим свойствам исследуемых соединений; построение расчётных схем и проведение численных расчетов; построение и анализ графических зависимостей «свойство – степень замещения».

В работе выявлены отдельные закономерности. Показано, что термодинамические свойства зависят от длины цепи молекулы. Так при увеличении длины цепи алкильного заместителя энтальпия образования уменьшается. Энтальпия образования также зависит природы заместителя. $\Delta_f H^0_{298(r)}$ меньше всего у фторзамещённых бензола и больше у хлорзамещённых бензола. Она уменьшается при увеличении степени замещения атомов.

В работе также построены и проанализированы графические зависимости ряда свойств, замещённых бензола от степени замещения. Данные зависимости нелинейны, линии замещения на одну и ту же группу - CH_3 , C_2H_5 , не везде симбатны между собой и т.д.

Эти зависимости позволяют наглядно оценить влияние вида и числа разных заместителей, а с практической стороны графическим путем получать недостающие значения свойств.

В работе также проведены численные расчеты по ряду термодинамических свойств выбранных соединений, согласующиеся с экспериментом (там, где можно сделать сопоставления).

Энергия Гиббса в тиоспиртах

Глушонок Д.А. (магистрант 1-го года обучения)

Научный руководитель: профессор, д.х.н. Виноградова М.Г.

Целью настоящей работы является – установление количественных корреляций «структура – энергия Гиббса» в тиоспиртах.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

- анализ экспериментальных данных по исследуемым соединениям,
- проведение численных расчётов,
- построение и анализ графических зависимостей.

Для решения поставленной задачи в работе применялись – феноменологические методы, методы статистического анализа и линейной алгебры.

В работе проведена оценка состояния численных данных по энергии Гиббса тиоспиртов, выявлены отдельные закономерности.

Для тиоспиртов в третьем приближении имеем:

$$P_{C_nH_{2n+1}SH} = a_0 + h_{cc}p_{c-c} + h_{cs}p_{c-s} + x_{cc1}\Gamma_{cc} + x_{cs1}\Gamma_{cs} + x_{ccc}R\Delta_{ccc} + \\ + x_{ccs1}\Delta_{ccs} + x_{cc2}\tau_{cc} + x_{cs2}\tau_{cs} + x_{cc3}\omega_{cc} + x_{cs3}\omega_{cs}$$

где $a_0 = p_{c-n} + p_{s-n}$

Здесь Δ_{ccc} , Δ_{ccs} – соответственно взаимодействия троек атомов С и двух атомов С и атома S через один атом углерода; Γ_{cc} , Γ_{cs} , τ_{cc} , τ_{cs} , ω_{cc} , ω_{cs} , - эффективные взаимодействия пар атомов С (С и S) соответственно через один атом, два, три и четыре атома и т.д.

По полученным формулам проведён численный расчёт энергии Гиббса ряда тиоспиртов.

Рассчитанные величины согласуются с экспериментальными и позволяют предсказать в пределах ошибок опыта недостающие значения свойств членов исследуемого ряда.

Определение молекулярной рефракции хлоридов 1-алкилпиридиния

Зинин С.В. (магистрант 2-го года обучения)

Научный руководитель: доцент, к.х.н. Белоцерковец Н. И.

Исследование структуры и физических свойств ионных жидкостей ряда 1-алкилпиридиниевых солей в настоящее время относится к актуальным научным задачам. Одним из распространенных и экспериментально доступных структурных методов исследования является метод рефрактометрии.

В настоящей работе с помощью методов рефрактометрии и денситометрии определены экспериментальные значения молекулярной рефракции MR_D 1-децилпиридиний хлорид, 1-додецилпиридиний хлорид и 1-гексадецилпиридиний хлорид, хорошо согласующиеся с теоретическими, рассчитанными по аддитивной схеме.

Экспериментальные значения молекулярной рефракции MR_D рассчитывали по экспериментальным значениям показателя преломления n_D^{20} и плотности d_4^{20} по формуле (1) [1]:

$$MR_D = r \cdot M, \quad (1)$$

где M – молярная масса вещества, г/моль; r – удельная рефракция, $\text{см}^3/\text{г}$, рассчитанная по формуле (2):

$$r = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \times \frac{1}{d} \quad (2)$$

Показатель преломления n серии водных растворов с различной концентрацией измерен на приборе ИРФ-454Б2М.

Плотность водных растворов d_4^{20} определена пикнометрическим методом в пикнометрах объемом 5,0 мл при 20°C [2].

1. С. В. Горбачев, Практикум по физической химии. Учеб. пособие для вузов. Изд. 3-е, перераб. - М.: «Высш. школа», 1974. – 496 с.
2. Гаузнер С.И., Кивилис С.С., Осокина А.П., Павловский А. Н. Измерение массы, объема, плотности. - М.: Издательство стандартов, 1972. – 623 с.

Исследование взаимосвязи между строением и свойствами замещённых циклопропана

Иванов С.Б. (магистрант 2-го года обучения)

Научный руководитель: профессор, д.х.н. Виноградова М.Г.

Целью настоящей работы является – установление количественных корреляций «структура-свойство» замещённых циклопропана.

Для этого в работе выведена расчётная схема в разных приближениях. Коэффициенты схемы имеют явный структурный смысл. Это – числа подграфов (цепей) различной сложности. Каждый коэффициент схемы – число способов, которыми данный подграф может быть наложен (вырезан) на граф исследуемой молекулы.

Показано, что последовательный учет разновидностей структурных элементов молекулы исследуемого гомологического ряда позволяет построить схемы с различным набором параметров, что позволяет повысить точность прогноза исследуемого физико-химического свойства веществ данного ряда.

С использованием изложенной в работе методики появляется возможность учитывать не только структурные элементы молекул, но и параметры, определяющие конформационный состав молекул исследуемого ряда.

По полученной схеме, в работе проведены численные расчёты энтальпии образования и энтальпии атомизации замещённых циклопропана, согласующиеся с экспериментом. Получены новые данные. Установлено, что результаты расчета свойств по предложенной схеме эквивалентны результатам расчетов этих свойств по схемам, известным из литературы.

Из проведённых расчетов энтальпий образования метилзамещённых циклопропана видно, что полученные в работе схемы могут быть использованы для прогнозирования энтальпий образования $\Delta H^{\circ}_{298K, газ}$ и других свойств еще неизученных или малоизученных X-замещённых циклопропана.

Энергии разрыва связи оловоорганических соединений

Крылов П.Н. (аспирант 2-го года обучения)

Научный руководитель: профессор д.х.н. Виноградова М.Г.

Целью настоящей работы является – установление количественных корреляций «структура – свойство» в оловоорганических соединениях.

В работе решались следующие задачи:

- Оценка составления и анализ экспериментальных данных по энергии разрыва связи в исследуемых соединениях.
- Построение расчётных схем и проведение численных расчетов,
- Построение и анализ графических зависимостей «свойство – степень замещения».

Были проанализированы графические зависимости «свойство – степень замещения l » оловоорганических соединений. Найдено, что они в общем случае нелинейны, однако линии замещения на одну и ту же группу симбатны между собой. Данные зависимости также позволяют графическим путем получить недостающие значения свойств. Также в работе были выявлены отдельные закономерности, связывающие энергию Гиббса со строением оловоорганических соединений.

1. Энергии разрыва связей D_{298} в выбранных соединениях изменяются в широких пределах. Например, (в кДж/моль):

| | | | |
|-----------|-------------------------------------|---------------------------------|----------------------------|
| | $(\text{CH}_3)_3\text{Sn}-\text{H}$ | $\text{H}_3\text{CSn}-\text{H}$ | $(\text{CH}_3)_3-\text{H}$ |
| D_{298} | 326 | 346 | 326 ± 4 |

3. Величины D_{298} с уменьшаются при увеличении степени замещения. Например, (в кДж/моль):

| | | | |
|-----------|---------------------------------|-------------------------------------|--------|
| | $\text{H}_3\text{CSn}-\text{H}$ | $(\text{CH}_3)_3\text{Sn}-\text{H}$ | |
| D_{298} | 346 | 326 | и т.д. |

В результате проделанной работы проведена оценка состояния численных данных по энергиям разрыва связи оловоорганических соединений, выведены рабочие формулы, по которым проведены численные расчёты, согласующиеся с экспериментом, получены новые данные.

Сравнительный анализ химического состава листьев *Convallaria majalis* L. в фитоценозах с различной степенью рекреационной нагрузки

Кучеренко М.А. (магистрант 1-го года обучения)

Научный руководитель: д.х.н., профессор Виноградова М.Г.

Целью настоящей работы явилось изучение химического состава листьев *Convallaria majalis* L. в фитоценозах в составе лесов Торжокского района Тверской области с использованием метода ИК-Фурье спектроскопии.

Для получения ИК спектров образцов листьев использовалась стандартная методика приготовления таблеток с бромидом калия (KBr).

ИК-спектральный анализ показал, что во всех спектрах, исследованных образцов обнаружены полосы поглощения, отражающие общий химический состав листьев ландыша.

Сравнительное рассмотрение спектров всех образцов листьев ландыша майского показало их статичное числовое положение в области валентных и деформационных колебаний на частотах: ~ 3410 , ~ 2922 , ~ 2853 , ~ 1736 , ~ 1636 , ~ 1516 , ~ 1405 см^{-1} . Указанная закономерность говорит о большой степени благоприятности условий для произрастания ландыша и об определенной устойчивости химического состава — в пределах указанного диапазона частот — растения к антропогенной нагрузке.

Особое внимание привлекает область валентных и деформационных колебаний на частотах ~ 1365 – 536 см^{-1} , поскольку именно в этой области установлены основные различия для ряда характеристических полос поглощения. Обнаружено закономерное появление ряда сульфоновосодержащих групп, составляющим веществом которых является сернистый ангидрид — загрязнитель атмосферы.

В ходе спектрального анализа удалось установить корреляционную зависимость между интенсивностью поглощения и частотой полос спектров.

Моделирование гелеобразования в цистеин- серебряном растворе

Малышев М.Д. (студент, 4 курс)

Научные руководители: д.х.н. Пахомов П.М., д.ф-м.н. Комаров П.В.

Большой интерес к изучению гелей и гелеобразного состояния объясняется их широким распространением в повседневной практике и использовании в технологических процессах. Понимание общих закономерностей феномена гелеобразования играет ключевую роль в дизайне новых функциональных материалов, способных к целенаправленной самосборке и отклику на внешние воздействия. Одной из интересных систем, способных к образованию геля после введения соли инициатора при достаточно малом содержании реагентов, является водный раствор цистеина и нитрата серебра (ЦСР).

Экспериментально установлено, что на этапе созревания ЦСР в нем формируются кластеры и более крупные агрегаты из молекул меркаптида серебра (МС). Для выявления их роли в процессах гелеобразования, мы выполнили изучение их морфологии в рамках методов молекулярной механики и квантовой химии. Установлено, что кластеры МС стабилизируются за счет формирования тиол-серебряных олигомерных цепочек, а также перекрестным связыванием амино- и карбоксильных групп МС. Оценка числа свободных функциональных групп на поверхности кластеров показывает, что агрегаты МС могут выступать в роли супрамономеров при формировании волокон гель-сетки. Изучение взаимодействия функциональных групп цистеина с ионом металла (как модели введения соли инициатора) показывает, что ион металла может одновременно координировать $C(O)OH$, NH_2 и SH группы. Это может приводить к снижению водорастворимости кластеров и тем самым провоцировать их самосборку в волокна гель-сетки.

Исследование фенольных соединений высших растений методом УФ спектроскопии

Соловьева Н.А. (аспирант 2-го года обучения)

Научный руководитель: проф., д.х.н. Пахомов П.М.

При действии неблагоприятных факторов среды, зачастую антропогенного характера, растения могут испытывать стресс. Наиболее опасным последствием негативного воздействия среды является избыточное образование активных форм кислорода. В настоящее время к числу активных форм кислорода относят производные кислорода радикальной природы. Среди ингибиторов радикалов в биологических системах важное место занимают фенольные соединения, содержание которых в растении может увеличиваться в ответ на изменившиеся условия среды. Ввиду этого актуальным является изучение ответных реакций живых организмов и растений на влияние антропогенных факторов и стрессовых условий.

Поскольку вещества фенольного типа поглощают в УФ области электромагнитного спектра, то рационально использовать метод УФ спектроскопии для анализа количественного содержания фенольных веществ, а также их антиоксидантной активности. Используя метод УФ спектроскопии, в России и за рубежом проводятся исследования антиоксидантной активности растительных полифенолов на основе их взаимодействия со свободным стабильным радикаломДФПГ (1,1-дифенил-2-пикрилгидразида). Кроме того, помимо существующих методов количественного определения растительных фенолов, исследование кинетики взаимодействия радикалаДФПГ с антиоксидантами растения в УФ диапазоне позволяет оценить их концентрацию. В данной работе был проведен анализ содержания фенольных соединений некоторых высших растений, а также их антиоксидантной активности по отношению к свободному радикалуДФПГ. Таким образом, посредством изучения поведения фенольных соединений в системе биохимического защитного механизма становится возможным оценить реакцию растительных объектов на изменяющиеся условия среды, что позволяет осуществить экологический контроль.

Топологический подход в изучении корреляций «структура - свойство»

Тагиева А.Р. (студент, 3 курс), Сенекеримян А.К. (студент, 4 курс)

Научный руководитель: профессор, д.х.н. Виноградова М.Г.

Представления топологии и теории графов в настоящее время получили широкое распространение в изучении связи свойств веществ со строением молекул.

В топологическом подходе молекула рассматривается как молекулярный граф. Обычно в таком представлении берутся только скелетные атомы, а изучение корреляций “структура-свойство” ведётся через топологические индексы (ТИ).

В работе рассмотрено построение матриц смежности и расстояний для гетероядерных систем. Показано, что вид матрицы зависит от способа нумерации вершин или рёбер.

В настоящее время известно много топологических индексов. Важной характеристикой ТИ является их дискриминирующая способность (пригодность различать изомеры).

Для гетероядерных систем в работе рассмотрено построение таких индексов как: число путей длины l p_l , число троек смежных рёбер R , число четвёрок смежных рёбер T , индекс Винера W , число W' , индекс Хосойи Z , индекс Харари H и др.

Также в работе рассмотрена методология изучения связи “структура-свойство” через топологические индексы. Показано, что топологические индексы могут использоваться как в аналитических зависимостях вида $P = f(\text{ТИ})$, так и в построении аддитивных схем расчёта и прогнозирования.

В работе проанализированы графические зависимости “Энтальпия образования – ТИ”, “Энтальпия образования - номер изомера” и “ТИ - номер изомера”.

Корреляции «структура – свойство» замещённых этилена

Тянтов А.В. (магистрант 2-го года обучения)

Научный руководитель: профессор, д.х.н. Виноградова М.Г.

Целью настоящей работы является – установление количественных корреляций «структура-свойство» в замещённых этилена.

Для этого в работе проведена оценка состояния численных данных по термодинамическим свойствам исследуемых соединений, выведены расчётные схемы в разных приближениях. Так для замещённых этилена получаем:

$$P_{C_2H_4-pX_p} = a_0 + b + x_{cx1} \Delta_{cxx} + x_{xx2} \tau_{xx}^c + x_{xx2} \tau_{xx}^f$$

где $a_0 = \xi_{CC}^* + \xi_{CH}^* + \xi_{CX}^*$, $b = \eta_{CX} + \eta_{XX}, \Delta_{cxx}$ - эффективные взаимодействия троек атомов через один атом углерода, τ_{xx} - эффективные взаимодействия пары атомов X через два атома углерода. Если рассматривать алкены как замещённые этилена, тогда получим в четвёртом приближении:

$$P_{C_nH_{2n}} = h_{c-c} p_{c-c} + h_{c-c} ' p_{c-c} ' + h_{c-c} p_{c=c} + h_{c-n} p_{c-n} + x_{cc1} \Gamma_{cc} + x_{cc1} ' \Gamma_{CC} + x_{cc1} \Delta_{CCC} + \\ + x_{cc1} ' \Delta_{CCC} + x_{cc2} \tau_{CC} + x_{cc2}^f \tau_{CC}^f + x_{cc2}^c \tau_{CC}^c + x_{cc2} ' \tau_{CC}^c + x_{cc3} \omega_{CC} + \\ + x_{cc3} ' \omega_{CC} + x_{cc4} \nu_{CC} + x_{cc4} ' \nu_{CC}$$

По полученным схемам, в работе проведены численные расчёты некоторых термодинамических свойств ряда замещённых этилена, согласующиеся с экспериментом. Получены новые данные (ранее неизвестные значения свойств).

В работе также были построены и проанализированы графические зависимости «свойство - степень замещения». Найдено, что эти зависимости в общем случае нелинейны. Линии замещения на одну и ту же группу не везде симбатны между собой. Для энтальпии образования заметную кривизну имеют линии хлора, для теплоёмкости - метильные линии, для энергии Гиббса и энтропии – метильные линии и линии хлора. Это говорит о влиянии на данное свойство взаимодействий несвязанных атомов.

Расчётные схемы альдегидов и эфиров

Цыганкова М.Р., Лютина И.А. (студент, 4 курс)

Научный руководитель: профессор, д.х.н. Виноградова М.Г.

Целью настоящей работы является – вывод аддитивных схем расчёта для изучения корреляций “структура-свойство” в альдегидах и эфирах.

Так для альдегидов и эфиров простые схемы запишутся соответственно:

$$P_{C_nH_{2n}O} = h_{cc}p_{c-c} + h_{co}p_{c-o} + h_{cn}p_{c-n} \quad \text{и} \quad P_{C_nH_{2n}O_2} = h_{cc}p_{c-c} + h_{co}p_{c-o} + h_{cn}p_{c-n} + h_{oo}p_{o-o}$$

В первом приближении имеем:

$$P_{C_nH_{2n}O} = h_{cc}p_{c-c} + h_{co}p_{c-o} + h_{cn}p_{c-n} + x_{cc1}\Gamma_{cc} + x_{co1}\Gamma_{co} + x_{ccc1}\Delta_{ccc},$$

$$P_{C_nH_{2n}O_2} = h_{cc}p_{c-c} + h_{co}p_{c-o} + h_{cn}p_{c-n} + h_{oo}p_{o-o} + x_{cc1}\Gamma_{cc} + x_{co1}\Gamma_{co} + x_{ccc1}\Delta_{ccc}$$

Во втором приближении:

$$P_{C_nH_{2n}O} = h_{cc}p_{c-c} + h_{co}p_{c-o} + h_{cn}p_{c-n} + x_{cc1}\Gamma_{cc} + x_{co1}\Gamma_{co} + x_{ccc1}\Delta_{ccc} + x_{cc2}\tau_{cc} + x_{co2}\tau_{co},$$

$$P_{C_nH_{2n}O_2} = h_{cc}p_{c-c} + h_{co}p_{c-o} + h_{cn}p_{c-n} + h_{oo}p_{o-o} + x_{cc1}\Gamma_{cc} + x_{co1}\Gamma_{co} + x_{ccc1}\Delta_{ccc} + x_{cc2}\tau_{cc} + x_{co2}\tau_{co}$$

В третьем приближении:

$$P_{C_nH_{2n}O} = h_{cc}p_{c-c} + h_{co}p_{c-o} + h_{cn}p_{c-n} + x_{cc1}\Gamma_{cc} + x_{co1}\Gamma_{co} + x_{ccc1}\Delta_{ccc} +$$

$$+ x_{cc2}\tau_{cc} + x_{co2}\tau_{co} + x_{cc3}\omega_{cc} + x_{co3}\omega_{co},$$

$$P_{C_nH_{2n}O_2} = h_{cc}p_{c-c} + h_{co}p_{c-o} + h_{cn}p_{c-n} + h_{oo}p_{o-o} + x_{cc1}\Gamma_{cc} + x_{co1}\Gamma_{co} +$$

$$+ x_{ccc1}\Delta_{ccc} + x_{cc2}\tau_{cc} + x_{co2}\tau_{co} + x_{cc3}\omega_{cc} + x_{co3}\omega_{co}$$

В четвёртом приближении:

$$P_{C_nH_{2n}O} = h_{cc}p_{c-c} + h_{co}p_{c-o} + h_{cn}p_{c-n} + x_{cc1}\Gamma_{cc} + x_{co1}\Gamma_{co} + x_{ccc1}\Delta_{ccc} +$$

$$+ x_{cc2}\tau_{cc} + x_{co2}\tau_{co} + x_{cc3}\omega_{cc} + x_{co3}\omega_{co} + x_{cc3}\nu_{cc} + x_{co3}\nu_{co},$$

$$P_{C_nH_{2n}O_2} = h_{cc}p_{c-c} + h_{co}p_{c-o} + h_{cn}p_{c-n} + h_{oo}p_{o-o} + x_{cc1}\Gamma_{cc} + x_{co1}\Gamma_{co} +$$

$$+ x_{ccc1}\Delta_{ccc} + x_{cc2}\tau_{cc} + x_{co2}\tau_{co} + x_{cc3}\omega_{cc} + x_{co3}\omega_{co} + x_{cc3}\nu_{cc} + x_{co3}\nu_{co}$$

При определённых допущениях последние схемы переходят в схему третьего приближения, последняя - в схемы второго приближения и т.д.

Данные формулы удобны для массового расчёта и прогнозирования различных свойств альдегидов и эфиров.

Теоретико-графовый подход в изучении корреляций

«структура – свойство» алкинов

Якименко Е.В. (студент, 4 курс)

Научный руководитель: профессор, д.х.н. Виноградова М.Г.

Целью настоящей работы является - проведение анализа корреляционных возможностей топологических индексов (ТИ) на примере энтальпии образования алкинов.

Для алкинов получаем следующую аддитивную схему:

$$P_{C_nH_{2n}} = a + nb + p_2\Gamma_{CC} + p_2^*\Gamma_{CC}^* + R\Delta_{CCC} + p_3\tau_{CC}^* + p_4\omega_{CC}^* + p_5\nu_{CC}^*$$

где $a = p_{C\equiv C} + (n-2)p_{C-C}$, $b = (2n-2)p_{C-H} - (n-2)p_{C-C}$,

Γ_{CC}^* , τ_{CC}^* , ω_{CC}^* , ν_{CC}^* - соответственно эффективные взаимодействия пар атомов С через один атом, два, три и четыре атома во фрагментах $C\equiv C-C$, $C\equiv C-C-C$, $C\equiv C-C-C-C$, $C\equiv C-C-C-C-C$; Δ_{CCC} – эффективный вклад взаимодействия тройки атомов С около одного и того же скелетного атома; $p_{C\equiv C}$ - вклад связи $C\equiv C$; p_{C-C} и p_{C-H} – соответственно вклады связи С-С и С-Н и т.д.

По данной формуле проведены численные расчеты, согласующиеся с экспериментом.

В работе исследованы зависимости вида $P = f(\text{ТИ})$. Были выявлены уравнения, отвечающие наиболее тесной корреляционной связи между энтальпией образования (в кДж/моль) алкинов и ТИ.

В работе также были проанализированы графические зависимости “свойство вещества - степень замещения l ” и другие. Найдено, что в одних случаях наблюдается симбатное изменение энтальпии образования и индексов W , W' , что свидетельствует о хорошей корреляции между P и ТИ. В других случаях такой корреляции нет.