

**XIV научная конференция
аспирантов и студентов
химико-технологического
факультета**

28 мая 2015 года
Тверь

Тезисы докладов

ТВЕРЬ 2015

УДК 54(082)
ББК Г.я431
Н34

Ответственный за выпуск
Е.В. Журавлев

Н34 XIV научная конференция аспирантов и студентов химико-технологического факультета Тверского государственного университета
28 мая 2015 года: Тезисы докладов. – Тверь: Твер. гос. ун-т, 2015. – 94с.

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

УДК 54(082)
ББК Г.я431

© Авторы статей, 2015
© Тверской государственный университет, 2015

Содержание

<i>Секция неорганической и аналитической химии</i>	7
Бойкова С. А. Получение минерального комплекса на основе яичной скорлупы с янтарной кислотой, а также с этилендиаминянтарной кислотой	7
Василенко П.С. Дифференциальный термический анализ ацетилсалициловой кислоты	8
Виноградов О.В. Твердоконтактный ионоселективный электрод на ион хрома (III)	9
Гумашян Г.А. ИК – спектроскопический анализ ибупрофена	10
Гусаров А.А. Изучение влияния процессов комплексообразования на растворимость кальциевых солей	11
Демичев Г.А. Абсорбция металлов на полианилине	13
Егорова Л.В. Создание и исследование характеристик ионоселективного электрода с откликом на бромгексин	14
Журавлев Е.В., Тормозова И.А. Комплексообразование в системе: антибиотик (ампициллин) – ион металла (медь)	15
Иванова В.Н. Синтезированная электрохимическим методом пленка полианилина в качестве рН – сенсора	17
Кобилинский И.В. Создание твердоконтактного ионоселективного электрода с откликом лидокаина	18
Корогод К.М. Установление подлинности диклофенак-содержащих препаратов	19
Кутузова О.А., Маякова М.Н., Соколова Е.М. Синтез и исследование комплексов кадмия(II) с анионами бета-лактамных антибиотиков	20
Логинова Е.С., Матюшенко М.С. Способ получения минерального комплекса с помощью этилендиаминянтарной кислоты	21
Маякова М.Н. Компьютерное моделирование структуры комплекса Zn(II) с анионом цефтриаксона	22
Мельников Н.В. Пьезоэлектрический сенсор для определения содержания предельных углеводородов в воздухе	23
Скобин М.И., Крюков Т.В. Комплексообразование в системах гепарин - ион металла (цинк(II)) – аминокислота (пролин)	24
Соколова Е.М. Ионные равновесия в растворах цефтазидима и его комплексов	25
Новикова В.В., Цветкова И.С. Кислотно – основное равновесие и процессы комплексообразования карведилола и бетаксолола с ионами кальция и магния	26
Шевчук И.П. Изучение процессов комплексообразования в растворе фотометрическим методом	28

Якименко А.С., Астахов И.А., Глинкова А.И., Кузнецова А.Э., Катаев Е.Д.	29
Закономерности релаксации градиента окисления полианилина	
<i>Секция органической химии</i>	30
Алекберова И.А.	30
Исследование ингибирующей способности четвертичных солей аминов	
Андрианова Е.В.	31
Синтез ионных жидкостей на основе солей пиридиния и пиколиния	
Беляева А.А.	32
Синтез N-(2-алкокси-2-оксоэтил) пиридиний хлоридов и тетрафторборатов и их антимикробные свойства	
Белякова Е.Е.	33
Синтез комплексной соли на основе бромида триэтилбутиламмония и хлорида кобальта	
Васильева В.В.	34
Роль органических соединений в химической металлизации диэлектриков	
Викторов И.С.	35
Изучение влияния природы органического катиона на видимые спектры тетрахлорпалладатов	
Епифанова Н. А.	36
Моно - и диацилглицеролы молочной кислоты	
Иванченко М. И.	37
Синтез ионных жидкостей с органическим анионом	
Истомин С.А.	38
Влияние поверхностно-активных веществ на процесс стабилизации магнитной жидкости на водной основе	
Климова Ю.Д.	39
Синтез двойных органических солей винной кислоты	
Комарова К. А.	40
Создание устойчивых загущенных суспензий на основе ферритов кобальта и никеля	
Кузнецов Д. Р.	41
История спички	
Кузьмина И.В.	42
Получение и свойства комплексных солей на основе катионных поверхностно-активных веществ и редкоземельных металлов	
Орликова Ю.А.	43
Синтез производных N-алкилморфолина	
Петрова А. В.	44
Влияние солей триэтанолamina на процесс химического никелирования	
Постнова О.И.	45
Синтез и термическая стабильность гексафторфосфатов и тетрафторборатов тетраалкиламмония	
Пресняков И. А.	46
Коллоидный синтез наночастиц ZnS в среде ионной жидкости - тетрафторбората N-децилпиридиния	
Прохорова А.О.	47
Получение стеароцитрилглицерида	
Рогова Е. И.	49
Роль поверхностно - активных веществ при экстрагировании биологически - активных веществ из травы зверобоя	
Русакова Е.И.	50
Комплексы переходных металлов с органическим катионом	
Рыбаков Е.В.	51
Синтез бис-четвертичных солей дипиперидиноэтана	
Севастьянова А.В.	52
Сопряженное присоединение к α, β - непредельным соединениям	
Смирнов Е.И.	53
Синтез и изучение физико-химических свойств ионных	

жидкостей – тетрафторборатов N-алкилпиридиния	
Соколов М.Н. Окислительная деструкция растительного масла при длительном нагревании	54
Тимофеева Е.Н. Синтез и свойства бис-четвертичных солей аминов, обладающих поверхностно-активными свойствами	55
Титова Т. Н. Реакция Михаэля как важнейшая методологическая реакция в органическом синтезе	56
<i>Секция физической химии</i>	58
Адамян А.Н., Аверкин Д.В. Процессы самоорганизации в производных L-цистеина	58
Андрианова Я.В. Исследование изменения электропроводности в водном цистеин-серебряном растворе и гидрогеле на его основе	59
Виноградов В.С., Нилов Д.Ю. Схема расчета свойств конформеров X-замещенных этана	60
Демидова М.С. Термодинамические свойства алифатических аминов. Топологический подход	62
Жерихова А.М. Энтропия алкинов	63
Золотухина С.Ю. Влияние электролита на размер образующихся кластеров в цистеинсеребряном растворе	64
Иванов С.Б., Нилов Д.Ю. Аддитивная модель оценки свойств замещенных циклопропана	65
Ильина Н.В. Компьютерное моделирование гексагональной самоорганизации в расплавах диблок-сополимеров с жесткими и гибкими блоками	66
Кириллова Е.А. Графические зависимости в изучении корреляций «структура-свойство» нитроалканов	67
Крутских В.С. Использование топологических индексов как параметров аддитивной схемы расчета свойств алканов	68
Крылов П.Н. Энергетические характеристики алканов и родственных соединений	70
Куликов Г.С. Физико-химические свойства алифатических аминов	71
Милорадова А.Н. Графические зависимости в изучении «корреляций структура - свойство одноатомных спиртов	72
Нилов Д.Ю., Миронова Д.С. Графовая модель расчета энтропии алканов с учетом кратных невалентных взаимодействий через три атома по цепи молекулы	73
Перезовова Т.В. Исследование процесса гелеобразования в низкоконтрированных водных растворов на основе L-цистеина и AgNO ₂	74
Петунина Е.А. Энергии разрыва связи в замещённых бензола	75
Погудкина А.А. Оптимальные условия компактизации и монолитизации	76

реакторных порошков сверхвысокомолекулярного полиэтилена	
Садовская Е.Г. Энергетические характеристики нитроалканов	78
Сазонова А.М. Топологические индексы в корреляциях структура – свойство. Сравнительное изучение алканов и их аналогов	79
Селина Т.Ю. Компьютерное моделирование триблок-сополимеров с гибкими и жесткими блоками	80
Смирнова О.С. Квантово-химический расчет структуры тетрафторбората 1-алкил-3-метилимидазолия	81
Соколов А.В., Нилов Д.Ю. Схема расчета свойств X-замещенных бензола на основе полиномов	82
Соловьева Н.А., Торопова Д.М. Воздействие атмосферного загрязнения в промышленных зонах города Твери на химический состав и морфологию тысячелистника обыкновенного	84
Султанов М.Б. Энергии разрыва связи в замещённых этана и его аналогов	85
Тянтов А.В. Энергетика замещённых этилена	86
Храброва Л.А. Энергии разрыва связи в галогензамещённых алканах	87
<i>Секция «Юный химик»</i>	88
Косарская Д.С. Химические превращения в художественной литературе	88
Орехов И.В. Кислоты в природе и жизни человека	89
Сапай П. Тефлон – химическое чудо	90

СЕКЦИЯ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ И АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Получение минерального комплекса на основе яичной скорлупы с янтарной кислотой, а также с этилендиаминянтарной кислотой

Бойкова С. А. (магистрант, 1 курс)

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

Способ получения минерального комплекса основывается на реакциях взаимодействия порошка яичной скорлупы с янтарной кислотой, а также с этилендиаминдиантарной кислотой (ЭДДЯК) в водной среде.

Изобретение относится к фармацевтической промышленности, касается способа получения биологически активного вещества, содержащего комплекс макро- и микроэлементов яичной скорлупы в виде сукцинатов, которое может быть использовано в фармакологии, ветеринарии, медицине и пищевой промышленности в качестве лекарственного средства и/или биологически активной добавки.

При изучении оптимальных условий проведения реакции нами было найдено соотношение используемый реагент: яичная скорлупа, обеспечивающее максимальное содержание катионов в полученном продукте. Определено оптимальное время нагревания смеси с учетом предложенного соотношения и экспериментально установленного режима смешивания реагентов.

Полученные в результате исследований данные показывали, что содержания кальция в минеральном комплексе на основе ЭДДЯК в 4,8 раза больше по сравнению с минеральным комплексом янтарной кислотой. Это объясняется тем, что наличие в составе этилендиаминдиантарной кислоты двух сукцинатных группировок обеспечивает более высокие комплексообразующие

свойства этому комплексону по сравнению с янтарной кислотой, что и приводит к повышенному содержанию кальция в составе комплексоната.

Список литературы

1. Общая химия. Биофизическая химия. Химия биогенных элементов: Учеб. для вузов / Ю.А. Ершов, В.А. Попков, А.С. Берлянд и др.: Под ред. Ю.А. Ершова. – 2-е изд., испр. и доп. – М.: Высш шк., 2000. – 560 с

Дифференциальный термический анализ ацетилсалициловой кислоты

Василенко П.С. (магистрант, 1 курс)

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

Дифференциальный термический анализ дает возможность определять наличие разложения или загрязнения лекарственных веществ при хранении, прогнозировать сроки годности, определять однородность партии продукции, изучать явления полиморфизма, контролировать чистоту лекарственных веществ[1].

Поведение исследуемых соединений в процессе нагревания было изучено на приборе для синхронного термического анализа STA 449 F3. Все испытания проводились в стандартных условиях; скорость нагрева 10°C/мин в статической атмосфере воздуха, тигли алюминиевые.

Методом ДСК были зарегистрированы термограммы ацетилсалициловой кислоты. Из приведенных в таблице 1. данных следует, температура плавления имеют более высокие значения по сравнению со стандартной температурой плавления [1], что говорит о наличии примесей, имеющих более высокие значения температуры плавления (таблица 1). Количество примесей колеблется от 0,8 до 3,8%. В связи с этим встает вопрос о дополнительной очистке исследуемых образцов.

Таблица 1**Температуры плавления, определенные методом ДСК**

Исследуемое вещество	Температура плавления, °С	Температура плавления, °С [2]
Ацетилсалициловая кислоты (ЗАО «МЕДИСОРБ»)	137,6	135

Список литературы

1. Лузин А.А. Применение физико-химических методов для стандартизации и контроля качества лекарственных веществ, относящихся к карбоновым кислотам и их производным: автореф.дис. на соиск. учен.степ.канд.фарм.наук. – М., 2008. -24 с.
2. Пельман В.И. Краткий справочник химика. – М.: Химия, 1964. – 624 с.

Твердоконтактный ионоселективный электрод на ион хрома (III)

Виноградов О.В. (магистрант, 2 курс)

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

Известно, что ионометрический контроль катионов Cr^{3+} затруднён из-за отсутствия надёжного ионоселективного электрода (ИСЭ). В литературе встречаются отдельные работы, связанные с изготовлением мембранного ИСЭ с жидкостным внутренним электродом сравнения. Известно, что использование вместо внутреннего электрода сравнения электронно-ионного трансдюсера на основе электропроводных полимеров позволяет значительно улучшить метрологические характеристики электрода. Поэтому целью настоящей работы было создание твердоконтактного ИСЭ на хром (III) с полианилиновым трансдюсером.

Для ИСЭ мы использовали ионообменную мембрану, приготовленную по классической схеме. Мембрана содержала диоктилфталат 55%, поливинилхлорид 40% и электродактивное вещество 5% - 8-хинолиндитиокарбоксилат хрома (III). Для стабилизации потенциала на границе ионоселективная мембрана-токоотвод (с электронной проводимостью) мы использовали трансдюсер на основе полианилина (ПАНИ). Плёнка трансдюсера была получена электрохимическим методом циклической вольтамперометрии (ЦВА). Изготовленный электрод имел широкий диапазон линейности электродной функции в интервале: 1-6 рС. Крутизна электродной функции составила 18,3 мВ/рС. Время отклика не превышало 30 секунд, при этом значения потенциала были стабильными. Электрод сохранял работоспособность в интервале температур 15-65⁰С. Рабочий диапазон рН: 3,5-5,5. Ионметрическому анализу практически не мешают ионы цинка, кальция, магния и калия. Изготовленный электрод был использован при анализе модельных смесей, содержащих Cr³⁺. Относительная погрешность не превышала 10%.

ИК – спектроскопический анализ ибупрофена

Гумашян Г.А. (студент, 4 курс)

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

В настоящее время проблема фальсифицированных лекарственных средств во всем мире становится все более серьезной.

Объектами настоящего исследования выбраны нестероидные противовоспалительные лекарственные средства, фенилпропионовой кислоты (ибупрофен, «Татхимфармпрепарат»).

Метод ИК-спектроскопии практически однозначно позволяет установить подлинность лекарственного средства. Причем анализировать можно не только субстанции, как это принято в фармакопейном анализе, но и лекарственные препараты. Наличие или отсутствие каких – либо основных полос на инфракрасном спектре говорит о наличии либо отсутствии в исследуемом веществе функциональных групп, которым поглощение соответствует [1]. В спектре ибупрофена можно выделить следующие полосы поглощения: $-CH_3$, $-CH_2$, $-COOH$, Аг-кольцо.

В исследуемом образце были найдены все характеристические полосы поглощения, на основании чего можно сделать вывод, что ибупрофен («Татхимфармпрепарат») является подлинным лекарственным веществом.

Список литературы

1. Арзамасцев А. П. Современное состояние проблемы применения ИК-спектроскопии в фармацевтическом анализе лекарственных средств. // Химико – фармацевтический журнал. – 2008. – № 8 – С. 26–29.

Изучение влияния процессов комплексообразования на растворимость кальциевых солей

Гусаров А.А. (магистрант, 2 курс)

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

Изучены вопросы получения биологически активного вещества, содержащего комплекс микроэлементов яичной скорлупы в виде комплексонов, которое может быть использовано в фармакологии, ветеринарии, медицине и пищевой промышленности в качестве лекарственного средства или биологически активной добавки.

Мы ставили своей задачей разработку более совершенного способа получения минерального комплекса из яичной скорлупы с повышенной биологической ценностью и биодоступностью путем комплексообразования микроэлементов, содержащихся в яичной скорлупе, с этилендиаминдиантарной кислотой, которая в организме или условиях естественного сброса в окружающую среду разлагается на аминокислоты.

Промытую водой, высушенную и измельченную яичную скорлупу смешивали в течение 20 минут с водой (9-10-кратный избыток по отношению к массе скорлупы), нагретой до 90⁰С. Для проведения реакции использовали емкость вместимостью в 6-7 раз больше объема реакционной смеси. Далее к раствору добавляли избыток воды, необходимый для растворения образовавшихся комплексонатов микроэлементов. Раствор отделяли фильтрованием, фильтрат выпаривали. Полученный сухой остаток сушили до постоянной массы при 100⁰С и измельчали. Целевой продукт представляет собой порошок белого цвета.

Данная работа позволяет меньшим количеством действующего вещества обеспечить перевод микроэлементов яичной скорлупы в усвояемое живым организмом комплексное соединение. Кроме того, само транспортное средство микроэлементов (комплексон) в живом организме распадается на усвояемые аминокислоты.

Абсорбция металлов на полианилине

Демичев Г.А. (студент, 4 курс)

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

Электропроводный полимер-полианилин имеет в своей структуре донорные группы иминохиноидного типа и фенилдиаминного. Обе эти группы потенциально способны координироваться с ионами многих металлов. Это может привести к хемосорбции соответствующих ионов.

Целью настоящей работы было изучение абсорбционной способности полианилина по отношению к ионам Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , а так же ионы Ag^+ .

Полианилин был синтезирован нами по традиционной методике, методом окислительной полимеризации анилина в кислой среде под действием персульфата аммония. В реакционную смесь был добавлен силикагель “СНЕМАРОЛ” с целью осаждения полианилина на последний. Полианилин был получен в виде соли эмиральдина. Полученный таким образом полианилин на силикагеле и был использован для экспериментов.

Абсорбцию измеряли статическим методом при 20°C . Контроль за равновесной концентрацией ионов в растворе осуществляли комплексометрическим титрованием, используя в качестве титранта трилон-Б и индикатор-мурексид (в случае с ионами никеля, кобальта и меди), а так же при помощи серебряного электрода в случае с ионами серебра.

Эксперименты показали, что максимальная абсорбция наблюдается сразу же после приливания раствора к сорбенту. Было выяснено, что полианилин абсорбирует ионы металлов начиная с нейтральной области, т.е. интервал рН составляет от 7 до 14. В результате холостых опытов, с добавлением простого силикагеля без осажденного полианилина, было установлено, что полианилин действительно обладает абсорбирующим эффектом.

Найденные закономерности можно считать начальным этапом комплексного исследования абсорбционных свойств полианилина, что имеет большое теоретическое и практическое значение.

Создание и исследование характеристик ионселективного электрода с откликом на бромгексин

Егорова Л.В. (студент, 4 курс)

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

Потенциометрические методы, в частности, с использованием ионоселективных электродов (ИСЭ) выгодно отличаются простотой и экспрессностью анализа, однако применение этого метода для определения бромгексина не описано в литературе, поэтому целью настоящей работы явилось создание ИСЭ для определения последнего, изучение его характеристик и разработка методики ионометрического определения бромгексина в готовых лекарственных формах.

В работе использовали бромгексин фармакопейной чистоты, фосфорномолибденовую (ФМК) и фосфорновольфрамовую (ФВК) кислоты ч.д.а., диоктилфталат (ДОФ) ч.д.а., поливинилхлорид (ПВХ) марки С-70 х.ч. Электродноактивные вещества (ЭАВ) получали осаждением бромгексина из водных растворов вышеуказанными гетерополикислотами.

Пластифицированные мембраны имели следующий состав (в масс. %): ПВХ-35, ДОФ-60, ЭАВ-5. ИСЭ перед применением вымачивали в 0,05 М растворе бромгексина. Для определения электродных характеристик использовали электрохимическую ячейку:

Ag/AgCl	2.08 * 10 ⁻³ M p-p a/б + 0.1 M p-p KCL	Пленочная мембрана	Исследуемый раствор	AgCl	Ag
---------	---	-----------------------	------------------------	------	----

Изготовленные электроды обладали хорошими метрологическими характеристиками. Интервал линейности электродной функции находится в промежутке 10⁻¹ – 10⁻⁵ моль/л, крутизна электродной функции близка к теоретическому значению, время отклика составляло 10-35 с. Показано, что потенциал ИСЭ не изменяется в интервале рН 4 - 7, что делает этот интервал наиболее подходящим для определения бромгексина. Определение бромгексина в готовых лекарственных формах показало работоспособность созданного ИСЭ.

Список литературы

1. Е. М. Rakhmanko, V. V. Yegorov, A. L. Gilevich, Ion-Sel. Electrode Rev. 1992. P. 5-11
2. Корыта И., Штулик К. Ионоселективные электроды. М.: Мир, 1989, 268 с.

Комплексообразование в системе: антибиотик (ампициллин) – ион металла (медь)

Журавлев Е.В. (аспирант), Тормозова И.А. (студент, 4 курс)

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

Постоянно возрастающее число применяемых в медицине препаратов делает актуальным изучение их взаимодействия с катионами металлов, прежде всего входящих в состав живых организмов. Анализ литературы показывает, что антибиотики могут образовывать с катионами металлов комплексные соединения, вследствие чего меняются их химические свойства и биологическая активность.

Исследование процессов комплексообразования ионов меди с ампициллином проводилось методом рН-метрического титрования при 37 °С и

ионной силе 0.154M NaCl. Расчеты моделей равновесий проводились по алгоритмам, реализованным в универсальной компьютерной программе New DALSFЕК (КСМ Soft, 2000 г.)

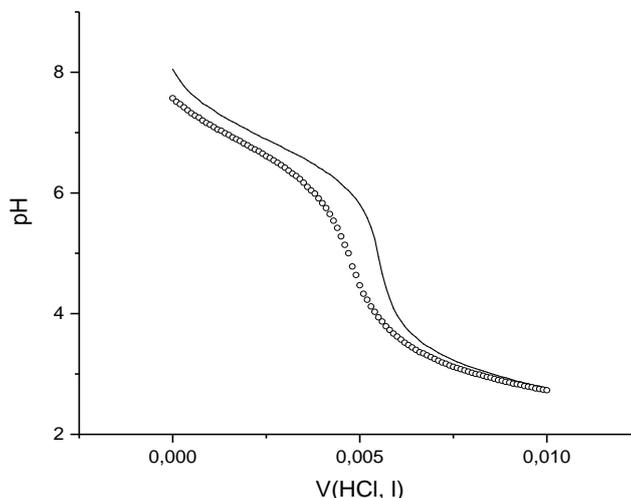


Рис. 1. Кривые рН-метрического титрования (линия - NaAmp, точки - NaAmp-Cu²⁺) в присутствии 0.154M NaCl и 37 °С

Полученные значения логарифмов констант устойчивости, включая найденные доверительные интервалы, представлены в таблице 1.

Таблица 1.

Логарифмы констант образования комплексных форм

lgK(CuAmp)	5.50624 ± 1.09E-0001
lgK(Cu(OH)Amp)	1.56883 ± 7.74E-0002

Синтезированная электрохимическим методом пленка полианилина в качестве рН – сенсора

Иванова В.Н. (магистрант, 1 курс)

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

Известно, что полианилин под действием изменяющегося рН среды может изменять свою структуру. Величина рН оказывает особенно сильное влияние на оптические свойства полианилина. Поэтому целью настоящей работы было изучение влияния рН среды на оптические свойства полианилиновой пленки.

Для получения пленки полианилина мы использовали метод электрохимического синтеза, но в этом случае необходимо, чтобы подложка была прозрачна, в исследуемом диапазоне длин волн. Для нашей работы в качестве подложки мы использовали пленку ПЭТФ с нанесенным на его поверхность слоем электропроводного оксида олова. Электрохимический синтез осуществляли по традиционной методике, из раствора содержащего 1М соляной кислоты и 0,2 М анилина гидрохлорида в гальваностатическом режиме с потенциалом 1100 мВ и током 50 мА. В результате была получена равномерная пленка полианилина. Предварительные эксперименты показали, что наибольшее изменение происходит при $\lambda = 640$.

Исследования показали, что оптическая плотность линейно зависит от величины рН в интервале от 10-2. Интересно отметить, что пленка полианилина обратимо изменяет оптические свойства в зависимости от рН среды. Однако, было обнаружено явление своеобразного гистерезиса, заключающегося в том, что при увеличении рН скорость изменения оптической плотности значительна и наоборот, поэтому этот эффект следует учитывать при создании оптического сенсора на рН.

Преимущества изготовленного нами сенсора заключается в том, что электропроводная подложка позволяет управлять начальной степенью окисления полианилиновой пленки, следовательно, и ее оптическими свойствами.

Создание твердоконтактного ионоселективного электрода с откликом лидокаина

Кобилинский И.В. (магистрант, 2 курс)

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

Лидокаина гидрохлорид принадлежит к группе лекарственных средств, обладающих местным анестетическим свойством.

Универсальным, доступным и чувствительным методом количественного определения лекарственных препаратов в готовых лекарственных формах, промышленном химико-фармацевтическом сырье и полупродуктах, и в ряде других объектов является потенциометрия с ионоселективными электродами.

В целях согласования ионной проводимости токоотвода и некоторых метрических характеристик ИСЭ в качестве ионно-электронного трансдюсера использовался электропроводный полимер (полианалин).

Электродноактивное соединение получали осаждением лидокаина и раствора фосфорновольфрамовой кислоты, осадок отделяли центрифугированием и высушивали при комнатной температуре под тягой.

В качестве титранта в методе потенциометрического титрования использовали фосфорновольфрамовую кислоту.

Электродная функция изготовленных электродов представляет собой прямую в интервале рС 1-3. Линейность электродной функции была подтверждена с использованием критерия Фишера. При этом крутизна функции составила 52 мВ/рС. Рабочий диапазон рН составил 3-6,8 единиц рН, что

вполне приемлемо для большинства практических задач. Время отклика не превышает 30 с.

Таким образом, применение в качестве титранта фосфорновольфрамовой кислоты позволяет изготавливать надёжные ионоселективные электроды с откликом на лидокаина гидрохлорид.

Список литературы

1. Камман К. «Работа с ионоселективными электродами», Мир, 1980.
2. Морф В. Принцип работы ионоселективных электродов и мембранный транспорт. М.: Мир, 1985. 280 с.

Установление подлинности диклофенак-содержащих препаратов

Корогод К.М. (магистрант, 2 курс)

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

Было проведено выявление подлинности препаратов различных производителей, действующим веществом которых является диклофенак натрия. Объектами исследования были выбраны препараты: диклофенак («АКРИХИН»), Россия), диклофенак (ООО «Хемофарм», Россия) и вольтарен («Novartis Pharma», Швейцария). Для анализа использовали метод получения спектров пропускания в области $400 - 4000 \text{ см}^{-1}$ в таблетках с бромидом калия.

В ИК – спектре диклофенака можно выделить характеристические полосы поглощения ионизированной карбоксильной группы, вторичной аминогруппы, ароматического кольца, хлор-заместителя. Полосы поглощения бензольного кольца $1625-1575 \text{ см}^{-1}$ смещены в область низких частот по сравнению с теоретическими значениями, что объясняется наличием в орто-положении двух атомов хлора, смещающих на себя электронную плотность. Колебания связи C-Cl у препарата от комбината «АКРИХИН» отличается от эталона на 7 см^{-1} , но находится в пределах теоретических значений. Данное

отличие можно рассматривать как иной конформер диклофенака натрия. Остальные характеристические полосы поглощения (C-Cl, -COO⁻, -NH-) по интенсивности поглощения и по частотному расположению идентичны эталонному с минимальной погрешностью. На основании полученных данных можно заключить, что все три образца имеют в своем составе диклофенак натрия в качестве действующего вещества.

Список литературы

1. Казицына Л.А. Применение УФ, ИК, ЯМР и масс-спектропии в органической химии / Л. А. Казицына, Н. Б. Куплетская . - М.: Высш. школа, 1979. – 264 с.

Синтез и исследование комплексов кадмия(II) с анионами бета-лактамных антибиотиков

Кутузова О.А. (магистрант, 1 курс), Маякова М.Н. (аспирант),

Соколова Е.М. (студент, 4 курс)

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

Путем взаимодействия водных растворов хлорида кадмия и натриевых солей бета-лактамных антибиотиков ампициллина (NAmp), оксациллина (NOxa), цефазолина (NCzl), цефотаксима (NCxm) и цефтриаксона (H₂Ctx) и получены в виде белых осадков и исследованы их внутрикомплексные соли с Cd(II). После промывания холодной водой на фильтре, осадки высушены на воздухе сначала при комнатной температуре, затем в течение 3 часов при 80 °С. Состав образцов определен методом элементного анализа на CHNS-анализаторе Perkin Elmer 2400 Series II и методом электронно-зондового анализа с помощью энергодисперсионного спектрометра INCA Energy 350, используемого в качестве аналитической приставки к растровому электронному

микроскопу JEOL JSM-6610LV. Исследование методом ИК спектроскопии на приборе Bruker Equinox 55 показало смещение полос валентных колебаний $\nu(\text{C}=\text{O})$ амидной и бета-лактамной групп и $\nu(\text{C}(\text{O})\text{O}^-)_{\text{as}}$ карбоксилатной группы в сторону более высоких частот по сравнению со спектром соответствующей натриевой соли антибиотика, что можно расценивать как координацию этих групп с $\text{Cd}(\text{II})$.

Исследования проведены на приборах Тверского регионально межведомственного центра коллективного пользования.

Способ получения минерального комплекса с помощью этилендиаминдиантарной кислоты

Логинова Е.С. (аспирант), Матюшенко М.С. (студент, 4 курс)

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

На кафедре неорганической и аналитической химии создан способ получения минерального комплекса из яичной скорлупы с повышенной биологической ценностью и биодоступностью [1].

Получение минерального комплекса заключается в том, что высушенную и измельченную яичную скорлупу смешивают с раствором этилендиаминдиантарной кислоты (ЭДДЯК), фильтруют и выпаривают. Полученный сухой остаток высушивают и измельчают. Преимуществами такого способа получения минерального комплекса являются:

- образование прочных комплексов микроэлементов, содержащихся в яичной скорлупе, с ЭДДЯК благодаря присутствию в молекуле этого комплексона двух аминных и четырех карбоксильных групп;
- использование ЭДДЯК, которая относится к экологически безопасным комплексонам и в желудке распадается на усвояемые аминокислоты;

- соотношение порошка яичной скорлупы с ЭДДЯК (3,6:1) достигается за счет присутствия в комплексе четырех карбоксильных групп янтарной кислоты и двух аминогрупп.

Предложенный способ позволяет меньшим количеством действующего вещества обеспечить перевод микроэлементов яичной скорлупы в усвояемое живым организмом комплексное соединение.

Список литературы

1. Патент РФ № 2543352, опубл. 27.02.2015, бюл. №6 «Способ получения минерального комплекса с помощью этилендиаминдиантарной кислоты» / Копич Н.И., Никольский В.М., Логинова Е.С., Толкачева Л.Н.

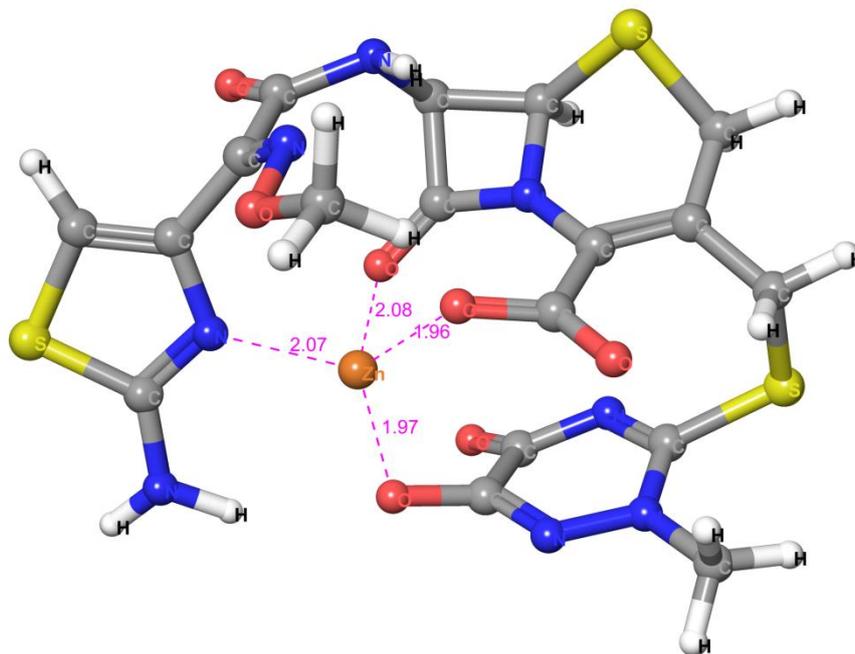
Компьютерное моделирование структуры комплекса Zn(II) с анионом цефтриаксона

Маякова М.Н. (аспирант)

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

Методом DFT с использованием гибридного функционала B3LYP и набора базисных функций LACV3P**+ рассчитана компьютерная модель комплекса Zn(II) с анионами антибиотика цефтриаксона ($C_{12}H_{14}N_2O_7^{2-}$). Минимизация энергии системы $Zn^{2+}-C_{12}H_{14}N_2O_7^{2-}$ в приближении находящейся в вакууме одиночной молекулы приводит к структуре, изображенной на рисунке. Межъядерные расстояния равны: Zn–O для карбоксилатной группы 1.962 Å, Zn–O для бета-лактамной группы 2.083 Å, Zn–O для енолятной группы 1.967 Å, Zn–N для тиазольной группы 2.074 Å. Расстояния около 2 Å могут быть интерпретированы как образование ковалентных связей. Таким образом, можно предполагать, что Zn(II) координирует анион цефтриаксона через атомы кислорода карбоксилатной, амидной и енолятной групп и атом азота

тиазольного цикла с образованием характерной для Zn(II) структуры координационной сферы, близкой к тетраэдрической.



Пьезоэлектрический сенсор для определения содержания предельных углеводородов в воздухе

Мельников Н.В. (магистрант, 2 курс)

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

Пьезокварцевое микровзвешивание – чувствительный метод для определения содержания различных веществ в газовой среде. Целью настоящей работы было создание пьезоэлектрического сенсора с откликом на содержание предельных углеводородов в воздушной среде. Для решения поставленной задачи мы использовали в качестве кварцевого резонатора НС-49/US с частотой 8 МГц. Для придания чувствительности к предельным углеводородам на поверхность кварцевого резонатора был нанесён ПЭГ-2000 растворённый в этаноле с последующим удалением растворителя. Эксперименты показали, что

избыточное количество адсорбента срывает генерацию на резонансной частоте кварцевого резонатора. Было установлено оптимальное количество адсорбента ($0,1 \cdot 10^{-7}$ грамм), которое было равномерно распределено по всей поверхности резонатора. Кварцевый резонатор был подключен к электрической схеме генератора. Частота этого генератора контролировалась при помощи частотомера электронно-счетного 43-54. Все эксперименты проводили в термостатированной герметичной камере, снабжённой вентилятором для перемешивания воздуха. Пробы воздуха с известным содержанием углеводов вносились в герметичную камеру при помощи шприца. Было выяснено, что изготовленный сенсор имеет удовлетворительный отклик на величину содержащихся углеводов в воздухе. Время отклика не превышало 20 секунд, время релаксации 5 минут. Изготовленный сенсор обладает хорошей воспроизводимостью результатов и чувствительностью.

Комплексообразование в системах гепарин - ион металла (цинк(II)) – аминокислота (пролин)

Скобин М.И., Крюков Т.В. (магистранты, 1 курс)

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

В процессе репрезентативного, активного, планируемого эксперимента (рН-метрическое титрование) в модельных системах, соответствующих по значениям температуры (37°C), ионной силе (фоновый электролит $0,15 \text{ M NaCl}$) и интервалу изменения компонентов исследуемых растворов параметрам плазмы крови, было исследовано смешаннолигандное комплексообразование в системах: ион металла (Zn(II) , Mn(II)) - высокомолекулярный гепарин - аминокислота (пролин) в соотношении компонентов $1 : 1 : 1$.

В результате обработки кривых титрования тройных систем вида: ион металла – гепарин – аминокислота, при помощи метода математического моделирования химических равновесий (алгоритмы New DALSFЕК, AUTOEQUIL и HYPERQUAD 2008) были получены модели, включающие наиболее вероятные комплексные формы. Равновесия, формы и соответствующие им константы устойчивости представлены в таблице:

Равновесие	lgβ
$Zn^{2+} + Hep^{4-} + Pro^{-} \leftrightarrow ZnHepPro^{3-}$	9.54 ± 0.29
$Zn^{2+} + Hep^{4-} + H^{+} + Pro^{-} \leftrightarrow ZnHepHPro^{2-}$	16.26 ± 0.31
$Mn^{2+} + Hep^{4-} + H^{+} + Pro^{-} \leftrightarrow MnHepHPro^{2-}$	17.76 ± 0.11

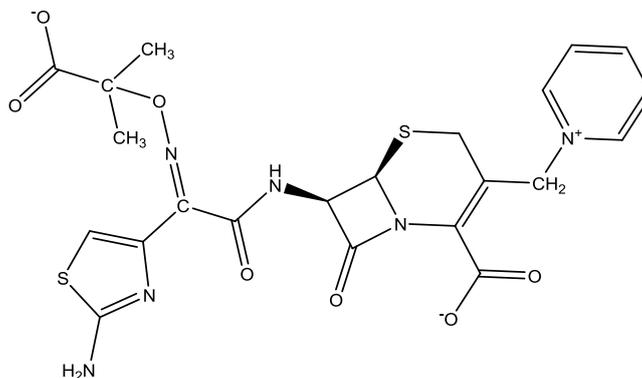
Результаты исследования сложных ион-молекулярных равновесий с участием катионов Zn(II), Mn(II) и полимерного биолганда гепарина, а также аминокислоты (пролин) будут востребованы при создании баз данных экспертных систем, направленных на моделирование бионеорганических равновесий в плазме крови и других биологических жидкостях организма.

Ионные равновесия в растворах цефтазидима и его комплексов

Соколова Е.М. (студент, 4 курс)

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

Цефтазидим (HCtzd) – цефалоспориновый антибиотик III поколения.



Анион цефтазидима Ctzd⁻

Методом рН-метрического титрования были определены константы протонирования аниона цефтазидима Ctzd^- и константы образования его комплексов с ионами Cu^{2+} и Ni^{2+} при 25 °С на фоне 0.1 моль/л KNO_3 . Константы равновесий рассчитаны с использованием программы New DALSFEK (КСМ Soft, 2000 г.) Результаты приведены в таблице:

Равновесие	$\text{Lg}\beta$
$\text{H}^+ + \text{Ctzd}^- \Leftrightarrow \text{HCtzd}$	4.82 ± 0.04
$2 \text{H}^+ + \text{Ctzd}^- \Leftrightarrow \text{H}_2\text{Ctzd}^+$	7.62 ± 0.06
$3 \text{H}^+ + \text{Ctzd}^- \Leftrightarrow \text{H}_3\text{Ctzd}^{2+}$	9.23 ± 0.09
$\text{Cu}^{2+} + \text{Ctzd}^- \Leftrightarrow \text{CuCtzd}^+$	5.03 ± 0.06
$\text{Ni}^{2+} + \text{Ctzd}^- \Leftrightarrow \text{NiCtzd}^+$	4.04 ± 0.03
$\text{Ni}^{2+} + 2 \text{Ctzd}^- \Leftrightarrow \text{Ni}(\text{Ctzd})_2$	6.41 ± 0.06

Кислотно – основное равновесие и процессы комплексообразования карведилола и бетаксолола с ионами кальция и магния

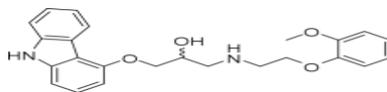
Новикова В.В., Цветкова И.С.

(магистранты, 2 курс)

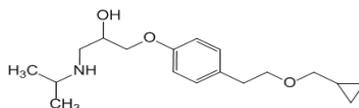
Научный руководитель: к.х.н., доцент, Феофанова М.А.

Блокаторы бета - адренергических рецепторов, широко известные как бета-блокаторы, являются важной группой лекарств от гипертонии, которые воздействуют на симпатическую нервную систему. Открытие бета-блокаторов значительно повысило эффективность лечения сердечно - сосудистых заболеваний. Одними из наиболее распространенных бета – адреноблокаторов являются карведилол и бетаксолол.

Карведилол оказывает неселективное бета-адреноблокирующее, альфа 1-блокирующее и антиоксидантное действие.



Бетаксолон – кардиоселективный бета-1 адреноблокатор без внутренней симпатомиметической активности.



На первом этапе были исследованы химические равновесия в составляющей подсистеме Kar- NaCl - H₂O и Vet - NaCl - H₂O. Цель исследования заключается в изучении кислотно-основных свойств карведилола и бетаксолонла, а также ионно-молекулярных равновесий с участием ионов биометаллов. Из биометаллов были выбраны кальций и магний, так как кальций совместно с магнием участвует во многих процессах, происходящих в организме, например, в регулировании тонуса кровеносных сосудов и сокращении мышц, включая сердечную мышцу.

В работе исследованы карведилол и бетаксолон, выделенные из лекарственной формы, чистота которых была подтверждена методами элементного анализа и термогравиметрическим анализом. По данным рН-метрического титрования в среде физиологического раствора (ионная сила 0,15 NaCl и t =37 C°) и с использованием методов математического моделирования (DALSFЕК) изучены кислотно - основные свойства карведилола и бетаксолонла.

Изучение процессов комплексообразования в растворе фотометрическим методом

Шевчук И.П. (магистрант, 2 курс)

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

Ионы меди с экологически безопасными комплексонами, такими как N,N – бис-(карбоксиметил)аминомалоновая кислота (БКАМК), N,N – бис-(карбоксиметил)аспарагиновая кислота (БКАК), N,N – бис-(карбоксиметил)глутаминовая кислота (БКГК), N – (карбоксиметил)аспарагиновая кислота (КМАК), иминодиянтарная кислота (ИДЯК) в растворе образуют комплексы, устойчивые в широком диапазоне pH и имеют интенсивно синюю окраску. Это позволяет использовать оптические методы изучения комплексообразования. При изучении состава комплексов спектрометрическим методом на спектрофотометре СФ-16 предварительно были получены спектры поглощения для растворов каждого комплексона. Максимумы светопоглощения растворов комплексов меди с комплексонами наблюдаются при следующих длинах волн

Комплексоны	БКАМК	БКАК	БКГК	ИДЯК	КМАК
Длина волны, нм	665	652	658	642	635

У растворов комплексонов в отсутствие металлов светопоглощение практически отсутствует. Светопоглощение раствора, содержащего свободные ионы меди, так же несоизмеримо мало, по сравнению со светопоглощением растворов комплексов меди. Методом изомолярных серий для комплексов меди с указанными выше комплексонами в области $\text{pH} \geq 6$ установлено образование комплексов состава $\text{Cu:L}=1:1$.

Закономерности релаксации градиента окисления полианилина

Якименко А.С., Астахов И.А., Глинкова А.И., Кузнецова А.Э.,

Катаев Е.Д. (студенты, 3 курс)

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

Известно, что полианилин в зависимости от степени окисления может находиться в трёх формах, которые существенно различаются по своим физико-химическим свойствам: лейкоэмеральдин (восстановленная форма) имеет бесцветную окраску, эмеральдин – зеленую окраску, пернигранилин (окисленная форма) – темно-фиолетовую, черную окраску.

Если плёнка полианилина, находящаяся на электропроводной подложке, будет иметь в разных областях различную степень окисления, то можно ожидать электрохимическое взаимодействие между этими областями. Целью настоящей работы было проследить взаимодействие полианилина с различной степенью окисления на одной подложке, в качестве которой использовали электропроводное стекло, покрытое SnO_2 , и золото.

Для изменения степени окисления определённого участка плёнки полианилина мы погружали этот участок в раствор электролита и подавали соответствующий потенциал. Затем подложку полностью опускали в раствор электролита, при этом наблюдали изменение окраски на поверхности всей подложки. Эти изменения фиксировались с помощью видеокамеры.

Этот эффект вероятно обусловлен тем, что участки полианилина с разной степенью окисления имеют различный потенциал. Возникновение разности потенциалов будет способствовать перемещению электронов от восстановленной части к окисленной, что и будет приводить к выравниванию степени окисления по всей поверхности. Было обнаружено, что электропроводность подложки существенно влияет на скорость этого процесса.

Найденный эффект может быть использован при восстановлении антикоррозионного полианилинового покрытия.

СЕКЦИЯ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

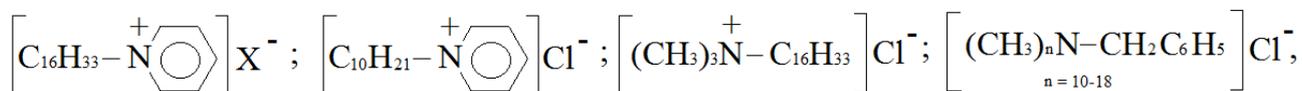
Исследование ингибирующей способности четвертичных солей аминов

Алекберова И.А. (магистрант 2 курс)

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

Наиболее простым, эффективным и во многих случаях экономически целесообразным методом борьбы с коррозией является применение ингибиторов кислотной коррозии. В настоящее время ингибиторы можно применять практически в любой отрасли промышленности, где используются кислые среды: нефте- и газодобывающей, металлургической, пищевой промышленности, а также в теплоэнергетике. Из используемых в настоящее время ингибиторов коррозии наибольший интерес представляют азотсодержащие поверхностно-активные вещества, в частности, четвертичные аммониевые соединения, а также производные имидазолинов, вследствие их высокой эффективности и технологичности.

Целью работы являлось изучение ингибирующей способности четвертичных солей аминов с различными анионами для защиты стали-3 в 10% растворе H_2SO_4 при комнатной температуре. В роли ингибиторов коррозии были испытаны: катамин АВ, децилпиридиний хлорид, цетилпиридиний йодид, цетилпиридиний бромид, триметилгексадециламмоний хлорид, п-толуолсульфат алкилпиридиния, 1-додецил-3-метилимидазолий бромид, и др.



где $X = Br^-, I^-$.

В контрольном опыте (без ингибитора) коррозия началась через 75 часов, в то время как в ингибированных растворах с использованием цетилпиридиний бромида, цетилпиридиний йодида, 1-додецил-3-метилимидазолий бромида и триметилгексадециламмоний хлорида образцы не подвергались коррозии более 1080 часов.

Синтез ионных жидкостей на основе солей пиридиния и пиколиния

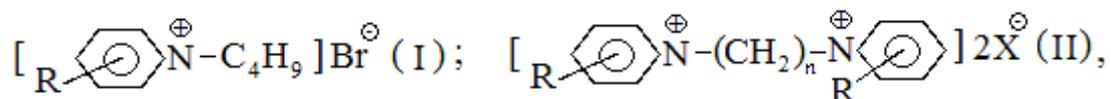
Андрианова Е.В. (магистрант, 2 курс)

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

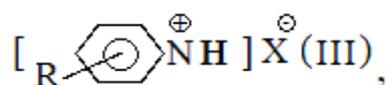
Важное направление «зеленой» химии – это использование ионных жидкостей (ИЖ) в качестве растворителей в органическом синтезе. ИЖ нелетучи, негорючи, а варьирование составляющих их катионов и анионов позволяет сконструировать растворитель, точно подходящий для предстоящего использования.

В настоящее время изучены некоторые аспекты применения в качестве альтернативных растворителей в жидкофазных химических реакциях ИЖ. Наиболее изученными и описанными в литературе на сегодняшний день являются ИЖ 1,3-диалкилимидазолия, причем в основном это мономерные соли.

В данной работе синтезированы моно- и бис-четвертичные, а также протонированные соли пиридиния, γ - и β - пиколиния, и исследованы их физико-химические свойства. Ионные жидкости получены реакцией нуклеофильного замещения ($S_N 2$) при взаимодействии аминов с моно- и дигалоидалканами. Получены соединения общей формулы I, II и III:

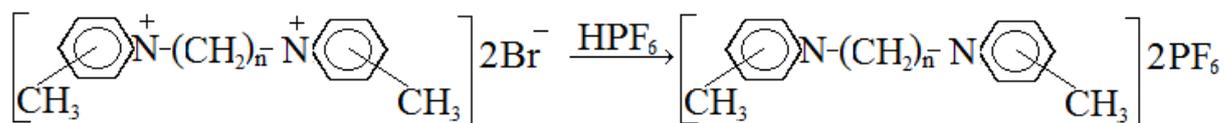


где R=H; 4-CH₃; 3-CH₃. X=Cl; Br. n=2, 3, 4.



где R=H; 4-CH₃; 3-CH₃. X=BF₄; PF₆; Cl.

Реакцией метатезиса получены соответствующие гексафторфосфаты, обладающие гидрофобными свойствами в отличие от исходных соединений:



Гексафторфосфаты не смешиваются с водой и представляют интерес как растворители в двухфазных системах.

Все синтезированные соединения представляют кристаллические вещества; очищены промыванием холодным сухим эфиром и перекристаллизованы из смеси ацетон : спирт (1:1). Строение подтверждено данными ИК-спектроскопии. Влияния длины спейсера в димерных солях не сказывается существенно на физико-химических константах соединений.

Синтез N-(2-алкокси-2-оксоэтил) пиридиний хлоридов и тетрафторборатов и их антимикробные свойства

Беляева А.А. (магистрант, 2 курс)

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

Четвертичные аммониевые соединения, содержащие в молекуле один или два высших радикала, уже много лет применяют в медицинской практике в качестве противомикробных средств. Несомненно, что на биологическую активность четвертичных солей аминов оказывает влияние, как природа катиона, так и аниона, поэтому замена традиционных галогенид-анионов в структуре соли на объемные типа $[\text{PF}_6]^-$, $[\text{BF}_4]^-$, $[\text{FeCl}_4]^-$ и другие анионы должна сказаться на изменении их биологической активности. Подобные соединения – четвертичные соли аммония, пиридиния, имидазолия, содержащие объемные гидрофобные или гидрофильные анионы и находящиеся в жидком состоянии в широком интервале температур, называемые ионными жидкостями (ИЖ), в последнее время привлекают внимание исследователей ввиду уникальности их свойств. Ионные жидкости, содержащие в качестве катиона пиридиниевый

фрагмент с длинноцепочечным алкильным заместителем, могут быть потенциальными противомикробными агентами.

В настоящей работе проведен синтез N-(2-алкокси-2-оксоэтил) пиридилий хлоридов и тетрафторборатов и изучена их антимикробная активность. Все синтезированные соединения охарактеризованы по данным ИК-спектроскопии и элементного анализа. Антибактериальную активность полученных соединений изучали методом диффузии в агар на среде Muller-Hinton по отношению к тест-культурам различных микроорганизмов, представленных грамположительными и грамотрицательными бактериями. Проведенное исследование показало, что замена аниона Cl⁻ на BF₄⁻ в составе солей четвертичного пиридиния приводит к увеличению бактериостатического действия соединений.

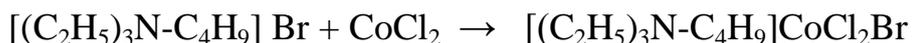
Синтез комплексной соли на основе бромиды триэтилбутиламмония и хлорида кобальта

Белякова Е.Е. (студент, 4 курс)

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

В последние годы возрос интерес к такому классу соединений, как ионные жидкости (ИЖ). Ионные жидкости являются уникальным объектом для химических исследований в органическом синтезе и других областях. ИЖ – это соли, полностью состоящие из ионов, жидкие при комнатной или близкой к ней температуре. Главные характеристики ИЖ – это высокая термическая стабильность, хорошая растворяющая способность, низкое давление паров, негорючесть. Ионные жидкости позиционируются как «зеленые растворители». Она соответствует всем требованиям зеленой химии: она не токсична, способна разлагаться

Целью данной работы было синтезировать комплексную соль на основе бромида триэтилбутиламмония и хлорида кобальта. Реакцией кватернизации получен бромид триэтилбутиламмония по известной методике. Строение соединения подтверждено данными ИК-спектроскопии и качественного анализа. На следующем этапе взаимодействием бромида триэтилбутиламмония и хлорида кобальта получена комплексная соль. На схеме представлено уравнение реакции получения данной ИЖ:



Реакция проводилась в абсолютном этиловом спирте при кипячении. После окончания реакции смесь охладили, и спирт удалили с использованием роторного испарителя. Продукт представляет собой жидкость темно-синего цвета при комнатной температуре. В условиях пониженной температуры – темно-синее кристаллическое гидрофильное вещество, хорошо растворяющееся в воде и полярных растворителях. В дальнейшем будут исследованы физико-химические свойства полученного соединения.

Роль органических соединений в химической металлизации диэлектриков

Васильева В.В. (студент, 3 курс)

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

В данной работе были рассмотрены органические соединения, используемые в химической металлизации диэлектриков. Химическая металлизация в растворе представляет собой процесс, когда металл осаждается на поверхности путем восстановления ионов металла в водных растворах с помощью растворенного восстановителя. Этот процесс включает в себя несколько стадий. Практически на каждой стадии используются органические соединения. Так, на стадии подготовки поверхности материалов используют поверхностно-активные вещества, как добавки к моющим средствам, а на

стадии металлизации в состав растворов металлизации вводят различные лиганды, стабилизаторы и пр.

В зависимости от процесса (меднение, никелирование) органические соединения могут различаться. Так, в растворах меднения в качестве донора лигандов используют тартраты (тартрат калия –натрия), ЭДТА. Роль лигандов – связывать ионы меди в комплексы и таким образом удерживать их в щелочном растворе.

Для химического никелирования в качестве лигандов используют кислоты (или их соли): молочную, аминуюксусную, лимонную, гликолевую. Кроме органических соединений-доноров лигандов в растворах химической металлизации используют также различные стабилизаторы, роль которых поддерживать стабильность растворов при изменении параметров загрузки компонентов. Лучшими стабилизаторами считаются соединения, содержащие одновременно и азот и серу, особенно в цикле.

Список литературы

1. Шалкаускас М., Вашкялис А. Химическая металлизация –Л.: Химия, 1985. – 144с.

Изучение влияния природы органического катиона на видимые спектры тетрахлорпалладатов

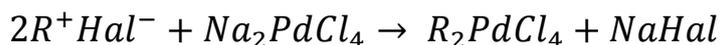
Викторов И.С. (студент, 4 курс)

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

Органические комплексные соли палладия, имеющие в структуре катиона длинноцепочечные радикалы, представляют собой одновременно ионные жидкости и катионные поверхностно-активные вещества со структурой комплексного аниона. Согласно литературным данным такие соединения могут быть использованы в качестве магнитных жидкостей, магнитнореологических

систем, а также как активаторы поверхности в химической металлизации диэлектрических материалов.

В настоящей работе комплексные соли аммония и пиридиния были получены в водно-спиртовом растворе реакцией метатезиса между хлоридами или бромидами солей с органическим катионом и тетрахлорпалладатом натрия при мольном соотношении соответственно 2:1. Реакция протекает количественно при комнатной температуре по схеме:



Выпавший осадок отфильтровывают, промывают абсолютным эфиром и перекристаллизовывают из смешенного растворителя спирт-ацетон микровакуумной перекристаллизацией. Состав и строение соединений подтверждали данными ИК- и УФ-спектроскопии.

Для полученных тетрахлорпалладатов: бутилпиридиния, децилпиридиния, цетилпиридиния, триэтилбензиламмония, диметилбутил- β -гидроксиэтиламмония методом фотоколориметрии найдены зависимости оптической плотности окрашенных растворов от концентрации при λ_{max} . Проведено сравнение λ_{max} в зависимости от катиона комплексов тетрахлорпалладатов. Изучено влияние природы азотсодержащих органических катионов на видимые и УФ-спектры комплексов.

Моно - и диацилглицеролы молочной кислоты

Елифанова Н. А. (студент, 4 курс)

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

Сложные эфиры молочной кислоты и моно-, диглицериды жирных кислот являются известной группой пищевых эмульгаторов, которые применяются без ограничений и относятся к группе безопасных добавок т.к. их применение совершенно безвредно. Данные химические вещества при

растворении или диспергировании в жидкость способны образовывать и стабилизировать эмульсии, что достигается благодаря их способности концентрироваться на поверхности раздела фаз и снижать межфазовое поверхностное натяжение. Алифатические эфиры этой подгруппы являются липофильными неионогенными поверхностно-активными веществами (НПАВ).

Целью данной работы было исследовать возможности получения в лабораторных условиях эфира молочной кислоты и моноглицерида лауриновой кислоты, а также изучение их поверхностно-активных свойств на границе раздела фаз.

Гидрофильно - липофильны баланс (ГБЛ) данных поверхностно – активных веществ высокий, что позволяет ярко проявлять способность молекул НПАВ к образованию классических мицелл и стабилизации прямых эмульсий (масло/вода) и наоборот, чем ниже гидрофильность и, следовательно, меньше значение ГБЛ, тем выше способность к ассоциации в виде обращенных мицелл и стабилизации обратных эмульсий (вода/масло). В зависимости от особенностей состава и свойств пищевой системы, в которую преднамеренно водится эмульгатор, его поверхностная активность может проявляться в различных технологических изменениях. Модификация моно- и диацилглицеринов пищевыми кислотами (уксусная, молочная, лимонная, винная, янтарная и др.) позволяет направленно изменять ГБЛ молекул и, следовательно, их поверхностную активность на границах раздела фаз.

Синтез ионных жидкостей с органическим анионом

Иванченко М. И. (студент, 4 курс)

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

В связи с неизменным стремлением человека снизить энергетические затраты производства, а так же - с необходимостью оберегать окружающую среду, ионные жидкости (ИЖ) вызывают все больший интерес среди

исследователей, представляя собой класс соединений, обладающих рядом важных свойств, таких как: не горючесть, нелетучесть, не токсичность, высокая полярность и ряд других. Такое разнообразие свойств определяется строением ИЖ и возможностью варьировать строением и природой катиона и аниона. Большая часть, исследованных на данный момент ионных жидкостей содержит объемный органический катион четвертичных солей аммония, пиридиния, имидазолия и галоидный анион. Природа аниона влияет на свойства ИЖ, хлориды ухудшают их свойства в электрохимических процессах и в каталитических реакциях. Поэтому на данный момент актуален вопрос получения ИЖ с органическим анионом.

В представленной работе реакцией кватернизации были получены четвертичные соли аммония с различной длиной углеводородного радикала и галоидным анионом, которые были базовыми соединениями для получения ионных жидкостей с органическим анионом, реакцией метатезиса с солями уксусной, хлоруксусной и трихлоруксусной кислоты. Строение синтезированных соединений подтверждено данными ИК-спектроскопии. Все полученные соединения представляют собой кристаллические вещества белого цвета, изучены их физико-химические свойства.

Влияние поверхностно-активных веществ на процесс стабилизации магнитной жидкости на водной основе.

Истомин С.А. (студент, 4 курс)

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

Магнитные жидкости представляют собой коллоидные системы, состоящие из ферромагнитных или ферримагнитных частиц нанометровых размеров, находящихся во взвешенном состоянии в несущей жидкости, в качестве которой обычно выступает органический растворитель или вода.

Магнитные жидкости на водной основе являются неустойчивой системой, по сравнению с другими основами. Поэтому существует проблема стабилизации магнитной жидкости на водной основе.

В данной работе представлены результаты по получению и стабилизации магнитной жидкости в различных растворах поверхностно-активных веществ (ПАВ). Магнетит, полученный по методике Элмора, стабилизировали в 0,5%-ных водных растворах следующих ПАВ:

1. Олеат натрия $C_{17}H_{33}ONa$
2. Триметилцетиламмоний хлорид $[C_{16}H_{33}-N(CH_3)_3]Cl$
3. Оксифос Б $(C_8H_{17}-C_{10}H_{21})(OC_2H_4)_6OK$

Магнитная жидкость, полученная с использованием этих стабилизаторов, отличалась устойчивостью и сохраняла стабильность в течение 1 месяца.

Электронно-микроскопические исследования показали, что размер частиц составляет около 200 нм.

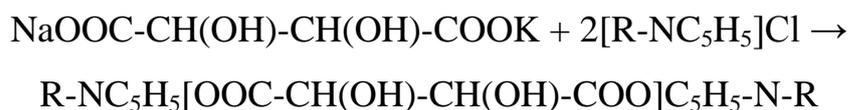
Синтез двойных органических солей винной кислоты

Климова Ю. Д. (студент, 4 курс)

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

Изучение свойств производных винной кислоты представляет большой теоретический и практический интерес. Калиево-натриевая соль винной кислоты (сегнетова соль) находит свое широкое применение в радиотехнике и как донор лигандов в химической металлизации.

В данной работе сегнетова соль использовалась для получения бис-четвертичных солей аммония и пиридина. Соли были получены реакцией метатезиса в водном растворе по следующей схеме:



Реакция протекала в течение 30 минут, затем воду упаривали на роторном испарителе, а остаток экстрагировали ацетоном. Соли NaCl и KCl отфильтровывали, ацетон выпаривали.

Полученные соединения представляют собой белые кристаллические вещества. Относятся к катионным ПАВ, что подтверждено перманганатной пробой. Строение соединений подтверждено данными ИК-спектров. Исследовали физико-химические свойства соединений и их поверхностную активность.

Создание устойчивых загущенных суспензий на основе ферритов кобальта и никеля

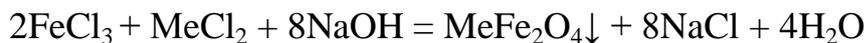
Комарова К. А. (студент, 4 курс)

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

Магнитно-реологические суспензии представляют собой дисперсии магнитных частиц с диаметром больше 1000 нм в различных жидкостях-носителях. Суспензии ферритов обладают хорошими магнитными свойствами и имеют низкую электропроводность. Ферриты используют в качестве магнитных материалов в радиотехнике, электронике, автоматике и вычислительной технике. Интерес к ферритам связан так же с тем, что при отрицательных температурах они обладают более высокими магнитными характеристиками по сравнению с магнетитом. Присутствие ионов переходных металлов в составе частиц дисперсной фазы повышает устойчивость этих частиц к коррозии.

В настоящей работе ферриты сложных составов получены методом химической конденсации высокодисперсного магнетита, предложенным В. С. Элмором. При получении ферритов ионы двухвалентного железа Fe^{2+}

полностью замещали ионами переходных металлов кобальта и никеля, с соблюдением соотношения $\text{Fe}^{3+} / \text{Me}^{2+} = 2 / 1$. Реакции протекали по схеме:



Образовавшиеся магнитные частицы отфильтровывали, многократно промывали водой и добавляли олеат натрия в концентрации $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л для стабилизации водной суспензий. Для создания системы загущенного состава использовали ПЭГ-115 в концентрации 30%, хорошо повышающий вязкость суспензии и способствующий ее длительному хранению. В системе: «ферриты кобальта и никеля – глицерин» в качестве стабилизатора использован молекулярный комплекс ПАВ, состоящий из олеата натрия и ундецилфосфата. В результате были получены устойчивые МРС на основе сложных ферритов.

История спички

Кузнецов Д. Р. (студент, 3 курс)

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

Огонь, принесший титану Прометею жестокое наказание, а человечеству обеспечивший жизнь и процветание, добывать теперь гораздо проще. Однако эта простота далась очень нелегко.

Впервые человек сознательно добыл огонь трением двух кусков дерева. Примерно 6-7 тысячелетий назад люди научились высекать искры для разжигания пламени. Высекание искр при ударе кремня о кусок пирита FeS_2 для воспламенения обуглившихся кусков дерева или растительных волокон – очень трудоемкий и несовершенный способ получения огня.

В конце XVIII века французский химик Клод Луи Бертолле получил новый сильный окислитель – хлорат калия KClO_3 .

В 1821 г. немецкий химик Деберейнер изобрел «водородное огниво» или «огниво Деберейнера».

Первые фосфорные спички были созданы в 1831 году девятнадцатилетним французом Шарлем Сория.

В 1847 году было установлено, что белый фосфор при нагревании в закрытом сосуде без доступа воздуха превращается в красный фосфор. Он не так химически активен, как белый фосфор, и гораздо менее ядовит.

Осина – лучшее дерево для спичек. Ее древесина равномерно, без копти горит, практически не выделяя при этом смолы.

За период более чем 150 лет было использовано большое количество рецептов зажигательных масс для изготовления головок спичек. Все они являются сложными многокомпонентными смесями.

Спичечная головка воспламеняется при температуре 180-200°C, а при горении спички температура может достигать 1500°C.

Существует несколько разновидностей современных спичек: обычные, влагоупорные, газовые, охотничьи, штормовые спички и др.

Получение и свойства комплексных солей на основе катионных поверхностно-активных веществ и редкоземельных металлов

Кузьмина И.В. (магистрант, 2 курс)

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

В данной работе осуществлен синтез комплексных соединений на основе хлоридов четвертичных солей аммония $[(C_2H_5)_3NR]Cl$ и алкилпиридиния $[C_5H_5NR]Cl$ и редкоземельных металлов: лантана $LaCl_3$, неодима $NdCl_3$, гольмия $HoCl_3$ и гадолиния $GdCl_3$.

Четвертичные соли аммония и алкилпиридиния, с различной длиной алкильного радикала, были получены кватернизацией третичного амина и пиридина алкилхлоридами. Строение полученных катионных поверхностно-активных веществ подтвердили качественными реакциями.

При взаимодействии дециловой кислоты и оксидов редкоземельных металлов были получены их децилаты. Далее взаимодействием децилатов металлов с хлоридом олова (IV) получили хлориды неодима NdCl_3 , гольмия HoCl_3 , лантана LaCl_3 и гадолиния GdCl_3 . Синтезированные соли представляли собой белые гигроскопичные кристаллы.

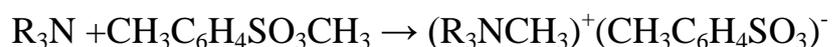
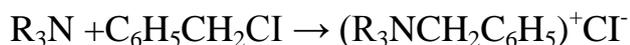
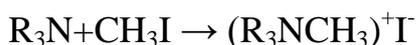
Реакцией взаимодействия соли децил-, додецил- и гексадецилпиридиния с хлоридами неодима, лантана и гольмия в ацетоне получены тетрахлорнеодимат, тетрахлолантанат и тетрахлоргольмат децил-, додецил- и гексадецилпиридиния. Взаимодействием соли аллил- и бензилтриэтиламмония и хлоридов лантана и гадолиния в ацетоне получили тетрахлорлантанат и тетрахлоргадолинат аллил- и бензилтриэтиламмония. Полученные комплексные соли представляли собой белые или желтоватые кристаллы. Определены температуры плавления синтезированных солей, их растворимость в воде и органических растворителях, вязкость их водных растворов при различных концентрациях, а также были рассчитаны значения размеров молекул данных солей. Строение полученных соединений подтверждено данными ИК-спектроскопии.

Синтез производных N-алкилморфолиния

Орликова Ю.А. (магистрант, 1 курс)

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

Третичные амины сильно различаются между собой по своей природе, что для них не удалось найти какой-либо общий тип производных. Наиболее пригодными производными этих веществ являются четвертичные аммониевые соли.



В данном сообщении представлены результаты по получению аминов с функциональными группами в α -положение (1,1'-диморфолиноамины).

Соединение получали по видоизмененной нами методике предложенной Вейганд-Хильгетаг, конденсацией морфолина и бензальдегида. Видоизменение касается того, что в реакцию было добавлено 0,2 моль бензальдегида и 0,4 моль морфолина (вместо указанных литературных данных – 0,2 моль бензальдегида и 0,2 моль морфолина). Конденсация протекала гладко и с количественным выходом. На основе 1,1'-диморфолиноамина были получены бис-четвертичные соли взаимодействием с иодистым метилом; структура соединения подтверждена данными ИК-спектров, тонкослойной хроматографией, температурой плавления и растворимостью. В случае использования других алкилирующих агентов (нонил йодистый, цетил йодистый) реакция протекала достаточно трудно и количественно выделить продукты реакции было невозможно.

Четвертичные соли аминалей с функциональными группировками в α -положении нами получены впервые и показана принципиальная возможность синтеза таких соединений несмотря на стерические препятствия 1,1'-диморфолиноамина.

Влияние солей триэаноламина на процесс химического никелирования

Петрова А. В. (магистрант, 2 курс)

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

Распространение химической металлизации объясняется рядом преимуществ этого метода: простота оборудования и доступность материалов; возможность получения любой толщины покрытия (от 0,02 мкр до нескольких десятков мкм), кроме того она является наиболее доступным и удобным способом получения металлических покрытий путем восстановления ионов металлов в водных растворах.

Для ускорения процесса химического никелирования и улучшения качества поверхностно-активные вещества (ПАВ). Введение ПАВ преследует ряд целей: улучшения смачиваемости, стабилизации растворов металлизации, улучшение сплошного покрытия, адгезия поверхности, повышение проводимости. Нанесение металлического покрытия проводилось в две стадии: подготовка поверхности и собственно химического никелирования. Предварительную активацию поверхности проводили раствором тетрахлорпалладата натрия (Na_2PdCl_4). Был исследован раствор никелирования следующего состава: $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; $\text{NH}_2\text{NH}_2 \cdot 2\text{HCl}$; $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Синтезированные ПАВ на основе триэтаноламина и пальмитиновой, лауриновой и *n*-аминобензойной кислот были использованы на стадии химического никелирования стеклянного волокна.

Проведенные исследования показали, что применения ПАВ в процессе никелирования повышают смачивающую способность раствора металлизации, увеличивают их стабильность, повышают сплошность покрытия и блеска. Хорошие результаты получены с добавлением солей на основе лауриновой кислоты. Вероятно, играет большую роль длина углеродного радикала.

Список литературы

1. Шалкаускас М., Вашкялис А. Химическая металлизация пластмасс. Л., 1985.

Синтез и термическая стабильность гексафторфосфатов и тетрафторборатов тетраалкиламмония

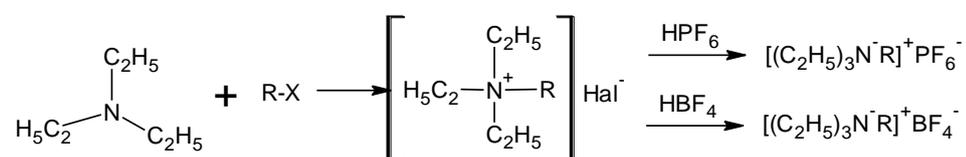
Постнова О.И. (магистрант, 1 курс)

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

Гексафторфосфаты четвертичного аммония, диалкилимидазолия и *N*-алкилпиридиния принадлежат к классу гидрофобных низкотемпературных ионных жидкостей (ИЖ). Гидрофобность, устойчивость и химическая инертность гексафторфосфатов и тетрафторборатов является значительным

преимуществом при их применении в качестве ионных жидкостей. Учитывая, что в некоторых процессах органической химии, нужно использовать ИЖ при повышенных температурах важным становится вопрос относительно их стабильности. Поэтому целью данной работы было исследование термической стабильности гексафторфосфатов и тетрафторборатов тетраалкиламмония.

Гексафторфосфаты и тетрафторбораты тетраалкиламмония были получены из галогенидов тетраалкиламмония, путем метатезиса галогенид-аниона на PF_6^- и BF_4^- соответственно. Исходные галогениды были получены в результате реакций кватернизации триэтиламина различными алкилгалогенидами (схема):



где, $\text{R}=\text{CH}_3, \text{C}_4\text{H}_9, \text{C}_6\text{H}_{13}, \text{C}_8\text{H}_{17}, \text{C}_{10}\text{H}_{21}, \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ Hal= Br^-, I^-

Термическую стабильность гексафторфосфатов и тетрафторборатов изучали методом термогравиметрии. Для сравнения была изучена термическая стабильность исходных галогенидов тетраалкиламмония. Показано, что замена галоид-иона на анионы PF_6^- и BF_4^- приводит к повышению температуры плавления солей (что не позволяет отнести исследованные соединения к низкотемпературным ионным жидкостям) и температуры разложения. Галогениды тетраалкиламмония устойчивы до $160\text{-}200^\circ\text{C}$, а тетрафторбораты и гексафторфосфаты устойчивы до $320\text{-}360^\circ\text{C}$

Коллоидный синтез наночастиц ZnS в среде ионной жидкости - тетрафторбората N-децилпиридиния

Пресняков И. А. (студент, I курс магистратуры)

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

Квантовые точки могут быть использованы в производстве различных люминесцентных материалов, а также в качестве основы для производства

сверхминиатюрных светодиодов, источников белого света, одноэлектронных транзисторов и др.

В настоящей работе синтезированы наночастицы полупроводников (сульфида цинка и сульфида кадмия) методом коллоидного синтеза. Прекурсоры для синтеза наночастиц (растворы солей цинка и кадмия, а также сульфид натрия) вводились одновременно при постоянном перемешивании в систему содержащую ионную жидкость - тетрафторборат N-децилпиридиния в смеси с органическими растворителями. Наличие наночастиц полупроводников в золях было установлено методами УФ-спектроскопии и динамического светорассеяния. Размеры синтезированных наночастиц сульфида цинка лежат в области 2-15 нм. Изучено влияние концентрации прекурсоров на устойчивость золь и размеры наночастиц ZnS, показано, что при концентрации прекурсоров 0,1 М наблюдается наибольшая полидисперсность золь, при увеличении концентрации прекурсоров до 0,5 М полидисперсность уменьшается и наблюдается образование более мелких частиц ZnS (2-4 нм). Ионная жидкость в данном случае одновременно выступает в роли растворителя для получения наночастиц и в роли стабилизатора. Стабилизирующее действие ИЖ вызвано наличием доменной структуры, которая в свою очередь обусловлена различного рода взаимодействиями.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки Российской Федерации в рамках выполнения государственных работ в сфере научной деятельности.

Получение стеароцитрилглицерида

Прохорова А.О. (магистрант, 1 курс)

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

Ацилглицериды принадлежат к неионогенным жирорастворимым поверхностно-активным веществам, имеющим высокий коэффициент

биоразложения в природе. Активно применяются в пищевой и косметической промышленности в качестве эмульгаторов, диспергаторов, солюбилизаторов, стабилизаторов пены, смачивателей [1]. Основным достоинством неионогенных поверхностно-активных веществ (НПАВ) является благоприятное действие на кожу и малое пенообразование в водных растворах. По химической природе это сложные эфиры трехатомного спирта глицерина, структурными компонентами которых являются остатки кислот различного строения. Исследование посвящено синтезу неионогенного ПАВ – стеароцитрилглицерида и исследованию его некоторых свойств.

Методом азеотропной этерификации получен стеароцитрилглицерид взаимодействием глицерина с лимонной и стеариновой кислотами. Ход синтеза контролировали с помощью определения кислотного и эфирного чисел. Полученное соединение очищали перекристаллизацией из диэтилового эфира. Строение подтверждали качественной реакцией на присутствие глицерина и определением кислотного числа. Полученные исследования дали отрицательный результат, что подтверждает исчерпывающее взаимодействие глицерина и кислот. Вискозиметрическим методом определена молекулярная масса стеароцитрилглицерида, которая соответствует теоретически рассчитанной массе. Определена температура плавления синтезированного вещества и исследована его растворимость. Полученное соединение представляет собой белое мелкокристаллическое вещество, не растворяющееся в полярных органических растворителях и хорошо растворяющееся в неполярных.

Список литературы

1. ПАВ: синтез, свойства, анализ, применение/ Кр.Ланге; под науч. ред. Л.П.Зайченко. –СПб.: Прфессия, 2005. – 240 с.

Роль поверхностно - активных веществ при экстрагировании биологически - активных веществ из травы зверобоя

Рогова Е.И. (студент, 4 курс)

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

Биологически активные вещества (БАВ) и лекарственные средства растительного происхождения продолжают занимать значительное место в фармации, несмотря на широкое развитие производства синтетических лекарственных средств. К числу популярных лекарственных растений относится трава зверобоя, широко распространенная по всей территории России. Трава зверобоя используется в качестве антибактериального, противовоспалительного и ранозаживляющего средства.

Основной стадией получения препаратов природных соединений является экстрагирование из сырья. По степени гидрофильности вещества, экстрагируемые из растений, разделяют на растворимые в полярных растворителях – гидрофильные и растворимые в неполярных растворителях – гидрофобные. Для снижения поверхностного натяжения при экстрагировании и увеличения количества БАВ используют добавки поверхностно – активных веществ (ПАВ), разрешенных ГФ и ГОСТ: проксанола, твины, сорбитан С20, полиэтиленгликоли, моностеараты и др.

Проведен литературный поиск по влиянию ПАВ на процесс экстрагирования БАВ в зависимости от размеров частиц сырья, температуры, рН среды, а также от соотношения биологически – активных веществ в различных частях растения: цветках, листьях, стеблях.

Список литературы

1. Пономарев В. Д. Экстрагирование лекарственного сырья. М.: Медицина, 1976. С. 4

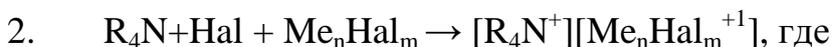
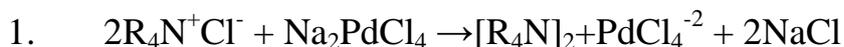
2. Чуешов В. И. Промышленная технология лекарств. Т.2. М.: Харьков НФАУ, 2002. С. 547
3. Шрайнер И. А. Идентификация органических соединений. 1983. С. 124

Комплексы переходных металлов с органическим катионом

Русакова Е.И. (студент, 4 курс)

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

Переходные металлы с незаполненными d-электронными уровнями не образуют прочных алкильных и арильных производных. Главными типами металлоорганических соединений являются металлоцены, карбонилы металлов, π-комплексы и др. Наряду с классическими металлоорганическими комплексами переходные металлы образуют комплексные соединения с органическим катионом и в настоящее время привлекают внимание как новые ионные жидкости, благодаря их многостороннему применению в электрохимии, катализе и органическом синтезе. Получают металлсодержащие ионные жидкости с галогенметаллатными анионами реакцией метатезиса (I), либо прямым взаимодействием четвертичных солей аммония, пиридиния, имидазолия или фосфония с галоидными солями переходящих металлов (II).



Me: Fe, Co, Ni, Mn, Pd

R: алкил, арил, имидазолил и др.

Hal: Cl, Br, I

Известно промышленное производство тригексиг(тетрадецил)фосфоний тетрахлорпалладата, $[(C_6H_{13})_3P(C_{14}H_{29})]_2[PdCl_4]$, которое устойчиво выше 400°C, имеет низкую температуру плавления 50-48°C и большую вязкость по сравнению с галоидным аналогом.

Список литературы

1. J. Bradic, A. Downard // Green chem 2003. P. 143-152

Синтез бис-четвертичных солей дипиперидиноэтана

Рыбаков Е.В. (магистрант, 1 курс)

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

Пиперидин является наиболее типичным представителем шестичленных насыщенных гетероциклов; его производные, например N-пропилпиперидин – природный алкалоид болиголова кониин, другие производные пиперидина и в особенности его соли, обладают бактерицидным и бактериостатическим действием.

Производные пиперидина используются в фармакологии нейролептиков и анальгетиков. Производные N-бензиламинопиперидина и их аналоги являются потенциальными антидепрессантами двойного действия по отношению к переносчикам серотонина и норэпинефрина. Необходимо отметить, что четвертичные соли пиперидина не отличаются ядовитостью, как его N-алкильные производные, и могут представлять бактерицидные препараты широкого спектра действия. Производные пиперидинов, содержащие в составе молекулы гидроксильные группы, используются в фармакологии нейролептиков и анальгетиков.

Проведен направленный синтез 1,2-бис(пиперидино)этана взаимодействием пиперидина с дихлорэтаном. Соединение охарактеризовано данными ИК-спектроскопии, тонкослойной хроматографии и показателя преломления. Синтезированы димерные производные 1,2-бис(пиперидино)этана взаимодействием с различными алкил галогенидами (C_4H_9Br ; $CH_2=CH-CH_2Cl$; $C_{12}H_{25}Br$; $C_{16}H_{33}I$). Установлено, что длинноцепочечные соли принадлежат к классу гемини-ПАВ, что подтверждено

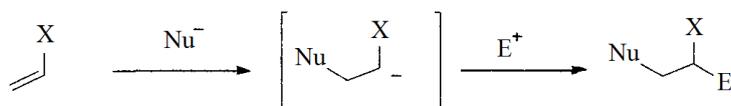
соответствующими тестами и данными по поверхностному натяжению: σ Рір 12-2-12 2Br^- 37 мН/м; Рір 16-2-16 Γ 28 мН/м. Исследована термическая стабильность гемини-ПАВ показано, что из исследованных соединений наиболее термостоек 1,2-бис(N-цетилпиперидиний)этан.

Сопряженное присоединение к α,β - непредельным соединениям

Севастьянова А.В. (студент, 4 курс)

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

Нуклеофильное присоединение по кратной углерод-углеродной связи, сопряженной с электроноакцепторной группой (X), называется реакцией Михаэля, ее общее уравнение можно представить схемой:



Реакции такого типа послужили основой для разработки множества синтетических методов самого различного назначения и областей применения.

Непредельные субстраты, содержащие электроноакцепторные группы, получили общее название акцепторы Михаэля. Наличие таких групп обуславливает электрофильный характер исходной двойной связи и создает предпосылки к эффективной стабилизации отрицательного заряда в карбанионном интермедиате, образующимся на стадии присоединения нуклеофильной частицы. Природа нуклеофильного реагента, используемого в этой реакции может варьироваться в очень широких пределах – от воды как источника гидроксид-аниона до карбанионов.

Электроно-акцепторные группы	Акцепторы Михаэля	Нуклеофильные реагенты
-CHO	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CHO}$	Гетероатомные нуклеофилы:

-COR	H ₂ C=CH-COR	Hal, OH, OR', OC(O)R', SR', NR' ₂ , CN и
-CO ₂ R	H ₂ C=CH-CO ₂ R	т.д.
-CN	H ₂ C=CH-CN	Углеродные нуклеофилы:
-NO ₂	H ₂ C=CH-NO ₂	H ₂ C=CH-M, M = Alk, Ar
-SO _n C ₆ H ₅ (n=1 или 2)	H ₂ C=CH-SO _n C ₆ H ₅	Еноляты и их эквиваленты

Таким образом, 1,4-присоединение нуклеофилов к активированной двойной углерод-углеродной связи представляет собой очень эффективный способ удлинения углеродной цепи на три и более атома углерода.

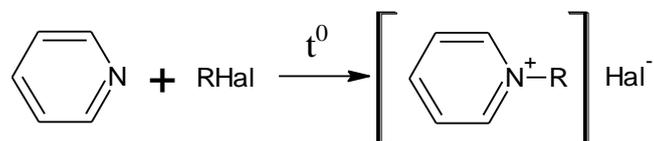
Синтез и изучение физико-химических свойств ионных жидкостей – тетрафторборатов N-алкилпиридиния

Смирнов Е.И. (студент, 4 курс)

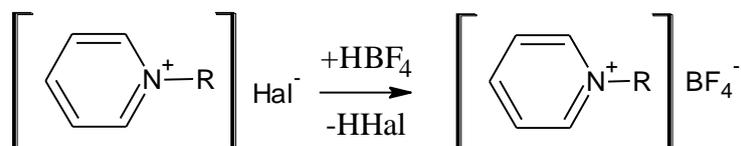
Научный руководитель: к.х.н., доцент Журавлёв О.Е.

Ионные жидкости - это соли, температура плавления которых лежит ниже некоторой условной величины; как правило, этот рубеж принимают равным 100 °С. Известно, что физико-химические свойства ионных жидкостей зависят от природы, как катиона, так и аниона, и при варьировании их структуры возможно изменение физико-химических свойств соединений.

Четвертичные соли N-алкилпиридиния получают реакцией кватернизации пиридина различными алкилгалогенидами (схема):



Тетрафторбораты N-алкилпиридиния получают реакцией обмена анионов N-алкилпиридиния и тетрафторборной кислоты (схема):



Данная работа направлена на изучение физико-химических свойств ионных жидкостей с тетрафторборат-анионом (BF_4^-) и катионами четвертичного N-алкилпиридиния, различающихся строением алкильных радикалов.

Окислительная деструкция растительного масла при длительном нагревании

Соколов М.Н. (магистрант, 1 курс)

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

К жирам относят природные органические соединения, не растворимые в воде, но растворимые в органических растворителях, и способные утилизироваться живыми организмами. Большинство жиров принадлежит к сложным эфирам многоатомных спиртов с высшими жирными кислотами. Например, растительное масло, высококалорийный продукт, имеющий большое физиологическое значение. Масло употребляется как в пищевом, так и в промышленном производстве. В состав масел входят ацилы высших предельных и непредельных карбоновых кислот, которые подвергаются окислительной деструкции при нагревании. В связи с чем, исследование динамики окисления углеводородных цепей в процессе длительного нагревания, приводящих к образованию первичных и вторичных продуктов окисления, представляет значительный интерес и является целью представленной работы.

Процессы окисления контролировались с помощью определения кислотного, эфирного и йодного чисел. Анализ полученных данных показал, что разрушению подвергаются как сложноэфирные группы, причем доля свободных жирных кислот возрастает (значения кислотного числа возрастают, а эфирного – падают), так и фрагменты кислотных остатков, содержащих

непредельные связи (значения йодного числа падают). Длительное нагревание приводит к нарастанию концентрации перекисных соединений с дальнейшим образованием альдегидов и оксикислот, концентрации которых постоянно растут. Окислительная деструкция приводит к значительному понижению качества масла, что в конечном итоге отрицательно сказывается на его физиологических свойствах. Процессы окисления и деструкции приводят к старению масла и невозможности применения его в пищу.

Синтез и свойства бис-четвертичных солей аминов, обладающих поверхностно-активными свойствами

Тимофеева Е.Н. (студент, 4 курс)

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

Синтез бис-четвертичных аммониевых солей осуществляется двумя общими методами: взаимодействием бис-третичных аминов с галоидными алкилами и взаимодействием α,ω -дигалоидных соединений с третичными аминами. Дибром соединения обладают наибольшей реакционной способностью и обычно используются для синтеза в лабораторных условиях, дихлорпроизводные предпочтительнее в условиях крупномасштабного синтеза.

Структурная специфика бис-четвертичных аммониевых солей заключается в том, что они составлены из двух амфифильных фрагментов, связанных на уровне головных групп мостиковой группой различной протяженности и строения, спейсером. Эта особенность строения определила и их физико-химическую специфику. Они обладают высокой поверхностной и межфазной активностью, солубилизирующей способностью и формируют в водных и органических средах мицеллы различной конфигурации при крайне низких концентрациях. Кроме того, эти соединения характеризуются низкой

температурой Крафта. Водные микрогетерогенные системы, содержащие весьма малые концентрации поверхностно-активных веществ, являются благоприятными реакционными средами для проведения процессов гидролитического расщепления эфиров карбоновых и фосфорных кислот, а также реакций нуклеофильного замещения в ароматическом ядре. Все это означает, что для создания эффективных моющих, эмульгирующих, солюбилизующих и реакционных составов потребуются дозы в 10–100 раз меньшие, чем при использовании мономерных детергентов; все это предопределяет возможности их широкого использования.

Реакция Михаэля как важнейшая методологическая реакция в органическом синтезе

Титова Т. Н. (студент, 4 курс)

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

Реакция Михаэля послужила основой для разработки множества процессов различного назначения и областей применения. Идеи Михаэля были развиты многими химиками-органиками: реакция Михаэля является первой стадией циклизации по Робинсу, которую применяют для промышленного синтеза эстрона—процесс Русселя-Улафа; Леонард использовал конденсацию Михаэля для получения пирролизидинов; Ван Хижфт и Литтл использовали реакцию Михаэля для получения противоопухолевого препарата кориолина; реакцию Михаэля также используют в синтезе стероидов – один из путей получения стероидов ряда эстрона дает вариант реакции Михаэля, разработанный Торговым; Комфорт использовал реакцию Михаэля в обратном направлении (в условиях пиролиза) в ходе дегидратации холестерина; по Михаэлю и Клайзену можно осуществить присоединение соединений с

активным атомом водорода к α,β -ненасыщенным альдегидам, кетонам, эфирам, нитрилам, сульфонам и нитросоединениям; метод присоединения по Михаэлю нашел удачное применение в реакции Шторка; в конденсацию Михаэля могут вступать и четвертичные соли, например, для синтеза триптофана, что использовал Манних; присоединение первичных нитроалканов по Михаэлю – реакция Нефа – является стандартным методом создания 1,4 – дикарбонильного фрагмента. В настоящее время реакция использована при получении сверхразветвленных полимеров; были выведены акцепторы и нуклеофилы Михаэля, использующиеся в различных реакциях; поставлена задача проведения энантиоселективного сопряженного присоединения. Продолжается разработка модификаций реакции Михаэля, что может иметь перспективы применения в различных областях химии.

СЕКЦИЯ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Процессы самоорганизации в производных L-цистеина

Адамян А.Н., Аверкин Д.В.(студенты, 2 курс)

Научные руководители: д.х.н., профессор Пахомов П.М.,

к.х.н. Хижняк С.Д.

Гель-системы на основе низкомолекулярных низкоконцентрированных соединений (аминокислот, нуклеотидов) – явление редкое и поиск таких систем представляет научный и практический интерес. Гидрогели на основе простейших аминокислот и солей серебра могут найти широкое применение в различных областях медицины. В работе изучаются процессы самоорганизации в низкоконцентрированных водных растворах (3 мМ) в системах на основе аминокислот L-цистеина и L-серина и ацетата серебра с помощью различных физико-химических методов: ультрафиолетой (УФ) спектроскопии и динамического светорассеяния (ДСР).

В результате смешивания растворов L-Cys и CH_3COOAg установлено, что только при соотношении исходных компонентов 1:1,25 и 1:1,33 образуются слегка опалесцирующие растворы, при стоянии переходящие в гелеобразное состояние. Во всех остальных образцах наблюдается выпадение осадка. В результате смешивания растворов L-Ser и CH_3COOAg в тех же пропорциях во всех системах образуются прозрачные бесцветные растворы, со временем переходящие в гелеобразное состояние. Согласно данным УФ спектроскопии в электронных спектрах водных систем L-Ser - CH_3COOAg наблюдаются две полосы поглощения с максимумами ~ 209 и 225 нм, величина поглощения которых увеличивается с ростом содержания ионов серебра. Электронные спектры систем L-Cys – CH_3COOAg имеют полосы поглощения с максимумами ~ 316 и 396 нм. Распределения агрегатов по размерам, полученные методом ДСР, указывают на существенные различия не только в системах на основе

серина и цистеина, но и на разницу в размерах образующихся кластеров в пределах одной системы при разном соотношении компонентов.

Исследования по изучению гидрогелей будут продолжены.

Исследование изменения электропроводности в водном цистеин-серебряном растворе и гидрогеле на его основе

Андрианова Я.В. (аспирант)

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

Примерно десять лет назад была открыта уникальная гелеобразующая система на основе L-цистеина и нитрата серебра [1]. Самоорганизация в этой системе происходит при мин. концентрациях исходных компонентов. Все компоненты готовятся на водной основе, поэтому можно сказать, что система является заряженной, т.к. происходит диссоциация на ионы. И затем структурирование ионов в пространственные макромолекулы. Поэтому целью данной работы стало изучение процесса самоорганизации в цистеин-серебряном растворе (ЦСР) с позиции изменения электропроводности системы, в том числе и под воздействием солей металлов, и определение зависимости изменения электропроводности от разных соотношений компонентов.

ЦСР получали при смешивании водных растворов исходных компонентов при молярном соотношении 1:1.27 мл Cys/AgNO₃. В качестве электролитов использовали хлориды следующих металлов: Na⁺, Co⁺², Ni⁺², Mg⁺², Mn⁺², Cu²⁺. Данные по измерению электропроводности гелей и ЦСР получали на кондуктометре фирмы «Metler Toledo». Установлено, что изменение электропроводности напрямую зависит от количества внесенного электролита в систему ЦСР. Так, при увеличении объёма вводимого электролита, значение электропроводности уменьшается. Также происходит и в ходе созревания ЦСР: в течение 200 мин. значение электропроводности изменилось от 1310

до 551 $\mu\text{S}/\text{см}$. Что свидетельствует о взаимодействии L-цистеина и AgNO_3 (образовании молекул меркаптида серебра). А при добавлении электролита указывает на образование «зародышей» гель-сетки, затрудняющей движение свободных ионов (катионов и анионов электролита) в растворе, уже при введении мин. количества электролита (0,005 мл), когда визуальных признаков гелеобразования не наблюдается.

1. Пахомов П.М. Овчинников М.М., Хижняк С.Д., Лавриенко М.В., Nierling W., Lechner M.D. / Изучение процесса гелеобразования в водных растворах цистеина и нитрата серебра // Коллоидный журн. 2004. Т.66, № 1. С.73–79.

Схема расчета свойств конформеров X-замещенных этана

Виноградов В.С. (студент, 4 курс),

Нилов Д.Ю. (аспирант)

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

На основе подобия «пространственных» подграфов в молекулярных графах (МГ) ряда поворотных изомеров X-замещенных этана D_3 (с

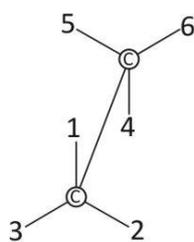


Рис. 1. Этан D_3

«шахматным» расположением X-заместителей) с общей формулой $\text{CH}_{3-k}\text{X}_k\text{-CH}_{3-l}\text{X}_l$ (где $X = \text{CH}_3, \text{F}, \text{Cl}, \dots$, а k, l – их числа) и разложения многоугольных чисел (треугольных, тетраэдрических и т.д.) треугольника Паскаля

(биномиальных коэффициентов) получена 16-константная

схема расчета их свойств.

Используя строки треугольника Паскаля, получим исходную 7 константную схему оценки свойства P X-замещенных «шахматных» конформеров этана D_3 :

$$P = C_n^0 p_0 + C_n^1 p_1 + \dots + C_n^{n-1} p_{n-1} + C_n^n p_n, \quad (1)$$

где p_0, p_1, p_2, \dots – параметры, а $C_n^0 = 1, C_n^1 = nX, C_n^2, C_n^3, C_n^4, \dots$ – треугольные (K_3), тетраэдрические ($K_{TЭ}$), арифметических рядов 5, 6 и 7 порядков. Разлагая числа схемы (1) для X-замещенных «шахматных» конформеров получим (табл. 1):

$$P = n_0\rho_0 + n_1\rho_1 + n_2\rho_2 + \dots + n_{14}\rho_{14} + n_{15}\rho_{15}, \quad (2)$$

где $n_0 = 1, n_1, n_2, \dots, n_{15}$ – коэффициенты схемы; $p_0, p_1, p_2, \dots, p_{15}$ – параметры, определяемые МНК по экспериментальным данным для свойства P ряда X-замещенных конформеров этана D_3 .

В таблице 1 приведены коэффициенты схемы оценки свойств конформеров D_3 X-замещенных этана ($X = CH_3$) с учетом энантиомерии.

Таблица 1

Расчетная схема оценки свойств конформеров D_3 X-замещенных этана ($X = CH_3$) с учетом энантиомерии

X зам. этана	Гр.	n	n					K_3				$K_{TЭ}$				K_5				K_6	K_7	2^n
			n_1	n_2	n_3	n_4	n_5	n_6	n_7	n_8	n_9	n_{10}	n_{11}	n_{12}	n_{13}							
CH_3CH_3	D_3	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1
1-X	C_s	1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	2
1,2- X_2	C_s	1	2	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	4
1,4- X_2	C_{2h}	1	2	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	4
1,5- X_2 (-)	C_2	1	2	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	4
1,6- X_2 (+)	C_2	1	2	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	4
1,2,3- X_3	C_{3v}	1	3	3	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	8
1,2,4- X_3 (-)	C_1	1	3	1	1	0	1	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	8
1,2,5- X_3 (+)	C_1	1	3	1	1	1	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	8
1,2,6- X_3	C_s	1	3	1	0	1	1	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	8
1,2,3,4- X_4	C_s	1	4	3	1	1	1	1	1	1	1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	16
1,2,4,5- X_4	C_{2h}	1	4	2	2	1	1	0	2	2	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	16
1,2,4,6- X_4 (-)	C_1	1	4	2	1	1	2	0	2	0	2	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	16
1,2,5,6- X_4 (+)	C_1	1	4	2	1	2	1	0	0	2	2	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	16
1,2,3,4,5- X_5	C_s	1	5	4	2	2	2	1	3	3	3	2	1	1	1	1	1	0	0	0	0	32
CX_3CX_3	D_3	1	6	6	3	3	3	2	6	6	6	6	3	3	3	6	1	0	0	0	0	64

Термодинамические свойства алифатических аминов

Топологический подход

Демидова М.С. (магистрант, 2 курс)

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

Целью настоящей работы является - проведение анализа корреляционных возможностей топологических индексов (ТИ) на примере предельных алифатических аминов.

Обсуждены возможности *теоретико-графового подхода* в построении и интерпретации аддитивных схем расчёта и прогнозирования аминов. Отмечено, что многие известные ТИ участвуют как числа параметров в конструировании таких схем. Для предельных алифатических аминов получаем схему:

$$P = ha + p_1 b_{cc} + p_1^* b_{cN} + p_2 \Gamma_{cc} + p_2^* \Gamma_{cN} + R \Delta_{ccc} + R^* \Delta_{ccN} + p_3 \tau_{cc} + p_3^* \tau_{cN}$$

Здесь a – валентные взаимодействия С-Н и N-Н, а h число таких взаимодействий, p_1, p_2, p_3 – соответственно число путей (рёбер) длины один, два и три; R – число троек смежных рёбер; $\Gamma_{cc}^*, \tau_{cc}^{**}$ – эффективные взаимодействия пар атомов С соответственно через один атом и два атома и т.д.

По данному уравнению проведены численные расчеты термодинамических свойств аминов. Рассчитанные величины согласуются с экспериментальными и позволяют предсказать в пределах ошибок опыта недостающие значения свойств членов исследуемого ряда.

В работе, также, были изучены корреляционные зависимости вида $P=f(\text{ТИ})$, построены и проанализированы графические зависимости "Энтальпия образования - номер изомера" и "ТИ - номер изомера" для C_3H_9N и $C_4H_{12}N$, "Свойство P – ТИ". Найдено, что величины $\Delta_f H_{298(T)}^0$ и $S_{298(T)}^0$ хорошо коррелируют с индексами W и H , а $\Delta_f G_{298(T)}^0$ – с индексом H .

Очевидно, для адекватного описания каждого свойства лучше всего подбирать свой индекс.

Энтропия алкинов

Жерихова А.М. (магистрант, 1 курс)

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

Целью настоящей работы является – установление количественных корреляций “структура – энтропия” в алкинах.

Для этого в работе проведена оценка состояния численных данных по энтропии алкинов, выведены расчётные схемы. Так для алкинов в пятом приближении получаем:

$$P_{C_nH_{2n-2}} = p_{C\equiv C} + (n-2)p_{C-C} + (2n-2)p_{C-H} + x_{CC1}\Gamma_{CC}^* + x_{CC1}^*\Gamma_{CC}^* + x_{CCC1}\Delta_{CCC} + x_{CC2}\tau_{CC}^* + x_{CC2}^*\tau_{CC}^* + x_{CC3}\omega_{CC}^* + x_{CC3}^*\omega_{CC}^* + x_{CC4}v_{CC}^* + x_{CC4}^*v_{CC}^* + x_{CC5}\mu_{CC}^* + x_{CC5}^*\mu_{CC}^*$$

где Γ_{CC}^* , τ_{CC}^* , ω_{CC}^* , v_{CC}^* , μ_{CC}^* – эффективные взаимодействия пар атомов С соответственно через один атом, два, три, четыре атома во фрагментах $C\equiv C-C$, $C\equiv C-C-C$, $C\equiv C-C-C-C$; 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.

Из-за нехватки экспериментальных данных получилась система с линейнозависимыми столбцами, то параметры p_{C-H} , Δ_{CCC} , ω_{CC}^* , v_{CC}^* и μ_{CC}^* пропадают, а параметры p_{C-C} и $p_{C\equiv C}$ заменены на параметр a , где $a = p_{C-C} + p_{C\equiv C}$.

Рассчитанные величины, вполне согласуются с экспериментальными и в пределах ошибок опыта ($\epsilon_{\max} = 16,6$ Дж/мольК и $|\bar{\epsilon}| = 3,7$ Дж/мольК) позволяют предсказать недостающие значения свойств членов исследуемого ряда.

В работе были выявлены отдельные закономерности, связывающие энтропию со строением алкинов, построены и проанализированы графические зависимости “Свойство P – число углеродных атомов”, “Свойство – степень

замещения”. Найдено, что эти зависимости в общем случае нелинейны, хотя линии замещения на одну и ту же группу симбатны между собой.

Влияние электролита на размер образующихся кластеров в цистеинсеребряном растворе

Золотухина С.Ю. (магистрант, 2 курс)

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

Гелеобразующая система на основе аминокислоты L-цистеин и нитрата серебра является примером супрамолекулярной структуры. Образование геля может быть инициировано путем введения в цистеин-серебряный раствор (ЦСР) разнообразных электролитов. Цель настоящей работы заключалась в установлении влияния размера катиона электролита (анион одинаков) на величину образующихся кластеров в ЦСР.

Данный эксперимент осуществлялся с помощью метода динамического светорассеяния (ДСР), который дает нам представление о размерах агрегатов в растворе.

В зависимости от расположения металла электролита в таблице Менделеева, атомные радиусы при перемещении слева направо вдоль периода уменьшаются. Даже увеличение числа электронов на внешней оболочке (например, у кобальта по сравнению с никелем) не приводит к увеличению размеров атома. Установлено, что в 4-ом периоде 4-ом ряду (Mn, Fe, Co, Ni) размер рассеивающих частиц, относительно радиуса иона, возрастает (98.4, 99.4, 107.9 и 135.8 нм, соответственно). Аналогичная зависимость наблюдается и в 4-ом периоде 5-ом ряду для металлов Cu, Zn (164.2, 219.3 нм); Na, Mg (163.4, 191.8 нм). При сравнении сульфата и хлорида натрия (катион постоянен)

наблюдается увеличение размера частиц с ростом радиуса аниона (163.4 нм, 187.5 нм).

Данный эксперимент показал, что при постоянном анионе размер агрегатов обратно пропорционален радиусу катиона, а при постоянном катионе наблюдается обратная картина.

Аддитивная модель оценки свойств замещенных циклопропана

Иванов С.Б. (студент, 4 курс), Нилов Д.Ю. (аспирант)

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

Представляя свойство P изомера замещения циклопропана в виде линейной функции структурных фрагментов в молекуле, получим формулу [1, 2]

$$\text{цикло-}P_{C_3H_{6-q}X_q} = a_0 p_0 + (k+l+m)p_1 + (k^2+l^2+m^2)p_2 + (kl+km+lm)p_3 + \varphi^{klm}(r^{HX}) \quad (1)$$

где $p_0, p_1, p_2, p_3, r^{HX}$ – эмпирические параметры, определяемые из опыта

$$p_0 = 3\xi_{CC_0} + 6\xi_{CH_0} + 12\eta_{CH_1} + 12\eta_{HH_1} + 12\bar{\zeta}_{HH_2}, \quad \mathbf{a} \quad \bar{\zeta}_{HH_2} = \frac{\bar{\zeta}_{HH_2}^{cis} + \bar{\zeta}_{HH_2}^{trans}}{3}, \dots$$

$$p_1 = -\xi_{CH_0} + \xi_{CX_0} - 2\eta_{CH_1} + 2\eta_{CX_1} - \frac{3}{2}\eta_{HH_1} + 2\eta_{CX_1} - 4\bar{\zeta}_{HH_2} + 4\bar{\zeta}_{HX_2} + \frac{1}{2}\eta_{XX_1};$$

$$p_2 = \frac{1}{2}\eta_{HH_1} - \eta_{HX_1} + \frac{1}{2}\eta_{XX_1}; \quad p_{HX_2} = \bar{\zeta}_{HH_2} - 2\bar{\zeta}_{HX_2} + \bar{\zeta}_{XX_2};$$

$$r^{HX} = \frac{1}{2}\zeta_{HH_2}^{cis} - \frac{1}{2}\zeta_{HH_2}^{trans} - \zeta_{HX_2}^{cis} + \zeta_{HX_2}^{trans} - \frac{1}{2}\zeta_{XX_2}^{cis} + \frac{1}{2}\zeta_{XX_2}^{trans},$$

$\mathbf{a} \quad a_0, (k+l+m), (k^2+l^2+m^2), (kl+km+lm), \varphi^{klm}$ – их числа.

$$\text{цикло-}P_{C_3H_{6-q}X_q} = a_0 p_0 + (k+l+m)p_1 + (k^2+l^2+m^2)p_2 + (kl+km+lm)p_3 + \varphi^{klm}(r^{HX})$$

Для X-замещенных, имеющих геометрические изомеры слагаемое $\varphi^{klm}(r^{HX})=0$. Числовые значения параметров схемы (1), найденные методом наименьших квадратов (мнк) следующими: $p_0 = 54.908$, $p_1 = -23.935$, $p_2 = -5.039$, $p_3 = -2.882$, $r^{HX} = 5.439$. Статистические характеристики (в кДж/моль): максимальное отклонение – 17.83; среднее абсолютное – 6,03.

В таблице приведены числовые значения $\Delta H_{298,16,2a3}^0$ метилциклопропанов, рассчитанные по схеме (1).

Таблица 1

**Экспериментальные и рассчитанные значения энтальпий образования
 $\Delta_f H^0_{298 \text{ К, газ}}$ метилциклопропанов по схеме (1) (в кДж/моль).**

Зам. ц-пропана (X=CH ₃)	p ₀	p ₁	p ₂	p ₃	r ^{HX}	$\Delta_f H^0_{298 \text{ К, газ}}$		
						Опыт	Расч	Откл.
C ₃ H ₆	1	0	0	0	0	53.30	54.91	-1.60
C ₃ H ₅ X	1	1	1	0	0	24.27	25.93	-1.67
1,1-C ₃ H ₄ X ₂	1	2	4	0	0	-8.24	-13.12	4.88
цис-1,2-C ₃ H ₄ X ₂	1	2	2	1	0.5	1.67	-3.20	4.88
транс-1,2-C ₃ H ₄ X ₂	1	2	2	1	-0.5	-3.77	-8.64	4.88
1,1,2-C ₃ H ₃ X ₃	1	3	5	2	0	-65.69	-47.85	-17.83
цис-1,2,3-C ₃ H ₃ X ₃	1	3	3	3	1.5		-32.50	
транс-1,2,3-C ₃ H ₃ X ₃	1	3	3	3	-0.5		-43.38	
1,1,2,2-C ₃ H ₂ X ₄	1	4	8	4	0	-86.19	-92.67	6.48
цис-1,1,2,3-C ₃ H ₂ X ₄	1	4	6	5	0.5		-82.75	
Транс-1,1,2,3-C ₃ H ₂ X ₄	1	4	6	5	-0.5		-88.19	
C ₃ HX ₅	1	5	9	8	0		-133.17	
C ₃ X ₆	1	6	12	12	0		-183.75	

Список литературы

1. Папулов Ю.Г., Серегин Э.А., Новикова /Свойства веществ и строение молекул. Калинин, 1980. С. 3-11.
2. Cox J.D., Pilcher G. Thermochemistry of organic and organometallic compounds. London; New York: Acad. Press/ 1970. Ch. 7

Компьютерное моделирование гексагональной самоорганизации в расплавах диблок-сополимеров с жесткими и гибкими блоками

Ильина Н.В. (магистрант, 1 курс)

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

Компьютерное моделирование находит широкое применение для исследования свойств и структуры молекулярных систем, включая полимерные и биополимерные объекты. Разрабатываются новые параллельные алгоритмы для крупномасштабного 3D моделирования взаимодействия в блок-сополимерах с гибкими и жесткими блоками. Диблок-сополимеры с жесткими

блоками менее изучены, т.к. данное взаимодействие приводит к появлению новых самоорганизующихся структур. Ранее с помощью компьютерного моделирования методом самосогласованного среднего поля была обнаружена морфология гексагонально расположенных хиральных цилиндров.

Наличие хиральности обусловлено присутствием в системе ориентационного взаимодействия и наличием блоков, включающих в себя жесткие цепи. Наличие данных факторов приводит к образованию винтовой закрутки в цилиндрах.

Мы применили иной метод моделирования – метод диссипативной динамики частиц, т.к. моделирование таких систем данным методом не проводилось. Настоящим методом мы провели моделирование фазового поведения расплавов диблок-сополимеров с блоками разной жесткости. В ходе расчетов определили минимальные значения параметров несовместимости, позволяющие наблюдать образование гексагональной фазы. Образующаяся морфология, построенная из жестких блоков, имеет нематический тип упорядочения. Расчет параметра порядка был проведен для отдельных доменов. Компьютерное моделирование показало, что, образующаяся в цилиндрических фазах, хиральность "на глаз" незаметна. Также были построены графики парной корреляционной функции и структурного фактора.

Графические зависимости в изучении корреляций «структура-свойство» нитроалканов

Кириллова Е.А. (студент, 4 курс)

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

Изучение корреляций “структура-свойство” ведётся в теоретико-графовом подходе через топологические индексы (ТИ).

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 $W = \sum_{i=1}^n d_{ii} + \left(\frac{1}{2}\right) \sum_{i,j=1}^n d_{ij}$ (d_{ii} , d_{ij} - элементы матрицы расстояний), число $W' = \sum_{i=1}^n (d_{ii})^2 + \left(\frac{1}{2}\right) \sum_{i,j=1}^n (d_{ij})^2$, индекс Харари $H = \sum_{i=1}^n (d_{ii})^{-2} + \left(\frac{1}{2}\right) \sum_{i,j=1}^n (d_{ij})^{-2}$ и др.

В работе также рассмотрена методология изучения связи “структура-свойство” через топологические индексы.

В ходе работы проведена оценка состояния численных данных по энтальпии образования нитроалканов, построены и проанализированы графические зависимости “Энтальпия образования - номер изомера” и “ТИ - номер изомера” “Свойство Р – ТИ”.

Найдено, что в одних случаях наблюдается симбатное изменение свойства P и топологического индекса, это свидетельствует о хорошей корреляции между P и ТИ. В других случаях такой корреляции нет. С увеличением числа изомеров корреляции между свойством P и ТИ усложняются и для адекватного описания каждого свойства лучше всего подбирать свой индекс.

Использование топологических индексов как параметров аддитивной схемы расчета свойств алканов

Крутских В.С. (магистрант, 1 курс)

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

Методы теории графов нашли широкое применение в структурной химии, химической кинетике, химической физике полимеров. В работе рассмотрены возможности применения топологических индексов (ТИ)

молекулярных графов (МГ) разветвленных алканов C_9H_{20} для оценки их термодинамических свойств.

На основе матриц смежности проведено топологическое описание МГ алканов $C_2H_6 - C_9H_{20}$ и вычислены три ТИ: модифицированный ТИ Рандича ${}^1\chi_{ij}$, учитывающих первое окружения по С-С-связям алканов, ТИ ${}^2\chi_{ijm}$, учитывающий взаимодействия не далее чем через три атома углерода и ${}^3\chi_{ijmk}$, учитывающий взаимодействия не далее чем через четыре атома углерода. Отмечена высокая дискриминирующая способность этих ТИ. Для аппроксимации термодинамических P свойств алканов построена расчетная схема, содержащая семь параметров, среди которых p_{CH_4} , p_{C1} , p_{C2} , p_{C3} , p_{C4} , учитывающие взаимодействия связей С-Н, С-С, невалентных взаимодействий С-С-С, С(С)С, С(С)₂С и топологические индексы: ${}^1\chi_{ij}$, ${}^2\chi_{ijm}$, ${}^3\chi_{ijmk}$, учитывающие в неявном виде взаимодействия не далее чем через два атома, через три и через четыре атома соответственно по цепи молекулы. Для нонанов неизвестные параметры схемы определены МНК по имеющимся опытным величинам энтальпий образования $\Delta_f H_{298K, газ}^0$. Числовые значения параметров схем использованы для расчета $\Delta_f H_{298K, газ}^0$ нонанов, не изученных экспериментально. С целью оценки прогностической способности полученных уравнений проведено сопоставление расчетных величин $\Delta_f H_{298K, газ}^0$ нонанов с опытными величинами. Показана удовлетворительная сходимость расчетных значений $\Delta_f H_{298K, газ}^0$ с опытными. Показано, что полученные в работе топологические индексы (ТИ) можно использовать при построении схем оценки свойств разветвленных алканов во втором приближении и в третьем приближении.

Энергетические характеристики алканов и родственных соединений

Крылов П.Н. (магистрант, 2 курс)

Научный руководитель: д.х.н., профессор Папулов Ю.Г.

Целью настоящей работы является – установление через аналитические выражения и/или графические зависимости количественных корреляций «структура-свойство» в алканах и родственных соединениях.

В результате проделанной работы были проанализированы графические зависимости “энтальпия образования – степень замещения l ” алканов и родственных соединений. Найдено, что они в общем случае нелинейны, однако линии замещения на одну и ту же группу симбатны между собой.

Данные зависимости позволяют наглядно оценить влияние вида и числа разных заместителей на свойство исследуемых соединений, а с практической стороны графическим путем получать недостающие значения свойств.

В работе проведена оценка состояния численных данных по энтальпии образования и энергиям разрыва связи в алканах и родственных соединениях, выявлены отдельные закономерности. Например:

1. Энтальпия образования зависит от длины цепи молекулы, причем для гомологов аналогичного строения (n -алканы, n -алкилсиланы и т.п.) эта зависимость носит линейный характер, что свидетельствует о постоянном энергетическом вкладе CH_2 -группы.

2) Разности энергий между структурными изомерами алкилсиланов достигают 40 кДж/моль и более, причем наименьшие значения $-\Delta_f H_{298}^0$ (г) имеют n -алкилсиланы и их аналоги по подгруппе имеющие первичный атом Si.

3) Энтальпия образования зависит от степени замещения атомов в молекуле.

В работе также выведены расчётные схемы, проведены по ним численные расчёты, согласующиеся с экспериментом, получены новые данные.

Физико-химические свойства алифатических аминов

Куликов Г.С. (магистрант, 2 курс)

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

Целью настоящей работы является – установление количественных корреляций “структура – свойство” в аминах.

В работе для исследуемых соединений построены расчётные схемы в разных приближениях. Так для предельных алифатических аминов во втором приближении имеем:

$$P_{C_n H_{2n+2-m} X_m} = ha + h_{CC}r_{C-C} + h_{CX}r_{C-X} + x_{CC_1}\Gamma_{CC} + x_{CX_1}\Gamma_{CX} + \\ + x_{CCC_1}\Delta_{CCC} + x_{CCX_1}\Delta_{CCX} + x_{CC_2}\tau_{CC} + x_{CX_2}\tau_{CX},$$

где $X = NH_2$, $h_{CC} = (n-1)$, $h_{CN} = (2n+2-m)$, $h_{CX} = m$, a – валентные взаимодействия С-Н и N-Н (h – число таких взаимодействий), r_{C-C} , r_{C-X} – валентные взаимодействия соответственно С-С и С-N (h_{CC} и h_{CX} – число данных взаимодействий), Γ_{CC} , Γ_{CX} , τ_{CC} , τ_{CX} – эффективные взаимодействия С-С и С-N соответственно через один атом и два атома (x_{CC_1} , x_{CX_1} , x_{CC_2} , x_{CX_2} – их число), Δ_{CCC} и Δ_{CCX} – взаимодействие соответственно тройки атомов С и пары атомов С с атомом N через один атом по цепи молекулы и т.д.

По данным формулам проведены численные расчёты, согласующиеся с экспериментом, получены новые данные.

Также были выявлены закономерности, связывающие физико-химические свойства со строением аминов.

В работе построены и проанализированы графические зависимости ряда свойств веществ от отдельных факторов химического строения: “Свойство P – число углеродных атомов”, “Свойство – степень замещения”. Найдено, что эти зависимости в общем случае нелинейны, хотя линии замещения на одну и ту же группу симбатны между собой.

Графические зависимости в изучении «корреляций структура - свойство одноатомных спиртов

Милорадова А.Н. (студент, 4 курс)

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

В теоретико-графовом подходе молекула рассматривается как молекулярный граф – как система, состоящая из вершин (атомов) и рёбер (связей). Обычно в таком представлении берутся только скелетные атомы. Для характеристики графа применяются инварианты графа (не зависящие от нумерации вершин) – топологические индексы (ТИ).

В работе рассмотрено построение матриц смежности и расстояний для гетероядерных систем.

В настоящее время известно много топологических индексов. Для гетероядерных систем в работе рассмотрено построение таких индексов как: индекс Винера W , число W' , индекс Харари H и др.

В работе также рассмотрены графические зависимости зависимости "Энтальпия образования - номер изомера" и "ТИ - номер изомера", "Свойство P – ТИ".

Найдено, что в одних случаях наблюдается симбатное изменение свойства P и топологического индекса, это свидетельствует о хорошей корреляции между P и ТИ. В других случаях такой корреляции нет. С увеличением числа изомеров корреляции между свойством P и ТИ усложняются.

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

Графовая модель расчета энтропии алканов с учетом кратных невалентных взаимодействий через три атома по цепи молекулы

Нилов Д.Ю. (аспирант), Миронова Д.С. (магистрант, 2 курс)

Научные руководители: д.х.н., профессор Папулов Ю.Г.,
д.х.н., профессор Смоляков В.М.

В работе впервые сформирован ряд 159 алканов $C_{11}H_{24}$. Получена 14-константная графовая схема оценки термодинамических свойств разветвленных предельных углеводородов. По 105 опытным данным для $S_{f,298 \text{ газ}}$ из ряда алканов $CH_4 - C_{32}H_{66}$ рассчитаны абсолютные энтропии $S_{f,298 \text{ газ}}$ 159 алканов $C_{11}H_{24}$, среди которых 157 не изучены экспериментально. В третьем приближении учтем взаимное влияние атомов, удаленных не далее чем через три атома по цепи молекулы: $-Ci-$ ($i = 0,1,2,3,4$ и $-C_i-C_0-C_m-$, ($i,j=0,m = 1,2,3,4; i \leq m; j = 0$). Если P_i и P_{ijm} ($j=0$) – парциальные вклады (в свойство P алкана) взаимодействий несвязанных атомов через один и через три атома в 14 фрагментах $-C_i-$ и $-C_i-C_{j=0}-C_m-$, а n_{ij} и n_{ijm} – число последних, то для расчета свойства P алканов $CH_4 - C_{32}H_{66}$ получим графовую 14-константную формулу типа [1 - 4] с другим (графовым) выбором параметров:

$$P_{C_nH_{2n+2}} = nrc + nc - crc - c + nc - c - crc - c - c + nc - c(c) - crc - c(c) - c +$$

$$+ nc - c(cc) - crc - c(cc) - c + \sum_{j=0}^4 \sum_{i=1, j=0, m=2; i \leq m}^4 n_{i-j=0-m} P_{i-j=0-m}. \quad (1)$$

Для расчета $S_{f,298, \text{газ}}$ 337 алканов $C_3H_8 - C_{32}H_{66}$ (табл.) по опытным данным [6-9] 14 параметров схемы (1) в графах найдены мнк следующими (таблица 1).

Таблица 1

Числовые значения параметров графовой схемы (1) для расчета абсолютной энтропии $S_{f,298 \text{ газ}}$ 159 алканов $C_3H_8 - C_{11}H_{24}$, в кДж/моль.

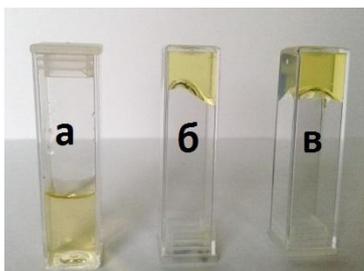
Подграф	Значение параметра, кДж/моль	Подграф	Значение параметра, кДж/моль	Подграф	Значение параметра, кДж/моль
C	186,27	C ₁ -C ₀ -C ₂ -C	5,981	C-C ₂ -C ₀ -C ₄ (CCC)	-9,190
C-C	145,012	C ₁ -C ₀ -C ₃ (CC)	-2,834	(CC)C ₃ -C ₀ -C ₃ (CC)	-13,670
C-C-C	-1,1340	C ₁ -C ₀ -C ₄ (CCC)	3,674	(CC)C ₃ -C ₀ -C ₄ (CCC)	24,247
C-C(C)-C	-16,1859	C-C ₂ -C ₀ -C ₂ -C	-7,360	(CCC)C ₄ -C ₀ -C ₄ (CCC)	-57,563
C-C(CC)-C	20,716	C-C ₂ -C ₀ -C ₃ (CC)	8,389		
Статистические характеристики					
N – число опытных. данных	105	S_{Abs} – среднеабсолютное отклонение		2,4747	
R – коэффициент корреляции	0,9996	ε_{max} – максимальное отклонение в точке 3-метил-3-этилгексан		8,70	

Исследование процесса гелеобразования в низкоконцентрированных водных растворах на основе L-цистеина и $AgNO_2$

Перезовова Т.В. (студент, 4 курс)

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

Гелеобразование на основе низкомолекулярных низкоконцентрированных соединений редкое явление. В данной работе открыто явление гелеобразования в низкоконцентрированных водных растворах (3,0 мМ) в системе L-цистеин – нитрит серебра. С помощью различных физико-химических методов – вискозиметрии, УФ спектроскопии, динамического светорассеяния (ДСР) – изучены строение гелей и условия их образования. Установлено, что в результате смешивания растворов исходных компонентов, в соотношении 1:1 и 1:1,25, образуется прозрачный раствор, который при стоянии желируется и приобретает желтый оттенок.



Скорость формирования гелей зависит от концентрации исходных компонентов, их соотношения, температуры и времени стояния. Все образцы гелей являются тиксотропными и устойчивы в покое. Измерение вязкости образцов, полученных при различном соотношении компонентов, показало, что наиболее прочные гели образуются при соотношении 1:1,25. На рисунке представлены фото различных образцов L-цистеина - AgNO_2 : раствор (а) и гели (б, в). С помощью метода УФ спектроскопии установлено, что в системе L-цистеин - AgNO_2 сразу после смешивания компонентов происходят значительные изменения – исчезают полосы поглощения с максимумами 283 и 355 нм, что является свидетельством структурирования системы. Согласно данным ДСР размер агрегатов в водных системах цистеин - AgNO_2 оказывается достаточно устойчивым, при этом увеличение содержания ионов серебра до соотношения 1:1,25 приводит к уменьшению среднего размера частиц. Изучение данной гель-системы может представлять не только научный, но и практический интерес, поскольку эти гели могут найти применение в медицине.

Энергии разрыва связи в замещённых бензола

Петунина Е.А. (студент, 4 курс)

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

С феноменологической точки зрения молекула выступает как система взаимодействующих атомов (атом – атомное представление). Отсюда свойство вещества можно представить как сумму свойств приходящихся на отдельные

атом – атомные взаимодействия.

В работе проведён анализ числовых данных по энергиям разрыва связей в замещённых бензола, выявлены отдельные закономерности. Например:

1. Энергии разрыва связей в замещённых бензола изменяются в широких пределах.
 2. С увеличением длины цепи энергия разрыва связей уменьшается, стремясь к некоторому пределу.
 3. Энергии разрыва связи слабо зависят от строения группы R .
 4. Величины D_{298} монотонно уменьшаются с ростом степени замещения.
- и т.д.

Также были рассмотрены аддитивные методы и схемы расчёта; дана их классификация, охарактеризовано соподчинение.

В работе были проанализированы графические зависимости “Свойство – степень замещения”. Найдено, что эти зависимости в общем случае нелинейны, хотя линии замещения на одну и ту же группу не везде симбатны между собой.

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

Оптимальные условия компактизации и монолитизации реакторных порошков сверхвысокомолекулярного полиэтилена

Погудкина А.А. (магистрант, 2 курс)

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

Актуальность данной работы обусловлена развитием непрерывного способа получения высокомолекулярных высокопрочных нитей из СВМПЭ по безрастворному методу. Одной из основных проблем в рассматриваемом

способе формования СВМПЭ, требующей своего научного исследования, в настоящее время остается выявление оптимальных условий для успешного и непрерывного проведения основных стадий твердофазного формования реакторного порошка СВМПЭ (компактизация, монолитизация и последующая ориентационная вытяжка).

Основная цель настоящей работы – определение оптимальных условий (давление, температура и время) для проведения компактизации и монолитизации РП СВМПЭ.

Объектом исследования являлись РП СВМПЭ со средневязкостной молекулярной массой $M_n = 4,3 \times 10^6$ г/моль (партия № 399), и $M_n = 3,7 \times 10^6$ г/моль (партия №24), синтезированные в Институте катализа им. Г.К. Борескова СО РАН.

Для подбора оптимальных условий твердофазного формования была создана специальная ячейка (пресс-форма), позволяющая проводить компактизацию и монолитизацию РП СВМПЭ в широком диапазоне давлений и температур. С помощью методов сканирующей электронной микроскопии и Фурье-ИК спектроскопии исследовано влияния приложенного давления на компактизацию, а температуры на монолитизацию РП СВМПЭ. Установлено, что при давлении 136 МПа в течение 8 мин и более образуются стабильные таблетки из РП, и процесс компактизации завершается. Оптимальной температурной областью для монолитизации компактизованных таблеток РП СВМПЭ является 135-140 °С.

Энергетические характеристики нитроалканов

Садовская Е.Г. (студент, 4 курс)

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

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

Для нитроалканов в работе выведены расчётные схемы в разных приближениях, проведены численные расчёты, согласующиеся с экспериментом, получены новые данные.

В работе также проведён анализ числовых данных по энергиям разрыва связей в нитроалканах, проведены численные расчёты, выявлены отдельные закономерности. Например:

1. Энергии разрыва связей D_{298} в нитроалканах с увеличением длины цепи молекулы колеблется в некоторых пределах.

Ср. (в кДж/моль [1]):

	$n\text{-C}_3\text{H}_7\text{-NO}_2$	$n\text{-C}_4\text{H}_9\text{-NO}_2$	$n\text{-C}_5\text{H}_{11}\text{-NO}_2$
D_{298}	256,5	254,8	252,7±6,3

2. Энергия разрыва связей D_{298} в рассматриваемых соединениях увеличивается при разветвлении радикала, появлении цикла в цепи молекулы.

Ср. (в кДж/моль [1]):

	$\text{C}_3\text{H}_7\text{-NO}_2$	$\text{изо-C}_3\text{H}_7\text{-NO}_2$	$\text{цикло-C}_3\text{H}_5\text{-NO}_2$
D_{298}	256,5	259,8	295,4

3. Энергии разрыва связей C–N в нитроалканах уменьшаются при увеличении числа заместителей.

Ср.(в кДж/моль[1]):

	$\text{CH}_3\text{-NO}_2$	$\text{CH}_2\text{NO}_2\text{-NO}_2$	$\text{CH}(\text{NO}_2)_2\text{-NO}_2$	$\text{C}(\text{NO}_2)_3\text{-NO}_2$
D_{298}	260,7±2,1	207,1	182,8±10,5	169,5±4,2

Топологические индексы в корреляциях структура – свойство.

Сравнительное изучение алканов и их аналогов

Сазонова А.М. (магистрант, 2 курс)

Научный руководитель: д.х.н., профессор Папулов Ю.Г.

Целью настоящей работы является – установление корреляционных возможностей топологических индексов (ТИ) на примере алканов и их аналогов.

В работе были изучены корреляционные зависимости вида $P=f(\text{ТИ})$. Найдены уравнения, отвечающие наиболее тесной корреляционной связи между термодинамическими свойствами и ТИ исследуемых соединений: Например для алкилсиланов [1-4]

$$\Delta_f H^0_{(г, 298 К)} = -8,849H + 4,307R - 1,729R' + 3,09p_3 - 66,263 p'_3 + 39,122p_4 + 15,666p'_4 + 46,935$$

Средняя абсолютная ошибка расчета ($|\bar{\varepsilon}|$) и максимальное отклонение (ε_{\max}) соответственно равны 4,1 кДж/моль и 15,2 кДж/моль.

В работе проведены численные расчеты термодинамических свойств алканов и их аналогов. Рассчитанные величины согласуются с экспериментальными и позволяют предсказать в пределах ошибок опыта недостающие значения свойств членов исследуемого ряда.

Список литературы

1. *Pedley I.B., Naylor R.D., Kirly S.P.* Thermochemical data of organic compounds. L.; N.-Y.: Cherman and Hall. 1986. P.87-232.
2. Свойства неорганических соединений. Справочник /Ефимов А.И. и др. Л.: Химия, 1983. 392 с.
3. *Тельной В.И., Рабинович И.Б.* Термохимия органических соединений непереходных элементов.// Успехи химии.1980.Т.49, №7.С.1137-1173.

Компьютерное моделирование триблок-сополимеров с гибкими и жесткими блоками

Селина Т.Ю. (магистрант, 1 курс)

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

Блок-сополимеры являются достаточно общим объектом для изучения процессов микрофазного расслоения. Они охватывают весь спектр явлений, которые можно наблюдать при микрофазном разделении. Однако наличие в блок-сополимерах гибких и жестких блоков усложняет фазовое поведение данных систем, что приводит к большому разнообразию возникающих структур.

В ходе исследований с системами триблок-сополимеров с жесткими и гибкими блоками были обнаружены многие морфологии, однако наиболее интересной оказалась морфология гексагонально расположенных хиральных цилиндров (H_{ch}^*), возникающая в результате фазового перехода из обычной гексагональной фазы (H_{ch}).

В данной работе проведено исследование процессов самоорганизации в расплаве триблок-сополимеров с блоками разной жесткости. Моделирование осуществлялось с помощью метода диссипативной динамики частиц, относящегося к мезоскопическим методам моделирования. Проведенное исследование показало, что найденная морфология хиральных цилиндров является стабильной при значениях объемной доли жестких блоков $f=0,25$ и $0,33$. Показано, что образующаяся фаза построена из жестких блоков и имеет нематический тип упорядочения, однако в случае $f=0,33$ упорядоченные области состояли из гибкоцепных блоков. Поскольку значение параметра порядка (по Френкелю) для всей ячейки оказалось неэффективным вследствие различной ориентации доменов, расчет параметра порядка проведен для

отдельных доменов. Построены графики парной корреляционной функции и структурного фактора.

Квантово-химический расчет структуры тетрафторбората 1-алкил-3-метилимидазолия

Смирнова О.С. (студент, 4 курс)

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

Ионные жидкости (ИЖ) представляют собой новый класс низкотемпературных расплавов солей ($t_{пл} < 100^\circ\text{C}$), состоящих, как правило, из большого органического катиона и неорганического аниона. Благодаря своим уникальным свойствам, (высокой электрохимической и термической стабильности, низкому давлению паров, высокой электрической проводимости) ИЖ широко используются как растворители, экстрагенты, катализаторы и каталитические среды. Кроме того, ИЖ состоят практически из свободных носителей заряда, что делает особенно интересным их применение в индивидуальном виде и в виде смесей с апротонными диполярными растворителями в электрохимии в качестве электролитов для химических источников тока и суперконденсаторов.

Таким образом, актуальным является исследование структурных особенностей строения ИЖ. Наиболее известными ИЖ являются ИЖ на основе катиона имидазолия. В настоящей работе выполнена оптимизация геометрии и рассчитаны парциальные заряды на атомах ряда 1-алкил-3-метилимидазолия тетрафторбората с использованием программного комплекса GAUSSIAN. Электронные характеристики атомов рассчитаны с помощью программы AIMALL. Для проверки полученных результатов расчеты выполнялись в двух приближениях –B3LYB/6-311++G(3df,3pd) и aug-cc-pVTZ.

Длина алкильного радикала C_nH_{2n+1} в положении 1 варьировалась $n=1\div 5$. Найдено, что наиболее устойчивой геометрией алкильного радикала является геометрия плоского транс-зигзага. Тетрафторборатный анион располагается над имидазолиевым циклом, образуя водородные связи. Подобное поведение подтверждается исследованиями методом ЯМР на протонах и атомах фтора.

Схема расчета свойств X-замещенных бензола на основе полиномов

Соколов А.В. (студент, 4 курс), Нилов Д.Ю. (аспирант)

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

Для описания строения изомеров X-замещенных ($X=CH_3$) бензола D_{6h} получена аддитивная схема на основе разбиения чисел треугольника Паскаля. При использовании строк треугольника Паскаля схема оценки свойства P изомеров X-замещенных молекул группы D_{6h} запишется в виде:

$$P(D_{6h}) = C_n^0 p_0 + C_n^1 p_1 + \dots + C_n^{n-1} p_{n-1} + C_n^n p_n, \quad (1)$$

где p_0, p_1, p_2, \dots – параметры, а $C_n^0 = 1, C_n^1 = nX, C_n^2, C_n^3, C_n^4, \dots$ – треугольные (K_3), тетраэдрические ($K_{TЭ}$), арифметических рядов 5, 6 и 7 порядков. Так, при $n = 1, 2, 3, 4, \dots$, столбцы схемы (1) есть многоугольные числа: $K_3 = n(n-1)/2 = 1, 3, 6, 10, \dots$, $K_{TЭ} = n(n-1)(n-2)/6 = 1, 4, 10, 20, \dots$, $K_5 = n(n-1)(n-2)(n-3)/24 = 1, 5, 15, 35, \dots$, $K_6 = n(n-1)(n-2)(n-3)(n-4)/120 = 1, 6, 21, 56, \dots$, $K_7 = n(n-1)(n-2)(n-3)(n-4)(n-5)/720 = 1, 7, 28, 84, \dots$ и т.д. Разлагая числа в (1) получим:

$$P = n_0 \rho_0 + n_1 \rho_1 + n_2 \rho_2 + \dots + n_{11} \rho_{11} + n_{12} \rho_{12}, \quad (2)$$

где $\rho_0, \rho_1, \dots, \rho_{12}$ – эмпирические параметры, определяемые МНК по опытным данным для свойства P ряда X-замещенных молекул, а n_0, n_1, \dots, n_{12} – их числа.

Для $\Delta_f G_{\text{газ}}$ бензола D_{6h} числовые значения параметров схемы (2) найдены МНК следующими (кДж/моль): $p_0=129,7$; $p_1=-7,7$; $p_2=6,8$; $p_3=4,5$; $p_4=7,7$; $p_5=-8,8$; $p_6=24,4$; $p_7=-2,1$; $p_8=17,5$; $p_9=-20,8$; $p_{10}=7,2$; $p_{11}=13,8$; $p_{12}=-31,8$.

Таблица 1

Схема (2) расчета свойств X-замещенных бензола D_{6h} .

X-замещенные молекул бензола (X=CH ₃)	n ₀	n ₁	K ₃			K ₇			K ₅			K ₆	K ₇	2 ⁿ
			n ₂	n ₃	n ₄	n ₅	n ₆	n ₇	n ₈	n ₉	n ₁₀	n ₁₁	n ₁₂	
C ₆ H ₆	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1
C ₆ H ₅ X	1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	2
пара-C ₆ X ₂	1	2	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	4
мета-C ₆ X ₂	1	2	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	4
орто-C ₆ X ₂	1	2	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	4
1,2,4-C ₆ X ₃	1	3	1	1	1	1	0	0	0	0	0	0	0	8
1,3,5-C ₆ X ₃	1	3	0	3	0	0	1	0	0	0	0	0	0	8
1,2,3-C ₆ X ₃	1	3	0	1	2	0	0	1	0	0	0	0	0	8
1,2,4,5-C ₆ X ₄	1	4	2	2	2	4	0	0	1	0	0	0	0	16
1,2,3,5-C ₆ X ₄	1	4	1	3	2	2	1	1	0	1	0	0	0	16
1,2,3,4-C ₆ X ₄	1	4	1	2	3	2	0	2	0	0	1	0	0	16
C ₆ X ₅	1	5	2	4	4	6	1	3	1	2	2	1	0	32
C ₆ X ₆	1	6	3	6	6	12	2	6	3	6	6	6	1	64

Таблица 2

Расчет по (2) свойств X-замещенных C₆H₆ D_{6h} .

Бензол D_{6h}	Опыт	Расч.	Бензол D_{6h}	Опыт	Расч.
C ₆ H ₆	129,7	129,7	1,2,3-C ₆ X ₃	124,6	124,6
C ₆ H ₅ X	122,0	122,0	1,2,4,5-C ₆ X ₄	119,5	119,5
пара-C ₆ X ₂	121,1	121,1	1,2,3,5-C ₆ X ₄	118,7	118,7
мета-C ₆ X ₂	118,9	118,9	1,2,3,4-C ₆ X ₄	123,4	123,4
орто-C ₆ X ₂	122,1	122,1	C ₆ X ₅	123,3	123,3
1,2,4-C ₆ X ₃	116,9	116,9	C ₆ X ₆	130,2	130,2
1,3,5-C ₆ X ₃	144,7	144,7			

**Воздействие атмосферного загрязнения в промышленных зонах города
Твери на химический состав и морфологию тысячелистника
обыкновенного**

Соловьева Н.А. (магистрант, 2 курс), Торопова Д.М. (аспирант)

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

При неблагоприятных условиях в растениях происходят биохимические и морфологические перестройки, в том числе повышается концентрация фенольных соединений и антиоксидантов. В связи с этим актуальными являются исследования изменений химического состава и морфологии растений, происходящих под влиянием антропогенных факторов, как для оценки качества лекарственного сырья, так и уровня экологической обстановки.

Цель работы – оценить влияние промышленных загрязнений на химический состав и морфологию тысячелистника обыкновенного.

Методами Фурье-ИК и УФ спектроскопии, атомно-адсорбционной спектрометрии (ААС) и растровой электронной микроскопии (РЭМ) были исследованы 5 образцов тысячелистника обыкновенного, собранных на территории г. Твери в местах с различной антропогенной нагрузкой. Полосы поглощения ИК спектров образцов различаются по интенсивности, наблюдается смещение максимумов в зависимости от места сбора растения. УФ спектры спиртовых и водных экстрактов исследуемого растения различаются по положению и наличию тех или иных максимумов, а, следовательно, по содержанию определенных групп фенольных соединений. Методом УФ спектроскопии была исследована антирадикальная активность фенольных антиоксидантов экстрактов в отношении радикала ДФПГ. С помощью ААС было определено содержание металлов в образцах тысячелистника обыкновенного. РЭМ микрофотографии (с разным увеличением) листовых

пластин тысячелистника демонстрируют наиболее выраженные различия поверхности листа и его анатомических признаков.

Энергии разрыва связи в замещённых этана и его аналогов

Султанов М.Б. (магистрант, 2 курс)

Научный руководитель: д.х.н., профессор Папулов Ю.Г.

Экспериментальные сведения по энергиям разрыва связей в замещённых этана и его аналогах скудны и порой разноречивы. Поэтому важное значение имеет развитие расчетных методов и получение с помощью этих методов новой информации.

Анализ числовых данных по энергиям разрыва связей, позволяет выявить определенные закономерности.

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

$\text{CH}_3\text{-CH}_3$	$\text{CF}_3\text{-CF}_3$	$\text{CH}_3\text{-SiH}_3$	$\text{SiH}_3\text{-SiH}_3$
D_{298}	$377,4 \pm 0,8$	$413,0 \pm 5,0$	375 ± 5
			321 ± 4

2. С увеличением длины цепи энергия разрыва связей уменьшается. Например (в кДж/моль [1]):

$\text{CH}_3\text{-CH}_3$	$\text{CH}_3\text{-nC}_4\text{H}_9$	$\text{CH}_3\text{-nC}_6\text{H}_{13}$
D_{298}	$377,4 \pm 0,8$	$371,5 \pm 2,9$
		$368,2 \pm 6,3$

3. Величины D_{298} обычно с ростом степени замещения изменяются немонотонно. Например (в кДж/моль [1]):

$\text{CH}_3\text{-SiH}_3$	$\text{CH}_3\text{-SiH}_2\text{CH}_3$	$\text{CH}_3\text{-SiH}(\text{CH}_3)_2$	$\text{CH}_3\text{-Si}(\text{CH}_3)_3$
D_{298}	400 ± 42	431^*	477
			300

В работе также проанализированы графические зависимости свойство вещества - степень замещения l , проведены численные расчеты по энергиям разрыва связей выбранных соединений, согласующиеся с экспериментом.

Энергетика замещённых этилена

Тянтов А.В. (студент, 4 курс)

Научный руководитель: д.х.н., профессор Папулов Ю.Г.

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

В работе проведена оценка состояния численных данных по энтальпии образования и энергиям разрыва связи в замещённых этилена, выявлены отдельные закономерности. Например:

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

$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}_2$	$\text{C}_2\text{H}_5-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	
D_{298}	$728,4\pm 6,3$	$426,3\pm 6,3$	$310,9\pm 6,3$

2. Энергии разрыва связей D_{298} зависит от положения кратной связи в цепи молекулы Ср. (в кДж/моль[1]):

$\text{C}_2\text{H}_5-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	$\text{C}_2\text{H}_5-\text{CH}=\text{CHCH}_3$	
D_{298}	$310,9\pm 6,3$	$417,6\pm 8,4$

3. Величины D_{298} обычно уменьшаются с ростом степени замещения.

Ср. (в кДж/моль[1]):

$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}_2$	E - $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CHCH}_3$	Z - $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CHCH}_3$	
D_{298}	$728,4\pm 6,3$	$426,3\pm 6,3$	$425,1\pm 8,4$	$429,3\pm 8,4$

Численные расчеты там, где можно сделать сопоставления согласуются с экспериментом. и т.д.

Энергии разрыва связи в галогензамещённых алканах

Храброва Л.А. (студент, 4 курс)

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

В работе рассмотрены аддитивные методы и схемы расчёта; дана их классификация, охарактеризовано соподчинение.

В работе проведён анализ числовых данных по энергиям разрыва связей в галогензамещённых алканах, выявлены отдельные закономерности. Например:

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

$\text{CH}_3\text{--CH}_3$	$\text{CF}_3\text{--CF}_3$	$\text{CCl}_3\text{--CCl}_3$
377,4±0,8	413,0±5,0	285,8 ±6,3

2. Величины D_{298} с ростом степени замещения изменяются немонотонно. Ср. D_{298} (в кДж/моль) [1]:

$\text{CH}_2\text{F--CH}_2\text{F}$	$\text{CH}_2\text{F--CHF}_2$	$\text{CH}_2\text{F--CF}_3$
368,2±8,4	410,1±15,6	397,5 ±8,4

В работе были также проанализированы графические зависимости “Свойство – степень замещения”. Найдено, что эти зависимости в общем случае нелинейны, хотя линии замещения на одну и ту же группу симбатны между собой.

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

Список литературы

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

СЕКЦИЯ «ЮНЫЙ ХИМИК»

Химические превращения в художественной литературе

Косарская Д.С.(ученица 8 класса, Академическая гимназия ТвГУ)

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

Химические превращения окружают нас повсюду ещё с древних времён. Эти явления описаны даже в художественной литературе.

О возможности использования воды как источника тепловой энергии в своём произведении писал Ж. Верн:

“– Какое топливо заменит уголь? – Вода, – ответил инженер. – Вода? – переспросил Пенкроф...

Да, но вода, разложенная на составные части, – пояснил Сайерс Смит. – Без сомнения, это будет делаться при помощи электричества, которое в руках человека станет могучей силой. Да, я уверен, что наступит день и вода заменит топливо. Водород и кислород, из которых она состоит, будут применяться и раздельно. Они окажутся неисчерпаемым и таким мощным источником тепла и света, что углю до них далеко! Наступит день, друзья мои, и в трюмы пароходов станут грузить не уголь, а баллоны с двумя этими сжатыми газами, и они будут сгорать с огромнейшей тепловой отдачей... Вода – это уголь грядущих веков”.

В настоящее время уже существуют автомобили, которые в качестве топлива используют водород, который образуется при электрическом разложении воды. Предсказания героев Ж. Верна сбылись!

Писатели не только в своих произведениях описывали какие-то явления, но и пытались предугадать что-то новое и ещё неизведанное учёными. Возможно, что описанные в их произведениях химические превращения, стали причиной новых химических открытий!

Кислоты в природе и жизни человека

Орехов И.В. (ученик 8 класса, Академическая гимназия ТвГУ)

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

Кислоты в нашей жизни играют важную роль. Мы можем даже не подозревать о том, что в тех или иных вещах они есть. В данной работе рассмотрены свойства кислот, которые мы встречаем в природе и используем дома.

В животных и в растениях встречаются кислоты. Что между ними общего касается кислоты? – спросите вы. На самом деле, эти живые организмы объединяет, как ни странно, муравьиная кислота. Как пример растения, возьмем крапиву – она на своём стебле содержит микроворсинки – так называемые стрекательные. Они очень острые, пусть и мягкие – а внутри них и есть, та самая муравьиная кислота (HCOOH). Очевидно, что название этого вещества пошло от муравьев. Ведь именно они родоначальники этого вещества. Также способность к защите с помощью муравьиной кислоты позаимствовали осы и пчелы, для своего жала. Человек и для этой кислоты нашел применение, причем тоже касается пищевой промышленности. И тоже в качестве более сильного консерванта.

Дома широко применяется уксусная кислота (CH_3COOH). Разбавленный раствор уксусной кислоты называется уксус. Уксусом можно пользоваться везде, от кулинарии, до чистки водопровода.

В данной работе описана небольшая часть неорганических и органических кислот, которые встречаются в природе и которые человек использует дома и в производстве. Химия кислот и их свойств интересна и многообразна, и конечно, требует более глубокого изучения, и дальнейшего не только теоретического, но и практического исследования!

Тефлон - химическое чудо

Сапай П. (ученица 8 класса, Академическая гимназия ТвГУ)

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

В настоящее время различные виды пластмасс настолько широко используются в быту, что едва ли можно представить себе нашу жизнь без них. А полимеров химики создали великое множество и процесс изобретения всё новых и новых продолжается.

А что такое тефлон? Внешне материал тефлон – белое прозрачное вещество, похожее на парафин. Оказывается, что этот новый полимер обладает свойствами, делающими его уникальным. Его химическая стойкость оставляет позади такие материалы, как платина, кварц, графит и все известные на сегодня синтетические материалы. Материал тефлон сохраняет гибкость и не теряет эластичности в диапазоне температур от -70 до +250 градусов Цельсия. Материал тефлон отталкивает воду и масло, к нему ничего не прилипает. Он самый скользкий из всех известных материалов! В 1945 году материал тефлон стали наносить на сковороды.

Но у тефлона есть и недостаток – его мягкость!

И если в тефлоновом покрытии появляется прореха, через неё к металлической поверхности сковороды проникают кислоты и жиры, и тефлоновое покрытие начинает отслаиваться от основания.

Выделяемые из тефлона вещества вредны для человека, а минимальные дозы смертельны для птиц, которых мы держим в доме.

Вот каким бывает простое химическое чудо!

Для записей

**XIV научная конференция
аспирантов и студентов
химико-технологического
факультета**

28 мая 2015 года

Тверь

Тезисы докладов

Отпечатано с авторских оригиналов

Технический редактор А.В. Жильцов

Подписано в печать 11.06.2015. Формат 60x84 ¹/₁₆.

Усл. печ. л. 5,75. Тираж 50. Заказ № 253.

Редакционно-издательское управление

Тверского государственного университета

Адрес: 170100, г. Тверь, Студенческий пер. 12, корпус Б.

Тел. РИУ (4822) 35-60-63.