

Министерство образования и науки РФ
Российская Академия наук
Российский фонд фундаментальных исследований
Институт физической химии и электрохимии РАН
Марийский государственный технический университет
Казанский государственный университет
Институт физики молекул и кристаллов УНЦ РАН
Министерство образования и науки Республики Татарстан
МП “Магнитный резонанс”

СТРУКТУРА И ДИНАМИКА МОЛЕКУЛЯРНЫХ СИСТЕМ

Сборник тезисов докладов и сообщений на
XV Всероссийской конференции

“ЯЛЬЧИК-2008”

30 июня по 4 июля 2008 г.

МОСКВА – ЙОШКАР-ОЛА – УФА – КАЗАНЬ
2008

УДК 539.2, 541.18, 544
ББК 22.36

Структура и динамика молекулярных систем: Сб. тезисов докладов и сообщений на XV Всерос. конф. – Йошкар-Ола: МарГТУ, 2008. – 331 с.

Данный сборник является рабочим документом XV Всероссийской конференции «Структура и динамика молекулярных систем» и достаточно полно отражает тематику докладов и сообщений участников конференции состоявшейся в 2008 г. Издание адресовано специалистам, работающим в области физики, физической химии и химии молекул и молекулярных систем, а также молекулярной биологии.

Редакционная коллегия:

Чалых А.Е.

Никулова У.В.

Хасбиуллин Р.Р.

Щербина А.А.

Сбоник издан при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № **08-03-06048г**)

Материалы сборника напечатаны с представленных авторами оригиналов

Электронный журнал зарегистрирован в федеральной службе по надзору в сфере массовых коммуникаций, связи и охраны культурного наследия (свидетельство ЭЛ № ФС 77-31123).

УДК 539.2, 541.18, 544
ББК 22.36

© Марийский государственный
технический университет, 2008

Колонка редактора

Уважаемые читатели, перед вами первый выпуск нового журнала «Структура и динамика молекулярных систем», который в настоящее время зарегистрирован и будет выходить ежеквартально. Основу тематики будет составлять тематика одноименной ежегодной конференции. К началу конференции издавались сборники тезисов, а после завершения издавали сборник статей, причем число статей превышало 400 статей, что превышает объем многих журналов. Оперативная обработка такого объема материала представляет существенные трудности, как в техническом, так и экономическом плане. Все это вместе взятое и определило наш выбор электронного формата издания. Подобный подход, надо полагать, поможет решить ряд технических проблем, например, снять ограничение по объему и проблему цветных графиков и т.п.

Однако, главным в журнале является тематика представленного материала. Основа материалов – исследование молекулярной подвижности в гетерогенных средах определяет междисциплинарный характер нашего издания. Мы полагаем, что издание будет интересно физикам, химикам, биологам, геологам, медикам и специалистам многих прикладных отраслей знаний.

Тематика журнала представлена следующими разделами:

- Структура и динамика полимерных систем,
- Синтез полимерных систем и динамика молекул,
- Синтез, структура и динамика дендримеров,
- Водорастворимые полимеры,
- Полимерные сетки,
- Композитные системы;
- Биополимеры и биосистемы;
- Электролиты и полиэлектролиты;
- Нематические жидкости;
- Критические явления и фазовые равновесия;
- Процессы самоагрегации
- Наноструктуры и слоистые материалы;
- Пористые адсорбенты;
- Коллоидные и дисперсные системы;
- Мембранные материалы;
- Флюиды, в том числе квантовые, в пористых системах;
- Сорбционные явления
- Молекулярная подвижность в биомедицинских объектах,
- Теоретические методы исследования молекулярной подвижности молекулярных систем
- Математическое моделирование динамики молекулярных систем,
- Новые методики и инструментальные методы исследования молекулярной динамики и структуры молекулярных систем,

Также мы планируем издавать материалы конференций, где обсуждаются вопросы исследования молекулярной подвижности. В недалеком будущем мы планируем издание английского варианта журнала. Все статьи рецензируются (исключение составляют сборники тезисов конференций).

Безусловно, главным действующим лицом любого журнала являются его авторы, которые и определяют его научный и уровень. Я обращаюсь к ним с призывом публиковать свои результаты, которые позволят обеспечить нашему с вами детищу место в передовых рядах науки различных отраслей знания.

СТРУКТУРНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ РАЗБАВЛЕННЫХ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ

Масимов Э.А., Аббасов Х.Ф.

Бакинский Государственный Университет, Баку, Азербайджан
hakimabbasov@yahoo.com

Полиэтиленгликоль (ПЭГ) широко применяется в медицине, фармакологии и пищевой промышленности. Функциональная активность полиэтиленгликоля проявляется в водной среде и существенно зависит от термодинамического состояния этой водной среды. Он, в свою очередь, действует на структуру воды, в которой существует.

В работе исследовано влияние полиэтиленгликолей различных фракций на структуру воды методами низкочастотной диэлектротомии и вискозиметрии.

ПЭГ с молекулярными массами 3000 и 20000 были растворены в разбавленном водном растворе NaOH (0.1 М/л) и были измерены диэлектрические проницаемости, динамическая вязкость (η) и электропроводность (σ) полученных систем в интервале температур 293-353К, в концентрационном интервале ПЭГ 1 – 5%.

Были определены времена релаксации надмолекулярных частиц (НМЧ), существование которых следует из диаграмм Коула-Коула построенных для каждого раствора.

Установлено, что с ростом концентрации полимера время релаксации поляризации (τ) и соответственно, размеры НМЧ образованных в растворах растут, а с ростом температуры – уменьшаются.

Значения свободных энергий активации вязкого течения и движения ионов, вычисленных из измерений вязкости и электропроводности показало, что обе величины увеличиваются с ростом концентрации полимера.

Проверка закона Вальдена для исследованных растворов показало, что произведение $\eta\sigma$ с ростом температуры уменьшается. Этот факт свидетельствует, о том, что рост концентрации и молекулярной массы ПЭГ, в основном, затрудняет движение незаряженных агрегатов, а на движение ионов мало влияет. С другой стороны установлено, что произведение $\tau\sigma$ от температуры не зависит. Это позволяет сделать вывод, о том, что релаксация поляризации в рассмотренных растворах связано с движением ионов.

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА НАПОЛНЕННОГО КАРБАМИДНОГО ПЕНОПЛАСТА

Абдрахманова Л.А., Мубаракшина Л.Ф., Хозин В.Г.

Казанский государственный архитектурно-строительный университет

laa@ksaba.ru

Улучшение физико-механических показателей за счёт эффективного наполнения является главным резервом расширения масштабов применения пенопластов, в том числе, карбамидных. Но, наряду с возможностями изменения свойств пенопластов с помощью наполнения, существуют и трудности, связанные со спецификой образования полимерных пен.

Известно, что геометрия пор и однородность их распределения, в значительной степени определяет физико-механические характеристики ячеистых материалов. Поры оптимального размера и сферической формы, однородно распределенные в массе пенокомпозиции, способствуют улучшению прочностных и теплофизических характеристик материала.

С целью изучения влияния химически активного наполнителя (карбонатсодержащие добавки и др.) на характеристики пористой структуры карбамидного пенопласта проведены микроскопические исследования на электронном микроскопе EVO 50XVP-ZEISS, дополнительно оснащённым энергодисперсионным спектрометром INCA-350 для контроля элементного состава межпоровых перегородок.

Исходный пенопласт обладает анизотропностью поровой структуры, ячейки деформированы, чем объясняются низкие физико-механические показатели. Ячейки наполненного карбамидного пенопласта имеют преимущественно сферическую форму, достаточно однородны по размерам. Стержневой каркас более массивен. Элементный анализ структуры показал, что частицы наполнителя в большей степени скапливаются в недеформируемых узлах ячеистой структуры и практически не влияют на характер деформирования и разрушения пенопласта. Ввиду того, что размер частиц наполнителя составляет всего от 0,1 до 2 мкм, наполнение приводит к повышению прочности матрицы.

СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ БИОСОВМЕСТИМЫХ АМФИФИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Аблакова Ю.Р., Миргородская А.Б., Захарова Л.Я., Валеева Ф.Г., Коновалов А.И.

Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова

КазНЦ РАН, e-mail: lucia@iopc.knc.ru

Особенности химических и биохимических процессов, протекающих в высокоорганизованных системах на основе неионных ПАВ, обуславливаются наномасштабными размерами реакционной зоны и большой площадью межфазного слоя, которые определяют специфику поведения реагентов. Настоящая работа посвящена исследованию самоорганизации в системах на основе биосовместимых неионных соединений амфифильной и макромолекулярной природы, оценке их солубилизационной способности в отношении биологически активных субстратов – эфиров карбоновых кислот, а также установлению гидролитической стабильности соединений-«гостей». Методами тензиометрии и динамического светорассеяния определены концентрационные границы формирования агрегатов и их размеры в водных системах на основе синтетических блоксополимеров (Pluronic F-127, Тилоксапол) и близких к ним по структуре неионных ПАВ (Тритон-Х-100, Brij-35, Brij-97). В растворах неионных ПАВ величина критической концентрации мицеллообразования (ККМ) зависит от их гидрофильно-липофильного баланса и уменьшается в ряду Brij-35, Тритон-Х-100, Brij-97: 0.31; 0.2; 0.017 мМ соответственно. Выше ККМ в растворах образуются мицеллярные агрегаты, имеющие средний гидродинамический радиус 4.5-5.0 нм. Для Тилоксапола значение ККМ совпадает с Тритоном-Х-100. В растворах блоксополимеров по данным тензиометрии мицеллообразования не наблюдалось. Нами получены количественные параметры, характеризующие растворимость п-нитрофениллаурата (ПНФЛ) в растворах неионных амфифилов. Выявлено, что каталитическая активность в процессе щелочного гидролиза ПНФЛ для изученных систем изменяется симбатно с их солубилизационной способностью. Наибольший эффект, который проявляется в растворах тилоксапола (увеличение растворимости ПНФЛ в 14 раз и ускорение его гидролиза в 45 раз), объяснен с позиций особенностей структуры наноагрегатов, которые формирует это соединение в воде.

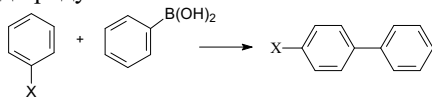
КАТАЛИЗ РЕАКЦИИ СУЗУКИ В ПРИСУТСТВИИ ДОБАВОК ГИДРОФИЛЬНЫХ ПОЛИМЕРОВ¹

Аблакова Ю. Р.,^a Ибрагимова А. Р.,^a Захаров В. М.,^b Захарова Л. Я.^{a,b}

^aИнститут органической и физической химии им. А.Е. Арбузова
Казанского научного центра РАН

^bКазанский государственный технологический университет

Реакция кросс-сочетания используется для синтеза биарильных фрагментов в органических молекулах. Биарилы находят широкое использование в качестве интермедиантов для производства фармацевтических препаратов, светодиодов, жидкокристаллических материалов и пр. В данной работе исследована реакция Сузуки-Мияуры, катализируемая хлоридом палладия в аэробных условиях в присутствии ряда гидрофильных полимеров: полиэтиленгликоля (ПЭГ), поливинилпирролидона (ПВП), полиэтиленimina (ПЭИ), а также изучено влияние молекулярной массы (ММ) и концентрации полимеров, а также природы галогена на выход продукта.



X=I (1), Br (2)

В присутствии ПЭГ выход конечного продукта в значительной степени зависит от молекулярной массы полимера (ММ 1000, 3000 и 15000). Наилучший результат в этой серии получен для ПЭГ с ММ 3000 (выход 46%). Использование ПВП позволяет достичь 30-35% конверсии субстрата. При введении в систему полиэтиленimina были обнаружены только следы продукта. Установлено, что замена бромбензола на иодбензол приводит к снижению выхода дифенила. Эта тенденция противоположна наблюдаемой в литературе серии реакционной способности, которая снижается в ряду галогенов I>Br>Cl. Количественный выход дифенила был получен при модификации полиэтиленгликолевого катализатора добавками додецилсульфата натрия выше критической концентрации мицеллообразования.

¹ Работа поддержана грантом Президента Российской Федерации МК-1427.2008.03

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ОТВЕРДИТЕЛЕЙ НА ПОВЕРХНОСТНЫЕ И АДГЕЗИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЭПОКСИДНЫХ ПОКРЫТИЙ НА МЕТАЛЛЕ

Алеева Я.И., Старостина И.А., Стоянов О.В.

Казанский государственный технологический университет

yanaaleeva@mail.ru

Поверхностные свойства имеют большое значение в адгезионных полимерных композициях. Силы взаимодействия молекул полимеров на поверхности материала отвечают за свойства системы в целом. В последнее время в промышленности распространен кислотно-основной подход к регулированию межфазных взаимодействий с целью оптимизации эксплуатационных характеристик полимерных композитов.

Согласно кислотно-основной теории наилучшее адгезионное взаимодействие на границе раздела фаз достигается, когда одна из фаз обладает кислотными свойствами, а другая – основными. Данная теория получила свое развитие в работах ведущих адгезионистов мира.

В качестве объектов исследования были выбраны композиции на основе эпоксидиановой смолы ЭД-20 с использованием широкого спектра отвердителей. Образцы эпоксидных покрытий формовались на металлических подложках из СТ-3 методом горячего отверждения при 170°C в течение 3-х часов.

Свободную поверхностную энергию (СПЭ) и ее составляющие оценивали посредством измерения величин контактных углов на поверхности образцов тестовыми жидкостями, среди которых должны присутствовать полярные, дисперсионные, а также модельные кислоты и основания Льюиса. Оценку адгезионной способности покрытия к металлу проводили методом катодного отслаивания. Для определения кислотно-основных составляющих СПЭ нами были выбраны два метода – метод Бергер (с определением параметра кислотности) и метод Ван Ос-са и др. (с определением кислотного и основного компонента СПЭ по отдельности) и проведен сравнительный анализ полученных данных.

Обнаружена зависимость адгезионной прочности эпоксидных покрытий от их поверхностно-энергетических и кислотно-основных характеристик. Данная зависимость находится в хорошем согласии с выводами кислотно-основной теории.

ТЕРМОСТОЙКИЕ ПОЛИКОНДЕНСАЦИОННЫЕ ПОЛИМЕРЫ КАК МЕМБРАННЫЕ МАТЕРИАЛЫ: ВЛИЯНИЕ НАДМОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ НА СЕЛЕКТИВНОСТЬ ГАЗОРАЗДЕЛЕНИЯ

Алентьев А.Ю.¹, Яблокова М.Ю.¹, Лазарева Ю.Н.², Видякин М.В.², Костина Ю.В.²,
Русанов А.Л.³, Ронова И.А.³, Кузнецов А.А.⁴

¹МГУ им. М.В. Ломоносова, Химический факультет,
119991, Москва, Ленинские горы, д.1, стр.3

²ИНХС им. А.В.Топчиева РАН, 119991, Москва, Ленинский просп., 29

³ИНЭОС им. А.Н. Несмеянова РАН, 119991, ГСП-1, Москва, В-334, ул. Вавилова, 28

⁴ИСПМ им. Н.С. Ениколопова РАН, 117393, Москва, ул. Профсоюзная, 70

Изучение связи между структурой термостойких полимеров для газоразделительных мембран и их свойствами является важной материаловедческой задачей. Изменение химической структуры фрагментов цепи в полимерах способствует изменению жесткости макромолекул, что влияет на их упаковку, и, следовательно, на газотранспортные характеристики полимерного материала.

Проведен анализ данных для образцов полимерных пленок более чем 20 полимеров различных химических рядов: полиимидов на основе диангидридов BPDA, BPADA, BTDA с различными по структуре и жесткости цепи диаминными фрагментами; полиимидов с фрагментами фенилхиноксалинов; полифенилхиноксалинов с различными заместителями в элементарном звене. На основании анализа показано, что существует взаимосвязь жесткости цепи, свободного объема и высоких значений селективности газоразделения. Существует оптимальная жесткость, при которой образуется наиболее упорядоченная надмолекулярная структура, которая характеризуется наибольшей селективностью разделения.

Достигнуть такой упорядоченной упаковки можно при проведении кондиционирования полимерных пленок в различных растворителях, при отжиге, при многоосной ориентации, а также с помощью других физических методов подготовки газоразделительных мембран.

Установлено, что как химическая модификация в процессе синтеза, так и направленная модификация физическими методами при подготовке мембран может привести к образованию оптимальной надмолекулярной структуры, необходимой для получения высокоэффективных мембранных материалов.

ФОРМИРОВАНИЕ НЕОДНОРОДНЫХ ПОВЕРХНОСТНЫХ СТРУКТУР ПОД ДЕЙСТВИЕМ ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

Андреев В.В.

ФГОУ ВПО «Чувашский государственный университет им. И.Н. Ульянова»

andreev_vsevolod@mail.ru

Цель настоящей работы – исследование неоднородных структур, образующихся на поверхности под действием импульсного лазерного излучения относительно слабой интенсивности с гауссовым поперечным распределением, при неоднородном потоке частиц на твердую поверхность.

Последние несколько лет интенсивно исследуются поверхностные явления, протекающие под действием лазерного излучения. Интерес, в первую очередь, вызван тем, что стало возможным создавать наноструктуры различных конфигураций на поверхности металлов, полупроводников и диэлектриков и связан с перспективами их широкого использования в микро-, опто- и акустоэлектронике. При этом, как правило, речь идет о таких условиях, при которых имеет место высокотемпературный нагрев вещества и его поверхность становится гофрированной. Вместе с тем представляет интерес рассмотреть для твердых тел такие возможности, когда лазерное излучение не вызывает сколь угодно значительного разогрева вещества, и механизм воздействия света представляется нетепловым. Обычно в этом случае механизм воздействия светового поля на адсорбированные атомы объясняется безызлучательной релаксацией электронного взаимодействия атома с поверхностью, способной привести к десорбции атома. Другим возможным механизмом является поляризация адсорбированных частиц световым полем и в некоторых случаях взаимодействие таких частиц между собой может быть существенным.

Результаты исследования показали, что при облучении светом малоомощного лазера на поверхности возникает коллективная миграция частиц в радиальном направлении либо за пределы освещенного пятна с образованием «кратеров», либо внутрь пятна с образованием «бугров». На форму возникающих поверхностных структур сильное влияние оказывает режим работы лазера, например, время действия облучения. Эффект также очень сильно зависит от вида адсорбированного атома и свойств твердой поверхности, на которую происходит адсорбция, и т.д.

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ И ИК-СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ВОДОРОДНОЙ СВЯЗИ В РАСТВОРАХ ГИДРОПЕРОКСИДА ТРЕТИЧНОГО БУТИЛА¹

Анисимова В.И., Суворова И.А., Батыршин Н.Н., Харлампиди Х.Э.
Казанский государственный технологический университет
Suvorova_Irina76@mail.ru

Первичными продуктами окисления углеводов являются гидропероксиды, способные к самоассоциации за счет образования водородных связей. Наличие таких ассоциатов может существенно влиять на кинетику и механизм процессов эпоксидирования, термического и каталитического распада, а также радикальных реакций, протекающих при окислении органических веществ в жидкой фазе.

В настоящей работе методами ИК-спектроскопии и квантовохимического расчета изучены процессы ассоциации одного из основных представителей этого класса гидропероксидов – гидропероксида третбутила (СН₃)₃СООН (ГПТБ).

В области 3200–3600 см⁻¹ изучались инфракрасные спектры растворов ГПТБ в декане, четыреххлористом углероде и хлорбензоле при концентрациях 0,01–0,7 м/л при температурах 25–85°С. Экспериментальная спектральная кривая аппроксимировалась суммой аналитических кривых, форма каждой из которых описывалась произведением функций Лоренца и Гаусса. Число аналитических кривых определялось методами ФА. Найдены величины констант ди- и тримеризации, а также термодинамические параметры самоассоциации в растворах ГПТБ.

Расчет равновесных структур и полных энергий самоассоциатов ГПТБ проводился с помощью программного пакета Gaussian 98, с использованием гибридного функционала (B3LYP) и базисного набора 6-311++G (df, p).

Квантово-химический расчет равновесных структур показал, что возможно существование как циклических, так и линейных самоассоциатов ГПТБ. Наличие ассоциатов различных форм было подтверждено методами ИК-спектроскопии.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке ПНИЛ 1.5.06

ИК-СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВНУТРЕННЕГО ВРАЩЕНИЯ И АССОЦИИИ В РАСТВОРАХ ГИДРОПЕРОКСИ- ДОВ ЭТИЛБЕНЗОЛА И ДИФЕНИЛМЕТАНА¹

Анисимова В.И., Суворова И.А., Батыршин Н.Н., Харлампиди Х.Э.
Казанский государственный технологический университет, г. Казань
Suvorova_Irina76@mail.ru

Гидропероксид, как первичный устойчивый продукт процесса окисления углеводородов, способен образовывать как внутримолекулярные, так и межмолекулярные водородные связи, образуя ассоциаты. Изучение процессов ассоциации гидропероксидов позволяет полнее оценить результаты, получаемые при проведении жидкофазного окисления углеводородов, а также делать прогнозы по коренному усовершенствованию технологии получения и применения гидропероксидов.

Методом ИК-спектроскопии (3100-3700 см⁻¹, 20-80°C) изучены внутреннее вращение и самоассоциации вторичных гидропероксидов в различных растворителях. Объекты исследования - растворы вторичных гидропероксидов в декане, четыреххлористом углероде, хлорбензоле: гидропероксид этилбензола (ГПЭБ), гидропероксид дифенилметана (ГПДФМ). Методами ИК-спектроскопии показано существование смеси гош-1 (с внутримолекулярной водородной связью) и гош-2-конформаций мономерных молекул ГПЭБ и ГПДФМ в неполярных растворителях и определена разность их энтальпий. На основе исследования ИК спектров установлено, что в растворах при концентрациях <0,6 моль/л ГПЭБ и ГПДФМ существуют в виде смеси мономеров, димеров и тримеров циклического и линейного строения. Исследования ИК-спектров при различных температурах позволили определить величины изменения энтальпий и энтропий при образовании различных самоассоциатов. Обнаружена сольватация гидропероксидов четыреххлористым углеродом и хлорбензолом и оценены термодинамические параметры взаимодействия с растворителем. Полученные данные показывают, что растворители типа хлорбензола, часто используемые при изучении каталитического и термического разложения гидропероксидов, не являются инертными. Поэтому константы скоростей большинства указанных реакций, приведённые в литературе, следует считать эффективными, включающими параметры ассоциации с растворителем.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке ПНИЛ 1.5.06

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ КАТИОНОВ С МОНОСЛОЯМИ И ПЛЕНКАМИ ЛЕНГМЮРА-БЛОДЖЕТТ КРАУНИРОВАННЫХ СОЕДИНЕНИЙ¹

Арсланов В.В., Селектор С.Л., Шейнина Л.С., Тарасова Н.А.,
Карпачева М.А., Райтман О.А.

Институт физической химии и электрохимии им. А.Н.Фrumкина
pcss_lab@mail.ru

Одно из основных направлений применения краун-эфиров и их производных экстракция катионов металлов, преимущественно щелочных и щелочноземельных, из водной среды в органическую. Причем обычно связываемые катионы присутствуют в водных растворах в виде пикратов. Задача проведенных исследований состояла в выяснении возможности связывания катионов щелочных и щелочноземельных металлов из водных растворов их солей ультратонкими пленками краунированных соединений, имеющих относительно низкие значения констант устойчивости соответствующих комплексов. В качестве таких соединений использовали 15-5-краунированные фталоцианины и олиготиофены, а также дифильный дицетилдиаз краун-эфир. Показано, что, несмотря на слабые взаимодействия краун-эфирных фрагментов в моно-слое Ленгмюра с катионами, находящимися в субфазе, последние способны осуществлять реорганизацию монослоя (своего рода «импринтинг»). При этом катионы, связываясь с краун-эфирными группами, индуцируют параллельное выстраивание соседних молекул. Такая ориентация способствует усилению π - π взаимодействий между фталоцианиновыми или тиофеновыми фрагментами, которые, в свою очередь, не только облегчают выжимание катионов из монослоя, но и вызывают его конденсацию при меньших значениях поверхностного давления. В случае дифильного дицетилдиаз краун-эфира при введении в субфазу катионов щелочных металлов площадь монослоя изменяется слабо, что свидетельствует об отсутствии эффективного связывания катионов диазкрауном. Установлено, что даже длительная экспозиция пленок Ленгмюра-Блоджетт исследуемых краун-тиофенов и краун-фталоцианинов в водных растворах, содержащих ионы щелочных или щелочноземельных металлов, не приводит к существенным изменениям их оптических и электрохимических характеристик.

¹ Работа выполнена при поддержке Программы №8 Президиума РАН

ВЛИЯНИЕ КАТИОН-АКТИВНОГО КРАУН-ЭФИРА НА ДВИГАТЕЛЬНУЮ АКТИВНОСТЬ ЖИВОЙ КЛЕТКИ И МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

Ахмадеева А.К.

Казанский государственный университет

Работа является продолжением наших исследований (1999-2003гг) по изучению действия катион-активных соединений и катионов калия на физиологические функции живой клетки и межмолекулярные взаимодействия. Цель работы – исследование молекулярно-структурных механизмов, участвующих в регуляции двигательной активности клетки. Используются в работе супрамолекулярные катион-активные органические соединения дициклогексан-18-краун-6 (краун-эфиры, КЭ) и криптанд [2.2.2]. В качестве тест-объекта использовали *Paramecium caudatum*, микроскопическое животное, тип Protozoa, как калий – зависимую культуру, молекулярный механизм формирования многих типов поведенческих реакций, которых хорошо изучен.

Опыты показывают, что нормальный мембранный потенциал у *Paramecium caudatum* около 25 милливольт, и он достигается разницей катионной концентрации внутри клетки и во внешней среде в 10-30 раз, при внутриклеточной около 20 mM. Сглаживание градиента по калию по обе стороны мембраны сопровождается снижением мембранного потенциала и функциональной активности объекта, - движение клеток замедляется. В вариантах опытов выявили, что катион-активные супрамолекулярные соединения краун-эфиры и криптанд [2.2.2], способные брать в «ловушку» своей кольцевой молекулы однозарядные катионы, и благодаря мембранной активности, могут влиять на динамику двигательной активности объекта двояко, от ускорения до замедления, в зависимости от концентрации.

Трансмембранная разность потенциалов, возникающая благодаря градиенту ионов на мембране, является одним из источников энергии для двигательной активности и изменения скорости движения клеток.

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ВОДЫ В СОСУЩЕСТВУЮЩИХ ФАЗАХ ДВУХФАЗНЫХ СИСТЕМ ДЕКСТРАН- ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЬ-ВОДА

Масимов Э.А., Багирова С.Р., Багиров Т.О.
НИИ «Физических Проблем», БГУ, Баку
baghirov-f@mail.ru

В работе изучена ширина и химический сдвиг линии ЯМР протонов воды в верхней и нижней фазах двухфазной системы декстран-полиэтиленгликоль (ПЭГ)-вода. ЯМР спектры были сняты на спектрометре Bruker-300. Для lock сигналов использовали капли тяжелой воды. Оказалось, что во всех случаях ширина линии ЯМР протонов воды имеет большее значение в фазах, обогащенных декстраном, чем в фазе, обогащенной полиэтиленгликолем, а сама линия смещается в область слабых полей. В фазе, обогащенной полиэтиленгликолем, ширина линии ЯМР практически совпадает с шириной линии ЯМР для чистой воды.

В литературе представлены очень многие экспериментальные данные о том, что фазовое расслоение в системах полимер-полимер-вода происходит в результате возникновения двух различающихся сосуществующих, но взаимно нерастворимых структур и/или состояния воды. Но все эти эксперименты дают качественное объяснение о механизме фазового расслоения в этих системах. Поэтому подтверждение гипотезы о главенствующей роли структуры (состояния) воды при образовании двухфазных водных полимерных систем другими точными методами остается актуальным.

Полученные данные при анализе ЯМР спектры верхней и нижней фаз двухфазные системы декстран-ПЭГ-вода показывают, что во первых, структуры воды сосуществующих фаз двухфазной системы декстран-ПЭГ-вода отличаются, и причем вода в фазе, обогащенной декстраном, более структурирована. Отдельными опытами рассмотрены ЯМР спектры гомогенной системы декстран-вода, ПЭГ-вода и декстран-ПЭГ-вода. Сравнивая эти спектры установлено, что отличие структуры воды в сосуществующих фазах двухфазной системы получается именно в результате фазового расслоения в системах декстран-ПЭГ-вода.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕДЕНИЯ ПЛЮРОНИКОВ В СИСТЕМЕ ВОДНЫЙ РАСТВОР/ГЕКСАН С ПОМОЩЬЮ МЕТОДА СЦИНТИЛЛИРУЮЩЕЙ ФАЗЫ¹

Бадун Г.А., Чернышева М.Г., Тясто З.А., Мелик-Нубаров Н.С.
*Московский Государственный Университет им. М.В. Ломоносова,
Химический факультет
badun@radio.chem.msu.ru*

Амфифильные блок-сополимеры этиленоксида и пропиленоксида, называемые также плюронидами, являются хорошо известными поверхностно-активными веществами (ПАВ). Благодаря своей низкой токсичности они нашли широкое применение в медицине и фармакологии. Было показано, что соотношение пропиленоксида и этиленоксида в плюрониде определяет их физико-химические свойства и биологическую активность. Однако более строгим критерием, позволяющим предсказывать поведение плюронидов в биологических системах, является коэффициент распределения в системе вода/гексан, пропорциональный средству полимеров к липидным мембранам.

Применение метода сцинтиллирующей фазы для изучения коэффициентов распределения плюронидов в системе вода/гексан позволило получить уникальную информацию о поведении в ней плюронидов. В данной работе проведено систематическое исследование распределения между фазами и адсорбции на межфазной границе ряда плюронидов в системе водный раствор/гексан. Определены значения коэффициентов распределения при различных соотношениях объемов фаз и получены изотермы адсорбции веществ на межфазной границе.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 06-03-33036

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭФФЕКТОВ НЕГАУССОВОСТИ ФЛУКТУАЦИЙ СЕГМЕНТОВ КУНА МЕТОДОМ МОНТЕ-КАРЛО¹

Балакирев Н.А., Фаткуллин Н.Ф.

Казанский государственный университет, кафедра молекулярной физики

nikitana1987@mail.ru.

Методом динамического Монте-Карло моделировалась динамика свободно-сочленённых цепей. Были исследованы цепочки, состоящие из 5, 10, 20, 30, 40 и 50 сегментов.

Были получены зависимости среднеквадратичного смещения сегментов Куна цепи, корреляционная функция радиуса Флори от времени. Они позволили определить коэффициент самодиффузии D , терминальное время релаксации τ_1 и значение радиуса Флори.

С использованием этих данных было рассчитано характеристическое соотношение:

$$\left\langle \left\langle \frac{(D^* \tau_1)_{PC\ model}}{(D^* \tau_1)_{Rouse\ model}} \right\rangle \right\rangle_{corners} = 3 \pm 0,6$$

Найденное отличие в модели Рауза отражает негауссовость длины сегмента Куна. И как следствие влияние эффекта негауссовости свелось к изменению множителя, стоящего перед силой, отражающей взаимодействие сегментов в цепи (энтропийным слагаемым).

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант №357)

СТРУКТУРНАЯ УПОРЯДОЧЕННОСТЬ И ДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НЕКОТОРЫХ НЕМАТИЧЕСКИХ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СИСТЕМ

Бежанова Л.С., Багдасарян З.В.

Институт прикладных проблем физики НАН РА,

libezhanova@mail.ru

Вопросы молекулярной структуры и динамических свойств жидкокристаллических мезофаз связаны с общей проблемой: каким образом скорости молекулярных движений связаны со специфической структурой ЖК фазы. В работе исследовано влияние особенностей структурных фрагментов молекул нематических жидких кристаллов (НЖК) на молекулярную подвижность (методом ЭПР), на процессы диэлектрической релаксации и термостабильность мезофаз в НЖК системе. Объектами исследования являлись НЖК: 4-цианофенил-4'-гептилбензоат - $C_7H_{15}-C_6H_4-COO-C_6H_4-CN$ [Кр-43°C-Н-58°C-ИЖ] - {I}; 4-пентил-4'-цианобифенил - $C_5H_{11}-C_6H_4-C_6H_4-CN$ [Кр-24°C-Н-36°C-ИЖ]- {II}; гексилоксифенил-4'-бутилбензоат - $C_4H_9-C_6H_4-COO-C_6H_4-OC_6H_{13}$ [Кр-32°C-Н-49°C-ИЖ] - {III} и их системы. Из анализа формы линии спектров ЭПР получено, что для исследуемых систем параметр анизотропии вращения $Q = \tau_{\perp} / \tau_{\parallel}$ в области «быстрых вращений» не зависит от температуры и равен $Q = 2,6 \pm 0,3$; оценены значения локальной вязкости η , определены и исследованы температурные зависимости параметра порядка S и энергии активации вращения E_a (рис.1).

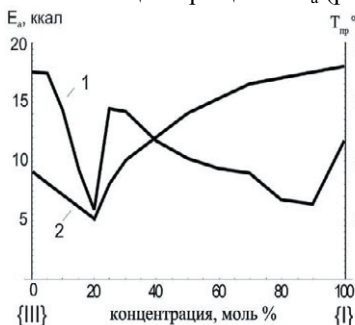


Рис.1. Концентрационная зависимость E_a (1) и $T_{пр}$ (2) для {III}/ {I} ЖК системы.

Отметим, что уменьшение E_a при одновременном увеличении $T_{пр}$ не может быть объяснено в рамках теории среднего поля. Полученные неаддитивные концентрационные зависимости, η , $T_{пр}$ и E_a , которые свидетельствуют об изменении характера межмолекулярного взаимодействия (установлено появление индуцированной и реентрантной мезофаз) по сравнению с исходными компонентами, подтверждается и экспериментальными результатами диэлектрических измерений.

О КИНЕТИКЕ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ В НЕМАТИЧЕСКОМ ЖИДКОМ КРИСТАЛЛЕ В ПРИСУТСТВИИ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО, АКУСТИЧЕСКОГО ПОЛЕЙ

Бежанова Л.С., Багдасарян З.В.

Институт прикладных проблем физики НАН РА,

libezhanova@mail.ru

Настоящая работа посвящена исследованию влияния электрических, акустических полей, состава жидкокристаллической системы (ЖК) на процесс формирования фазовой границы и скорость ее продвижения при нематико-изотропном (Н-И) фазовом переходе (ФП). При напряжениях выше порогового в НЖК с $\Delta\epsilon < 0$ в электрическом поле наблюдается режим неустойчивости. Этот режим меняет картину дефектов в НЖК и влияет на вероятность спонтанного образования зародыша новой фазы, а следовательно, на скорость ФП. Нами для измерения скорости ФП использована зависимость изменения интенсивности проходящего света от продвижения фазовой границы.

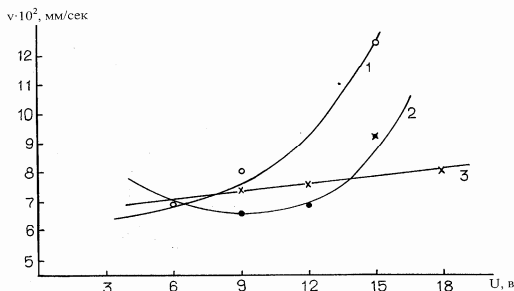


Рис. 1. Зависимость скорости фазового перехода Н-И в ЭББА от напряжения электрического поля: 1-100 Гц; 2-500 Гц; 3-1кГц.

На рис. 1 приведены зависимости скорости фазовых переходов от напряжения электрического поля при частотах 100, 500, 1000 Гц для случая планарной ориентации жидкокристаллического слоя толщиной 50 мкм. Экспериментально обнаружено многократное уменьшение скорости ФП при воздействии

переменного электрического поля. Установлена зависимость формы фазовой границы от геометрии исследуемого ЖК слоя, показано увеличение вероятности спонтанного образования зародыша новой фазы, понижение температуры и сокращение времени Н-И ФП в поле ультразвуковой волны.

НАНОСТРУКТУРЫ НА ОСНОВЕ КАТИОННОГО ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТА И АНИОННЫХ ПАВ В ВОДНО-ЭТАНОЛЬНЫХ СРЕДАХ¹

Безруков А.Н., Шилова С.В., Третьякова А.Я., Архипов В.П., Барабанов В.П.

Казанский государственный технологический университет,

artem-bezrukov@rambler.ru

Самоорганизация в системах полимерный электролит–мицеллообразующее поверхностно-активное вещество приводит к образованию наноразмерных агрегатов, которые по своим физико-химическим свойствам существенно отличаются от индивидуальных компонентов системы. Особенно актуальными являются исследования процессов агрегации полиэлектролитов с ПАВ в смешанных водно-органических средах, поскольку многие технологические и биологические процессы связаны с формированием комплексов полиэлектролит – ПАВ именно в таких средах.

В настоящей работе комплексом физико-химических методов (динамическое светорассеяние, вискозиметрия, кондуктометрия, ЯМР-самодиффузии и потенциометрия с применением ион-селективных электродов) исследованы конформационное и ионизационное состояния катионного полиэлектролита (кватернизованного поли-4-винилпиридина), определены ККМ и размеры мицелл ряда анионных ПАВ (алкилсульфатов натрия) и получены данные о структуре и размерах смешанных агрегатов полиэлектролит–ПАВ в водно-этанольных средах.

Показано, что физико-химические свойства катионного полиэлектролита, анионных ПАВ и агрегатов на их основе существенно зависят от состава смешанного растворителя и процесс формирования наноструктур в водно-спиртовых средах следует рассматривать как систему конкурирующих взаимодействий полимер–ПАВ, полимер–растворитель, ПАВ–растворитель.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке АН РТ, договор № 07-7.4.2.

РЕОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ЭКСТРУДЕРНОЙ ТЕХНОЛОГИИ СИНТЕЗА И ФОРМОВАНИЯ ИЗДЕЛИЙ ИЗ БИОДЕГРАДИРУЕМЫХ ПОЛИМЕРОВ ДЛЯ МЕДИЦИНЫ¹

Белоусов С.И., Овчинникова Т.Н., Праздничный А.М., Чвалун С.Н.

Федеральное государственное унитарное предприятие "Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я.Карпова"

sergeybelousov@mtu-net.ru

На основе лактидов и гликолидов синтезированы биodeградируемые материалы для медицины. Полимеризацию проводили на олово содержащих катализаторах при температурах 150 - 170°C. Методом ПМР-спектроскопии контролировали конверсию каждого из мономеров и структуру образующихся сополимеров.

В данном докладе обсуждаются реологические аспекты одновременного синтеза и формования в экструдере различных изделий, таких как шовные материалы (монопнити), пленки, нетканые атравматические повязки. Традиционно синтез полимеров осуществляется в реакторах периодического действия без перемешивания. Далее полимер подвергается переработке через расплав. Полимеры термостабильны в узком температурно-временном интервале и подвержены термодеструкции. Во время синтеза при отсутствии перемешивания в реакционной массе наблюдается градиент по температурам и неравномерное распределение катализатора. В результате образуется полимер с широким ММР и большой долей низкомолекулярной фракции. Исходные мономеры кристаллические порошки. Предложен способ синтеза в экструдере полимеров с одновременной непрерывной переработкой их в изделия. Экструдер, фактически, является реактором постоянного действия. На входе загружается порошок мономера с катализатором, на выходе получают готовые изделия. Постоянное перемешивание и стабильный температурный режим позволяют получать полимеры с узким ММР, высокой ММ, и удовлетворительными физико-механическими свойствами.

¹ Работа финансируется РФФИ 07-03-13544 - офиц

ОПИСАНИИ ДИНАМИКИ БЕЛКОВОЙ МОЛЕКУЛЫ УРАВНЕНИЕМ УЛЬТРАМЕТРИЧЕСКОЙ ДИФФУЗИИ

Аветисов В.А., Биколов А.Х.

*Институт химической физики им. Н.Н.Семенова РАН, 119991 Москва ул., Косыгина 4
bikulov1903@rambler.ru*

При описании динамики сложных макромолекулярных систем, к которым относится и белки, осознается недостаточность традиционных физических моделей, и активно ищутся подходы, так или иначе связанные с представлениями об иерархической упорядоченности. В докладе будет рассмотрена новая феноменологическая модель динамики белка, в основу которой положен постулат об ультраметрическом пространстве состояний белковой молекулы. В этом случае, динамика белка понимается как марковское случайное блуждание в ультраметрическом пространстве. В рамках данной феноменологии будут рассмотрены два экспериментально изученных процесса, относящихся к динамике белковой молекулы – аномальная кинетика связывания СО миоглобином и аномальная спектральная диффузия в белках. Будет показано, что указанный выше ультраметрический постулат сильно упрощает задачу описания динамики белка на многомерном, экстремально сложном энергетическом ландшафте, однако, с другой стороны, это «упрощение» оказывается релевантным задаче описания релаксационных и кинетических процессов, контролируемых динамикой белка. Мы полагаем, что ультраметричность может оказаться столь же фундаментальной для понимания белка, как, например, пространственная симметрия кристаллов оказалась в свое время для понимания их свойств.

ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ПЕРСПЕКТИВ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ПОЛИОЛЕФИНКЕТОНОВ НА ОСНОВАНИИ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ПОВЕРХНОСТЕЙ¹

Богданова Ю.Г.*, Должикова В.Д.,* Попова М.Ю.*, Голодков О.Н.***, Белов Г.П.**

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

bogd@colloid.chem.msu.ru

**Институт проблем химической физики РАН, *gbelov@icp.ac.ru*

Энергетические характеристики поверхностей полимеров на различных межфазных границах, а также их изменение при длительном контакте полимерных материалов с жидкими средами различной природы во многом определяют возможность применения полимеров для решения конкретных практических задач.

Методом смачивания определены энергетические характеристики поверхностей новых полимеров класса полиолефинкетон: двойного сополимера пропилен-СО (PCO) и тройных сополимеров этилена и СО с пропиленом (PECO) и бутеном-1 (BECO) на границах с воздухом, полярной (вода) и неполярной (октан) фазами.

Введение этилен-СО блоков в структуру полимерной цепи приводит к увеличению удельной свободной поверхностной энергии сополимеров (σ_s) за счет увеличения ее полярной составляющей. Показано, что для тройных сополимеров значение σ_s определяется относительным содержанием этилен-СО блоков в макромолекулах. Увеличение длины боковой цепи приводит к возрастанию межфазной энергии тройных сополимеров на границе с октаном ($\sigma_{s(o)w}$) за счет увеличения ее дисперсионной составляющей. Значения межфазной энергии PECO и BECO на границе с водой ($\sigma_{s(w)w}$) позволяют рекомендовать их для дальнейших медико-биологических исследований в качестве кровесовместимых материалов. Сопоставление значений $\sigma_{s(o)w}$ и $\sigma_{s(w)w}$ показывает, что PCO может быть использован в качестве адгезива при совмещении неполярных фаз при создании композиционных материалов.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 07-03-00363а

МЕТОД СМАЧИВАНИЯ В ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЯХ ПОВЕРХНОСТНЫХ СВОЙСТВ ТВЕРДЫХ ТЕЛ¹

Богданова Ю.Г., Должикова В.Д.

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

bogd@colloid.chem.msu.ru

При исследовании поверхностных свойств твердых тел, а также поверхностных и объемных свойств жидкостей чувствительным и экспрессным является метод смачивания. Развитие молекулярной теории смачивания, надежных методик очистки и стандартизации твердых поверхностей и жидкостей, современных методов обработки экспериментальных результатов значительно расширили информативные возможности метода.

Измерение краевых углов в различных условиях позволяет получить информацию о состоянии твердой поверхности: оценить коэффициент шероховатости, степень химической неоднородности, определить энергетические характеристики на различных межфазных границах, при этом оценить вклад дисперсионных и полярных компонент энергии межмолекулярных взаимодействий граничащих фаз. Для низкоэнергетических поверхностей с использованием изотерм краевых углов смачивания можно рассчитать адсорбцию ПАВ на границе твердая поверхность-раствор, а для смешанных адсорбционных слоев ПАВ - рассчитать их состав. Важный аспект использования метода – исследование адсорбционных слоев поверхностно-активных веществ (ПАВ), белков, самоорганизующихся структур (например, тиолов, дисульфидов, алкансиланов, краун-эфиров), возникающих при химическом модифицировании твердой поверхности и при переносе уже сформированных слоев (метод Ленгмюра-Блоджетт). Краевыми углами можно контролировать конформационные изменения макромолекул в объеме раствора, определять изоэлектрическую точку полиэлектролитов, критическую концентрацию мицеллообразования ПАВ. Измерение краевых углов позволяет определить поверхностное натяжение жидкостей, а также исследовать кинетику адсорбции ПАВ и белков на межфазных границах раствор-воздух и раствор-твердое тело.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 07-03-00363а

ИССЛЕДОВАНИЕ РАСТИТЕЛЬНЫХ ЭКСТРАКТОВ МЕТОДОМ ЭПР

Богушевич С.Е., Матвейчук С.В.

Институт физико-органической химии НАН Беларуси, г. Минск

bse@ifoch.bas-net.by; msv@ifoch.bas-net.by

Антиоксидантная активность лекарственных растений и их экстрактов связана с участием содержащихся в них веществ в реакциях с радикалами, возникающими в организме в процессе метаболизма и при протекании ряда заболеваний. При этом парамагнитные центры (ПМЦ), содержащиеся в растениях, оказываются вовлеченными в эти процессы. Важную информацию об их механизме дает изучение природы ПМЦ.

Методом ЭПР-спектроскопии исследованы сухие экстракты коры дуба и шелухи репчатого лука, полученные из полярных растворителей – воды и этанола. В исходном растительном сырье обнаружено несколько видов ПМЦ. Первый, обуславливающий псевдоизотропный сигнал ЭПР с шириной линии $\Delta H=0,6$ мТ и g -фактором $g(\text{iso})=2,0051$, отнесен к типу семихинонных радикалов (СР). Вторым, характеризующийся 6-компонентным сигналом в области $g=2,003$ с константой $A=9,6$ мТ разрешенной СТС, и третий, с $\Delta H\sim 52$ мТ и $g=2,00$, представляют собой ионы Mn^{2+} , различающиеся, вероятно, степенью спин-спинового взаимодействия. Четвертый, описываемый широкой линией с $\Delta H\sim 70$ мТ; $g\sim 2,084$ и линией в слабом поле с $g=4,13$ и $\Delta H\sim 8$ мТ, идентифицирован как ионы Fe^{3+} . Обнаружено явление диффузии ионов металлов из растительного сырья только в водный экстракт. В то же время СР переходят с малыми изменениями параметров ($g(\text{iso})=2,0044$; $\Delta H=0,5$ мТ) как в водный, так и в спиртовой экстракт. При этом, как показано на примере сухих экстрактов луковой шелухи, их содержание уменьшается: в первом случае в 5 раз, во втором – в 10. Напротив, при хранении водного экстракта луковой шелухи в виде раствора количество СР по сравнению с исходным резко возрастает: через 3 недели оно увеличивается в 5 раз, через 5 недель – почти в 30. Одновременно наблюдается уменьшение концентрации ионов Mn^{2+} и накопление ионов Fe^{3+} , что, вероятно, связано с превращениями $\text{Mn}^{2+}\rightarrow\text{Mn}^{3+}$ и $\text{Fe}^{2+}\rightarrow\text{Fe}^{3+}$. При этом сигнал ЭПР от Fe^{3+} претерпевает сильное сужение до $\Delta H\sim 28$ мТ с последующим уширением до $\Delta H\sim 4,15$ мТ. Сделано предположение об образовании в водном растворе разных типов мостиковых комплексов Fe^{3+} . В сухих экстрактах симметрия окружения ионов Mn^{2+} представляется близкой к октаэдрической.

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРОЕНИЯ КОМПЛЕКСА ХЕЛАТНОГО СОРБЕНТА ФИБАН X-1 С ИОНАМИ МЕДИ МЕТОДОМ ЭПР

Богушевич С.Е., Грачек В.И.

Институт физико-органической химии НАН Беларуси, г. Минск

bse@ifoch.bas-net.by; grachek@ifoch.bas-net.by

Выбор ионообменных материалов для решения конкретных задач в значительной степени определяется способностью избирательно извлекать ионы металлов из водных растворов. Волокнистый хелатный амфолит ФИБАН X-1, содержащий иминодиацетатные функциональные группы $-N(CH_2)_2(COO^-)_2$, с высокой избирательностью и эффективностью сорбирует ионы меди из растворов сложного состава, содержащих также ионы Co, Ni, Cd, Pb, Ca. Этот факт указывает на образование устойчивых Cu-ионитных комплексов, исследованию строения которых методом ЭПР-спектроскопии посвящена данная работа. Сорбция ионов Cu^{2+} ФИБАН X-1 в H^+ , Na^+ - смешанной форме проведена из растворов с равновесными значениями pH 3,8-7,4. Концентрация сорбированных ионов составляла 0,22 мг-экв/г волокна. Определены основные спектральные параметры ионов Cu^{2+} для образцов разной степени гидратации. Сравнением с соответствующими литературными данными по карбоксильным катионитам, соединениям меди с карбоновыми и аминокислотами показано, что в изолированном состоянии ионы Cu^{2+} находятся в кристаллических полях тетрагональной симметрии D_{4h} . На основании заниженных значений $g_{\parallel}=2,253-2,260$ сделано предположение о вхождении в координационную сферу металла двух атомов азота, вероятно, в осевое положение. Остальные 4 угловые положения на плоскости должны занимать атомы кислорода, по-видимому, 4-ех карбоксильных групп от двух иминодиацетатных. Обнаружено слабое возрастание величины g_{\parallel} и уменьшение константы СТС A_{\parallel} в ряду гидратированный – воздушно-сухой – дегидратированный ионит, что говорит об упрочнении связей ионов Cu^{2+} с аксиальными атомами азота. Напротив, обратная тенденция в их изменении, происходящем с увеличением pH от 3,8 до 6,1, свидетельствует об усилении экваториальных металл-карбоксильных связей. Это должно способствовать улучшению сорбции Cu^{2+} , что и наблюдается в области pH=6. Моделированием спектров ЭПР установлены параметры псевдоизотропного сигнала, отнесенного к ассоциатам комплексов с обменными взаимодействиями между ионами меди.

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ПЕРЕСТРОЕК ВОДОРОДНЫХ СВЯЗЕЙ НА СВОЙСТВА МЕМБРАН ПАНИ:МФ-4СК¹

Боева Ж.А., Сергеев В.Г., *Пинус И.Ю., *Ильина А.А., *Стенина И.А., *Ярославцев А.Б.

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

**ИОНХ им. Н.С. Курнакова РАН, Москва*

Для получения растворимого, способного к пленкообразованию полианилина (ПАНИ) исследована матричная полимеризация анилина (АНИ) в присутствии полианиона (ПА) МФ-4-СК. Установлено, что в интервале составов реакционной смеси [АНИ]/[ПА] 0,01-1,5 образуется растворимый полиэлектролитный комплекс. С помощью ИК-спектроскопии показано, что увеличение количества АНИ в исходной реакционной смеси в пленках ИПЭК количество связанной воды практически линейно уменьшается в области составов 0,1 – 0,3, достигая минимального значения, которое остается постоянным при соотношениях $>0,3$. При этом протонная проводимость мембран экспоненциально уменьшается с 0,1 См/см до 0,02 См/см.

Изучена полимеризация АНИ в бинарном растворителе изопропанол - вода с объемными долями компонентов растворителя 66:34 и 3,4:96,6 и обнаружено, что увеличение содержания воды в исходной реакционной смеси приводит к образованию продукта с более высокой электронной проводимостью, а также существенно ухудшает пленкообразующие свойства растворов ИПЭК.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке ФЦП "Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007-2012 годы" и программы фундаментальных исследований РАН «Создание и изучение макромолекул и макромолекулярных структур новых поколений» и гранта РФФИ 05-03-33156

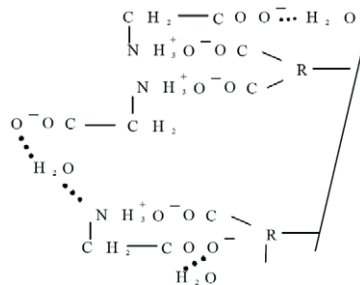
СТРОЕНИЕ КОМПЛЕКСОВ АМИНОКИСЛОТ В ФАЗЕ КАРБОКСИЛЬНОГО КАТИОНООБМЕННИКА

Бондарева Л.П., Селеменов В.Ф., Овсянникова Д.В.
Воронежская государственная технологическая академия
larbon@mail.ru

В работе установлена природа супрамолекулярных соединений, образующих при поглощении метионина и глицина промышленными карбоксильными катионообменниками КБ-2 и КБ-4 с применением спектроскопии в ИК- и УФ - области, сорбционного и потенциометрического методов.

Сравнение ИК-спектров исходных форм ионообменников и образцов, работавших в различных средах, позволяет установить, что основные изменения наблюдаются в области 1750 – 1690 см⁻¹ и обусловлены изменениями в валентных колебаниях групп С=О в –СООН катионообменников при сорбции катионов аминокислот. Колебания аминогрупп связанных катионов проявляются в области 1630 – 1610 см⁻¹ (асимметричные деформационные колебания группы ⁺NH₃) и 1563 –1546 см⁻¹ (симметричные деформационные колебания). Спектры поглощения растворов метионина в УФ-области, полученного десорбцией из катионообменника, свидетельствуют об изменении характера спектров по сравнению с раствором аминокислоты, не подвергавшейся сорбции.

Установлено, что из кислых растворов возможна необменная сорбция аминокислот, а из нейтральных и щелочных растворов ионообменное поглощение с переносом протона от карбоксильной группы катионообменника к карбоксильной группе аминокислоты в случае сорбции цвиттер-иона и к аминогруппе в случае сорбции аниона, как показано на схеме.



Полученные в работе при 400-кратном увеличении фотографии структуры поверхности зерен ионообменника в различных формах с помощью камеры-окуляра, свидетельствуют об увеличении гидрофильности поверхности катионнообменников после сорбции биологически активных веществ, способных встраиваться в подобную им органическую матрицу иона и обра-

зовывать супрамолекулярные системы.

СОРБЦИЯ ПАРОВ ВОДЫ ПОЛИАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ¹

Борисевич А.А., Кулагина Г.С.*, Чалых А.Е., Авгонов А.

Институт физической химии и электрохимии РАН

**Институт проблем химической физики РАН*

В работе получены и проанализированы данные по сорбции паров воды полиакриловой кислотой (ПАК).

Исследовали порошки и пленки ПАК различных молекулярных масс (ММ) Для сравнения получена информация о сорбционных свойствах пространно шитых образцов ПАК. Образцы ПАК охарактеризованы методами ТГА и ДСК. Получены деформационно-прочностные параметры пленок ПАК с различным содержанием воды.

Исследования проводили при $T=25^{\circ}\text{C}$ эксикаторным методом в интервале относительных давлений пара (p/p_s) от 0,2 до 0,95. Была использована интегральная методика проведения эксперимента. Отдельные измерения выполнены на вакуумных весах Мак-Бена.

Получены кинетические кривые сорбции. Показано, что они относятся к типу фиковских. Оценены концентрационные зависимости коэффициентов диффузии, которые изменялись в диапазоне от $\sim 10^{-8}$ до $\sim 10^{-10}$ cm^2/c .

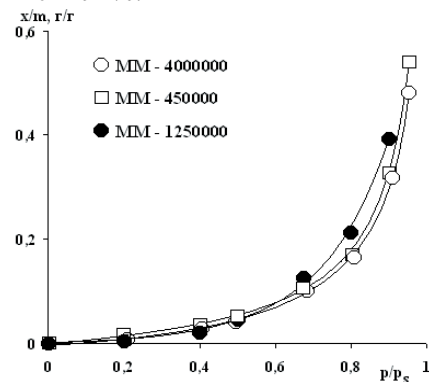


Рис. 1. Изотермы сорбции порошков ПАК.

Построены изотермы сорбции (рис. 1). Установлено, что они вогнуты относительно оси абсцисс. При $p/p_s=0,8$ наблюдается переход раствора полимера из стеклообразного в высокоэластическое состояние. Показано, что сорбционная емкость ПАК не зависит от ММ линейного полимера. Сорбционную емкость можно регулировать введением сшивок и изменением термической предыстории образцов. Изотермы сорбции про-

анализированы в рамках моделей двойной сорбции, гидратных чисел и термодинамического подхода.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 08-03-00245а

СТРУКТУРНЫЕ И ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННЫХ БИТУМНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Борисов С.В., Кемалов А.Ф., Кемалов Р.А., Лыгина Т.З., Гревцев В.А
КГТУ, ФГУП «ЦНИИгеолнеруд»,
mastika83@mail.ru

Разработка технологий модификации битумов различных марок с целью получения кровельных гидроизоляционных материалов с заданными свойствами и праймеров на их основе является актуальной задачей. Особенность разработанного полифункционального модификатора (ПФМ) состоит в универсальности его применения как к стандартным маркам дорожных и строительных битумов, так и к вторично используемым битумам. В качестве полимера нами выбран реактопласт, получаемый сополимеризацией алкенилароматических углеводородов, содержащихся во фракциях C_8 - C_{10} . Растворяющий агент представляет собою растворитель-пластификатор в виде масла растительного происхождения, содержащего 5-44% олеиновой, 11-56% эруковой и 8-15% гадолеиновой кислот. Разработаны и исследованы по основным показателям качества, соответствующим ГОСТ, образцы кровельных гидроизоляционных рулонных и горяченаливных мастик. По теплостойкости, гибкости, условной прочности и водопроницаемости изделия превосходят требования нормативов. Не менее важно применение вторично используемого битума (ВИБ) посредством разработки технологий производства битумных материалов с одновременным решением экологических и экономических проблем утилизации. Состояние поверхности (текстура) изделий оценено методом растровой электронной микроскопии, позволяющей визуально определять дефекты различной природы: форму и размерность неоднородностей, раковин, наплывов, включений, зернистость и др. Дефекты «внутренней» структуры ВИБ исследованы методом ЭПР по изменению концентрации свободных радикалов в ходе химических превращений при окислении нефтяных дисперсных систем (НДС), что дает возможность одновременно контролировать процесс стабилизации структуры модифицированных нефтяных асфальтенов.

Литература:

[1] Баннов, П.Г. Процессы переработки нефти - М.: Химия. – Т.2, 2001. –417с.

НАНЕСЕНИЕ НА ТВЕРДЫЕ СУБСТРАТЫ ТОНКИХ ФТОРУГЛЕРОДНЫХ ПЛЕНОК ПУТЕМ ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ГЕКСАФТОРПРОПИЛЕНА ИЗ ПАРОВОЙ ФАЗЫ¹

Брук М.А., Жихарев Е.Н.*, Волегова И.А., Спириин А.В., Телешов Э.Н., Кальнов В.А.*

Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я.Карпова

**Физико-технологический институт РАН, bruk@cc.nifhi.ac.ru*

Использованный в данной работе метод электронно-лучевой полимеризации из паровой фазы (метод E-VDP) позволяет наносить тонкие полимерные пленки в вакуумном одностадийном процессе без применения растворителей. В данной работе этот метод применен для нанесения фторуглеродных пленок из гексафторпропилена. Такие пленки могут обладать достаточно низкой диэлектрической проницаемостью (порядка 2.0) и термостойкостью 350-400°C и, соответственно, могут представлять практический интерес в связи с актуальной для микро- и нанoeлектроники задачей нанесения тонких диэлектрических пленок, заменяющих диэлектрические слои из SiO₂ (т.н. проблема "low-k dielectric").

Нанесение пленок проводили в специальной ячейке, помещенной в камеру сканирующего электронного микроскопа, по методике, аналогичной описанной в [1]. Пленки наносили на пластины из монокристаллического кремния толщиной 0.5 мм при энергии электронов в пучке 40 кэВ и давлении паров мономера в ячейке в интервале 5-30 торр, которые в ходе опыта оставались постоянными. Были нанесены сплошные пленки различной толщины в интервале от 100 до 1000 нм. Скорость роста толщины пленок при плотности тока 30-50 мкА/см² и давлении паров 10-20 торр достигала 50 нм/мин. Сравнительно высокая скорость роста толщины пленок по всей вероятности указывает на цепной механизм их формирования. Обнаружена зависимость скорости формирования пленок от времени развертки электронного луча при сканировании, которое изменяли в интервале 0.02-13 с. Методом сканирующей силовой микроскопии изучена структура и термостойкость полученных фторуглеродных пленок.

Литература:

[1] М.А.Брук, Е.Н.Жихарев, И.А.Волегова, А.В.Спириин, Э.Н.Телешов, В.А.Кальнов. Высокмолек. соед. 2008 г. № 8. В печати.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 07-03-00516).

РАСТВОРИМОСТЬ И ВЗАИМОДИФФУЗИЯ В СИСТЕМАХ ПОЛИЭФИРИМИД – ЭПОКСИДНЫЕ ОЛИГОМЕРЫ¹

Будьлин Н.Ю.¹, Шапагин А.В.¹, Чалых А.Е.¹,
Яблокова М.Ю.², Потеряев А.А.²

¹Институт физической химии РАН, 119991, Москва, Ленинский пр., 31

²МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва, Ленинские горы, 1

Методами оптической интерферометрии проведено комплексное исследование растворимости и взаимодиффузии в системах эпоксидный олигомер – полиимид.

В качестве объектов исследования использовали эпоксидный олигомер ЭД-20 и полиэфиримиды (ПЭИ) с концевыми диангидридными и аминными группами различных молекулярных масс (от 1 000 до 40 000).

Установлено, что смеси дианового эпоксидного олигомера с полиэфиримидом в широком диапазоне молекулярных масс в исследуемом диапазоне температур (20 – 250 °С) совместимы.

Построена температурная зависимость показателей преломления компонентов систем. Методом групповых вкладов рассчитан показатель преломления полиэфиримиды при нормальных условиях. Оценка показателя преломления ПЭИ при высоких температурах произведена по интерференционным картинам.

Определены концентрационные, температурные и молекулярно-массовые зависимости коэффициентов взаимодиффузии. Рассчитаны кажущиеся энергии активации диффузии.

Установлено, что с ростом молекулярной массы ПЭИ происходит снижение коэффициентов диффузии ПЭИ в ЭО в области предельно разбавленных по ПЭИ растворов, в то время как коэффициенты диффузии ЭО в ПЭИ в области растворов разбавленных по ЭО практически не меняются.

In situ проведены исследования растворения в ЭО микрочастиц ПЭИ различных размеров. Показано, что растворение подчиняется диффузионному механизму смешения. Построена номограмма, по которой можно определять температурно-временные режимы приготовления композиции.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 08-03-00245)

ДИСКРЕТНЫЕ ПОЛИСЛОИ ЛИНЕЙНЫХ ПОЛИДИАЛКИЛСИЛОКСАНОВ НА ЖИДКОЙ ПОВЕРХНОСТИ¹

Бузин А.И.

Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН,

ai@ispm.ru

Формирование полислоев на границе раздела жидкость/воздух известно для обширного ряда гибкоцепных элементоорганических полимеров, таких как циклолинейные полиорганосилоксаны и полидиалкилфосфазены, способные формировать мезофазы, несмотря на отсутствие мезогенных фрагментов в их макромолекулах. В настоящей работе мы исследовали растекание двух сополимеров полидипентилсилоксана с полидигексилсилоксаном, имеющих молярное соотношение компонентов 90/10 и 10/90. Поскольку линейные полидиалкилсилоксаны (ПДАС) (за исключением полидиметилсилоксана) не способны образовывать лэнгмюровский монослой на поверхности воды, в качестве субфазы мы использовали смесь глицерина с водой с объемным соотношением 50/50. При сжатии монослоя на изотерме поверхностного давления наблюдается ряд ступеней, демонстрирующих формирование дискретных полислоев. Изотермы поверхностного потенциала демонстрируют наличие скачка потенциала в области деформации монослоя с возвращением величины поверхностного потенциала к практически нулевому значению в области формирования полислоев. Структура моно- и полислоев ПДАС сополимеров была исследована *in situ* непосредственно на поверхности жидкости методом синхротронной рентгеновской дифракции при скользящих углах падения (GIXD) с использованием жидкостного поверхностного дифрактометра на линии BW1 (HASYLAB, Hamburg, Germany). На данных GIXD как для монослоя, так и для полислоев наблюдается единственный пик, который соответствует межцепному расстоянию d в плоскости слоя. $d = 13.3 \text{ \AA}$ и 14.1 \AA для образцов 90/10 и 10/90, соответственно. Высокая степень упорядочения обнаружена в плоскости слоя в направлении нормальном к осям вытянутых макромолекул (корреляционная длина достигает 600 \AA для шестикратного слоя, что соответствует 45 макромолекулам).

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, проект №06-03-32683

ПЛЕНКИ ЛЕНГМЮРА–БЛОДЖЕТТ ИЗ ЧЕРЕДУЮЩИХСЯ БИСЛОЕВ СТЕАРАТА СВИНЦА И СОПОЛИМЕРА ФТОРАЛКИЛМЕТАКРИЛАТА С МЕТАКРИЛАТОМ СВИНЦА¹

*Букреева Т.В., Парахонский Г.В., Фейгин Л.А.
Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова РАН
bukreeva@crys.ras.ru*

Пленки Ленгмюра–Блоджетт являются удобным объектом для изучения физических и химических свойств упорядоченных молекулярных ансамблей. Полимерные пленки обладают большей механической, термической и химической стабильностью по сравнению с неполимерными системами, поэтому включение полимерных слоев в мультислойные структуры позволяет существенно улучшить их стабильность и препятствовать прохождению межслоевой диффузии.

В настоящей работе показана возможность формирования ленгмюровского слоя сополимером фторалкилметакрилата с метакриловой кислотой (боковая цепь гребнеобразного полимера – одна углеводородная и две фторуглеродные группы, соотношение мономеров 1:1). При использовании в качестве субфазы раствора нитрата свинца монослой становится более конденсированным – происходит взаимодействие карбоксильных групп со свинцом. Монослой сополимеров методом Ленгмюра – Блоджетт переносились на кремниевую подложку, гидрофобизованную диметилдихлорсиланом, с коэффициентом переноса, близким единице. Методом атомно-силовой микроскопии показана однородность и гладкость поверхности пленок.

С помощью двухсекционной ленгмюровской ванны получены пленки Ленгмюра–Блоджетт, состоящие из чередующихся бислоев стеарата свинца и сополимера фторалкилметакрилата с метакрилатом свинца. Методом рентгеновской рефлектометрии показана высокая упорядоченность полученной мультислойной системы. Методами атомно-силовой микроскопии и рентгеновской рефлектометрии получены предварительные результаты по поведению структуры при нагревании до температуры плавления пленки Ленгмюра–Блоджетт стеарата свинца.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 07-03-00297, и НШ-1955.2008.2.

МОДИФИКАЦИЯ ОБОЛОЧЕК ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНЫХ КАПСУЛ НАНОЧАСТИЦАМИ СЕРЕБРА С ПОМОЩЬЮ РЕАКЦИИ СЕРЕБРЯНОГО ЗЕРКАЛА¹

Марченко И.В., Григорьев Ю.В., Букреева Т.В., Плотников Г.С.
Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова РАН
bukreeva@crys.ras.ru

Новым перспективным технологическим объектом являются полиэлектrolитные нано- и микрокапсулы, формируемые последовательной адсорбцией противоположно заряженных полиэлектrolитов на поверхность коллоидных частиц (ядер) с дальнейшим удалением ядра. Такие капсулы можно использовать в качестве микроконтейнеров, микрореакторов и зондов. Включение в стенки полиэлектrolитных капсул металлических наночастиц позволит обеспечить такие дополнительные возможности, как проводимость при использовании капсул в электрических сенсорах, микроволновое и лазерное поглощение для температурного высвобождения содержимого капсулы, фокусировка электромагнитных волн в оптических резонаторах.

В данной работе были получены полиэлектrolитные капсулы с наночастицами серебра, включенными в оболочку с помощью реакции серебряного зеркала. Методами атомно-силовой и просвечивающей электронной микроскопии показано существенное различие строения нанокomпозитных полиэлектrolитных оболочек капсул, полученных на полистирольных и CaCO₃-ядрах: использование в качестве ядер микрочастиц полистирола приводит к образованию меньшего количества больших по размерам наночастиц серебра, чем в случае ядер из карбоната кальция. Также было показано, что, варьируя условия реакции серебряного зеркала, на оболочке полиэлектrolитных капсул можно получать наночастицы серебра различного размера и распределения по поверхности капсулы. Увеличение времени реакции приводит к увеличению количества наночастиц в оболочке, а повышение температуры приводит к увеличению размеров полученных частиц.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 08-03-00921, и НШ-1955.2008.2.

ФЕРМЕНТНЫЕ ПРЕПАРАТЫ НА ОСНОВЕ ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

Булатов Э.Р., Бондарь О.В., Никитина И.И., Абдуллин Т.И.

Казанский государственный университет

emilbulatov@rambler.ru

Получение стабилизированных ферментных препаратов – актуальная задача биотехнологии. Стабилизацию ферментов обычно проводят путем их иммобилизации на различных носителях. Наиболее распространенные носители, такие как, полисахариды и синтетические полимеры обладают рядом недостатков, ограничивающих их применение. В частности, полисахариды быстро разрушаются микроорганизмами и относительно дороги, полимерные носители, как правило, токсичны. Перспективным носителем для различных белков, в том числе ферментов, являются углеродные нанотрубки, которые отличаются химической и биологической устойчивостью, большой удельной поверхностью, относительной простотой синтеза и технологического манипулирования.

Нами разработан способ иммобилизации ферментов на углеродных нанотрубках, функционализированных карбоксильными группами, с помощью карбодимидного метода. В качестве модельного фермента использовали пероксидазу. Эффективность сшивки и степень неспецифической адсорбции фермента на нанотрубках контролировали, регистрируя пероксидазную реакцию спектрофотометрически. Предложены подходы по характеристике, визуализации и разделению углеродных нанотрубок и их комплексов с ферментом.

Разработанный нами способ отличается простотой, не требует дорогостоящих реактивов, и может быть использован для получения активных ферментных препаратов на основе углеродных нанотрубок в промышленном масштабе.

ВЛИЯНИЕ СТРОЕНИЯ ЗАРЯЖЕННЫХ ГРУПП ПОЛИКАТИОНА НА ОБРАЗОВАНИЕ КОМПЛЕКСОВ С ОЛИГОНУКЛЕОТИДОМ¹

Валеева Ю.К., Сабинина Е.Д., Мелик-Нубаров Н.С., Готтих М.Б.
МГУ им. М.В. Ломоносова, химический факультет, lukava@yandex.ru

На протяжении последних 30 лет идет активный поиск полимеров, способных эффективно доставлять в клетки нуклеиновые кислоты. Однако до сих пор не существует четкого понимания связи между структурой катионного полимера и его способностью быть эффективным носителем ДНК. Ранее нами было обнаружено, что сополимеры плюронинов (тройных блок-сополимеров этиленоксида и пропиленоксида) и полидиметиламиноэтилметакрилата (пДМАЭМА) увеличивают проникновение в раковые клетки олигонуклеотидов(ODN). Простота синтеза и возможность последующей модификации третичных аминогрупп блока полиДМАЭМА делает их перспективными объектами для изучения влияния строения ионного блока на его взаимодействие с отрицательно заряженными биологическими мембранами и способность к образованию комплексов с ODN.

В данной работе методом радикальной полимеризации с переносом атома (ATRP) были синтезированы сополимеры гидрофильного плюроника F127 и пДМАЭМА, с последующей модификацией метилиодидом либо ω -бромкапроновой кислотой, что приводило к существенным изменениям природы заряженной группы и линейной плотности заряда полиэлектролитного блока. Методами флуоресцентной спектроскопии и конфокальной микроскопии было изучены свойства комплексов полимеров с содержащим флуоресцентную метку олигонуклеотидом и влияние комплексообразования на накопление в раковых клетках олигонуклеотида.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Европейской комиссии PROTHETS LSHC-CT-2004 и РФФИ №06-03-32403-а

ВЛИЯНИЕ МИКРООКРУЖЕНИЯ СЕРИНОВЫХ ПРОТЕАЗ НА КАТАЛИТИЧЕСКИЕ КОНСТАНТЫ ФЕРМЕНТАТИВНОЙ РЕАКЦИИ¹

Валиуллина Ю.А., Зуев Ю.Ф.

Казанский институт биохимии и биофизики КазНЦ РАН,

valiullina@mail.knc.ru.

Среда, в которой ферменты существуют *in vivo*, по своим физико-химическим свойствам (вязкость, диэлектрическая проницаемость и пр.) заметно отличается от водных растворов, используемых во многих энзимологических исследованиях. Обращенные мицеллы представляют собой уникальную систему, в которых молекула фермента может выбрать соответствующее его природе микроокружение. Благодаря этому они широко используются для моделирования природного микроокружения ферментов.

Для определения механизмов влияния микроокружения на кинетику ферментативной реакции нами исследована гидролитическая активность двух сериновых протеаз: трипсина и α -химотрипсина. Исследования выполнены в водном буферном растворе и в системах обращенных мицелл, стабилизированных анионным ПАВ бис(2-этилгексил) сульфосукцинатом натрия (АОТ) и катионным ПАВ бромидом цетилтриметиламмония (БЦТА), в присутствии модифицирующих добавок (различные концентрации *n*-бутанола).

Получены каталитические константы ферментативных реакций, которые проанализированы с точки зрения различных молекулярных механизмов действия микроокружения на эффективность работы ферментов.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Программы фундаментальных исследований Президиума РАН (молекулярная клеточная биология)

РОЛЬ ПОВЕРХНОСТИ ЭЛЕКТРОДА ПРИ СИНТЕЗЕ ОЗОНА В БАРЬЕРНОМ РАЗРЯДЕ

Васильева Л.А., Андреев В.В.

ФГОУ ВПО «Чувашский государственный университет им. И.Н. Ульянова»

andreev_vsevolod@mail.ru

Данная работа посвящена исследованию влияния поверхности электрода на эффективность синтеза озона в барьерном разряде. Рассмотрен барьерный разряд между двумя параллельными проводниками с круглым поперечным сечением, находящимися друг от друга на некотором расстоянии. Из экспериментальных данных известно, что наиболее интен-

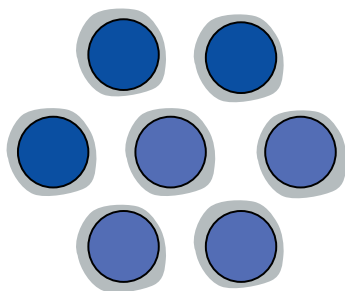
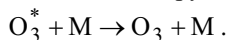


Рис. 1. Расположение электродов в озонаторе и коронный разряд около них

снимается в результате её столкновения с другой частицей М:



Если же озон синтезируется в барьерном разряде вблизи поверхности электрода, то вероятность столкновения молекулы озона с твердой поверхностью электрода, в результате которого снимается его возбуждение, значительно возрастает. Таким образом, по мере удаления от поверхности электрода эффективность синтеза озона существенно снижается. Поэтому в озонаторе необходимо создать такие условия, когда коронный разряд зажигается в области достаточно малой толщины от поверхности электрода. Этого можно достичь при расположении электродов как на рис. 1., при котором возникает практически однородная зона разряда вблизи электродов.

сивно озон синтезируется в коронном разряде в слое, расположенном в непосредственной близости от поверхности электрода. Это связано с тем, что в коронном разряде в ходе реакции $\text{O}_2 + \text{O} \rightarrow \text{O}_3^*$ возникает возбужденная молекула озона. Если быстро не снимать данное возбуждение, то происходит разложение молекулы озона.

Возбуждение молекулы O_3^*

ФЛУОРЕСЦЕНТНЫЙ АНАЛИЗ НЕЙРОПРОТЕКТОРНЫХ СВОЙСТВ ПРЕПАРАТА СЕМАКС ПРИ ИШЕМИЧЕСКОМ ИНСУЛЬТЕ ПО ОЦЕНКЕ КОМПОНЕНТОВ КРОВИ

Власова И.М., Буравцов Д.Е., Салеский А.М.
МГУ им. М.В. Ломоносова, vlasovairina1979@mail.ru

В работе исследовано нейропротекторное действие препарата Семакс на ткани головного мозга при ишемическом инсульте по оценке свободнорадикального повреждения липопротеинов низкой плотности (ЛПНП) сыворотки крови крыс методами флуоресцентного анализа.

Проведены измерения спектров флуоресценции (возбуждение 350 нм, максимум флуоресценции 470 нм) сыворотки крови крыс двух групп: группы, получавшей Семакс, и контрольной группы, получавшей физиологический раствор. После ишемического инсульта наблюдается увеличение интенсивности флуоресценции сыворотки крови в обеих группах животных. При ишемии головного мозга в его тканях образуются активные формы кислорода (АФК), которые затем попадают в кровотоки и окисляют ЛПНП, что и вызывает усиление флуоресценции сыворотки. В первые 3 дня после инсульта отличия между двумя группами в интенсивности флуоресценции незначительны. Существенные отличия начинаются после 3 дня после инсульта: в контрольной группе, получавшей физиологический раствор, происходит сильное увеличение интенсивности флуоресценции по сравнению с группой, получавшей Семакс. У контрольной группы спустя 3 дня после инсульта происходят значительные свободнорадикальные повреждения компонентов крови, что не наблюдается у группы, получавшей Семакс. При ишемии головного мозга происходит повышенное образование АФК по двум причинам. Первая из них – нарушение окислительного фосфорилирования в тканях головного мозга. Вторая – включение воспалительной линии защиты организма при некрозе ткани головного мозга, т.е. активация фагоцитирующих клеток. Вследствие сбоя окислительного фосфорилирования в клетках тканей головного мозга АФК образуются сразу после ишемического инсульта или в течение 1 дня. Включение воспалительной линии защиты организма при некрозе тканей головного мозга при ишемии происходит позднее – спустя 2 - 3 дня после ишемического инсульта. Как видно из экспериментов, препарат Семакс уменьшает окислительный стресс в тканях головного мозга при ишемии, уменьшая вклад второй причины – уменьшая производство свободнорадикальных соединений при включении воспалительной линии защиты организма.

КОНФОРМАЦИОННЫЕ ПЕРЕСТРОЙКИ СЫВОРОТОЧНОГО АЛЬБУМИНА ЧЕЛОВЕКА ПРИ ДЕНАТУРАЦИИ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ДСН ПО СПЕКТРАМ ТРИПТОФАНОВОЙ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ¹

Власова И.М., Салецкий А.М.

МГУ им. М.В. Ломоносова, vlasovairina1979@mail.ru

В работе представлены исследования денатурации сывороточного альбумина человека под действием различных концентраций додецилсульфата натрия (ДСН) при различных значениях pH по анализу белковой триптофановой флуоресценции (возбуждение 295 нм).

В растворах с ДСН триптофановая флуоресценция сывороточного альбумина человека тушится. Тушение триптофановой флуоресценции белка в растворах с ДСН объясняется его денатурацией, вследствие которой при разворачивании белковых глобул хромофорная группа аминокислотного остатка триптофана альбумина становится более доступной для молекул воды, тушащих её флуоресцентное свечение.

Более сильное тушение триптофановой флуоресценции сывороточного альбумина человека, наблюдаемое в растворах с ДСН, при одинаковых концентрациях ДСН имеет место при более низких значениях pH растворов. Более эффективная и сильная денатурация альбумина под действием ДСН происходит при значениях pH, меньших изоэлектрической точки белка (pI 4,7), а по мере увеличения значения pH растворов эффективность денатурации альбумина под действием ДСН уменьшается.

По оценке собственной белковой триптофановой флуоресценции (по оценке положения максимума спектра и интенсивности в максимуме спектра флуоресценции) исследован механизм денатурации сывороточного альбумина человека под действием различных концентраций ДСН (0 – 7 мМ) при различных значениях pH (3,5 – 6,0) растворов. Двухэтапное тушение триптофановой флуоресценции сывороточного альбумина человека при увеличении концентрации ДСН указывает на двухстадийный характер денатурации белка под действием ДСН: первая стадия – разрушение белковых глобул, вторая стадия – полное разворачивание аминокислотной цепи белка. При pH растворов, меньших изоэлектрической точки белка (pI 4,7), денатурация проходит через обе стадии. При pH растворов, больших изоэлектрической точки белка (pI 4,7), денатурация проходит слабо и останавливается на первой стадии.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 07-02-00459.

ЯМР В ИССЛЕДОВАНИИ ИОНООБМЕННЫХ СИСТЕМ¹

Волков В.И.

Институт проблем химической физики РАН, г. Черноголовка

vitwolf@mail.ru

Полимерные ионообменные материалы стали одним из первых, практически важных, объектов приложения метода ЯМР. Это обстоятельство связано, прежде всего, с высокой информативностью ЯМР в исследовании состояния и подвижности ионов и молекул диффузантов в данных системах. В представленном докладе основное внимание уделяется возможностям современных ЯМР методик в исследовании полимерных сульфокатионообменных мембран различного типа.

Исходя из ЯМР на ядрах ^1H , определены числа гидратации ионов H^+ и катионов металлов щелочного и щелочноземельного рядов в перфторированных мембранах МФ-4СК (Нафион) и выявлено влияние типа противоиона и влагосодержания на формировании сетки водородных связей. Результаты этих исследований и данные по гетероядерному ЯМР на ядрах ^7Li , ^{23}Na и ^{133}Cs позволили предложить модель ионного и водного транспорта, на основании которой, удалось объяснить природу селективности данных мембран к ионам щелочного ряда и пороговый характер процесса электропереноса в зависимости от влагосодержания.

Изучены процессы магнитной релаксации ядер ^1H , ^7Li и ^{23}Na и рассчитаны локальные подвижности молекул воды и ионов Li^+ и Na^+ . Сопоставление параметров локальной подвижности с коэффициентами самодиффузии и электропроводностью мембран, позволило предложить модель структуры диффузионных транспортных каналов и выявить механизм ионного и молекулярного транспорта.

Методами твердотельного ЯМР с применением техники вращения под магическим углом на ядрах ^1H и ^{13}C показано, что в композиционных мембранах полученных на основе поливинилового спирта допированного фенол-2,4-дисульфокислотой, при низких влагосодержаниях быстрый протонный транспорт происходит в результате образования комплекса в состав которого входят противоионы H^+ , молекулы воды и ОН группы поливинилового спирта.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 07-03-00828-а

АНАЛИЗ СПЕКТРОВ БИМОДАЛЬНЫХ ПОЛИЭТИЛЕНОВ

Волков И.В., Глухов В.В., Дорогиницкий М.М., Кимельблат В.И.

Казанский государственный технологический университет

ivolkov@mail.ru

Применение полиэтиленов (ПЭ) имеющих бимодальное молекулярно-массовое распределение (ММР) является магистральным направлением научно-технического прогресса в области синтеза трубных марок и производства полиэтиленовых труб.

На мировом и соответственно российском рынке присутствуют много марок экструзионных ПЭ, которые производители позиционируют в качестве бимодальных полимеров (БМП). Контроль формы ММР этих полимеров актуален по определению. Все они являются компаундами содержащими технический углерод или красители, что вызывает трудности использования ГПХ.

В данной работе контроль макромолекулярной структуры осуществляется методом релаксации давления расплава (РДР) [1]. Сложная форма спектров РДР БМП потребовала модернизации методов расчета спектров [2].

В результате применения новых стандартных программ в среде matlab и метода регуляризации достигнуто необходимое для анализа БМП улучшенное разрешение спектров РДР.

С целью исключения ошибок типа артефактов проведены модельные расчеты.

Литература:

[1] Кимельблат В.И., Волков И.В. Релаксационные характеристики расплавов полимеров и их связь со свойствами композиций / Монография, Казан.гос.технол.ун-т.Казань, 2006. - 188с.

[2] Глухов В.В., Волков И.В., Кимельблат В.И. Сравнение методов расчета спектров релаксации давления расплавов / 4-ая Всероссийская Каргинская Конференция: тез. уст. и стенд. докл. – М.: МГУ, 2007. – Т.3. – С. 92.

РЕНТГЕНОВСКАЯ ФОТОЭЛЕКТРОННАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ В ИССЛЕДОВАНИИ МЕТАЛЛОРГАНОСИЛОКСАНОВ ¹

Волков И.О., Сергиенко Н.В., Бузин М.И., Черкун Н.В.,
Транкина Е.А., Папков В.С., Завин Б.Г.

Институт элементоорганических соединений имени А.Н. Несмеянова РАН
whitewolf2@ineos.ac.ru

Методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) исследован ряд каркасных медьсодержащих органосилоксанов (КМОС), которые могут использоваться как прекурсоры для получения металлосодержащих нанокмпозитов.

В исходных КМОС энергия связи уровня Si2p составляет 102.5 эВ. Это значение оказалось близким к положению линии в $[C_6H_5SiO_{1.5}]_8$. Медь находится в степени окисления +2, что подтверждается спектрами Cu 2p и Cu L3M45M45.

Обнаружено, что при проведении РФЭС-анализа по обычной методике ($h\nu = 1253.6$ эВ, $P \leq 90$ Вт, $V = 15$ кВ, $I = 6$ мА) при комнатной температуре образцы КМОС могут претерпевать химические превращения под действием ионизирующего излучения. Наблюдаемые изменения в РФЭС-спектрах отвечают восстановлению меди до степени окисления +1. Аналогичный эффект наблюдался и при термической деструкции КМОС в вакууме [1]. Установлено, что при охлаждении образцов до -55°C заметных изменений РФЭС-спектров в ходе проведения эксперимента не наблюдается.

Количественный анализ проводили на основании интегральных интенсивностей фотоэлектронных линий с учетом коэффициентов элементной чувствительности [2]. Результаты количественного РФЭС-анализа показали, что состав исследованных соединений хорошо согласуется с теоретическими величинами и данными элементного микроанализа.

Литература.

[1] Волков И.О., Бузин М.И., Транкина М., Сергиенко Н.В., Оболонкова Е.С., Комарова Л.И., Завин Б.Г., Папков В.С. Сборник статей «Структура и динамика молекулярных систем», выпуск XIV, Казань. Изд-во КазНЦ РАН. 2007. С. 87.

[2] Наумкин А.В., Волков И.О., Тур Д.Р., Перцин А.И. // Высокомолек. соед. Б. 2002. Т. 44. № 5. С. 877.

¹ Работа выполнена при поддержке РФФИ, номер проекта 06-03-32347а.

ОСОБЕННОСТИ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ХИМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ КАРКАСНЫХ МЕТАЛЛООРГАНОСИЛОКСАНОВ¹

Волков И.О., Бузин М.И., Сергиенко Н.В., Транкина Е.А.,
Оболонкова Е.С., Завин Б.Г., Папков В.С.

Институт элементоорганических соединений имени А.Н. Несмеянова РАН
whitewolf2@ineos.ac.ru

Ранее нами было показано, что каркасные медьнатрийорганосилоксаны общей формулы $[\text{RSiO}_{1,5}]_{12}[\text{CuO}]_4[\text{NaO}_{0,5}]_4$ ($\text{R} = \text{Me}$ (I), Ph (II)), могут использоваться как прекурсоры для композитных керамических материалов, содержащих медькремнийоксидные наночастицы [1]. Исследование пиролитических остатков после деструкции указанных КМОС, а также КМОС общей формулы $[\text{PhSiO}_{1,5}]_{12}[\text{CuO}]_6$ (III) методами РСА и электронной микроскопии с рентгеновским структурным микроанализом позволило выявить ряд общих структурных и морфологических закономерностей, характерных для полученных металлокремнийоксидных нанокомпозитов. Методом РФЭС было установлено, что в исследуемых металлокерамических продуктах, в зависимости от предыстории их получения, медь может находиться в виде Cu^{2+} , Cu^{+1} или Cu^0 . Было найдено, что отжиг КМОС на воздухе при 800 – 1000°C приводит к окислению; в спектрах кремния это проявляется сдвигом линии Si 2p в область больших энергий связи (до 103.9 эВ), что соответствует литературным данным для SiO_2 (кварца) [2]. Отжиг КМОС I и II в вакууме так же приводит к сдвигу линии Si2p в сторону больших энергий связи, однако она оказывается меньше, чем в образцах, отожженных на воздухе. В отличие от Na-содержащих КМОС I и II, отжиг КМОС III как на воздухе, так и в вакууме приводит к сдвигу линии Si2p в область 103.9 эВ, характерную для SiO_2 .

Литература.

- 1) Волков И.О., Бузин М.И., Транкина Е.А., Сергиенко Н.В., Оболонкова Е.С., Комарова Л.И., Завин Б.Г., Папков В.С. Сборник статей «Структура и динамика молекулярных систем», выпуск XIV, Казань. Изд-во КазНЦ РАН. 2007. С. 87.
- 2) Wagner C.D., Naumkin A.V., Kraut-Vass A., Allison J.W., Powell C.J., Rumble J.R., Jr. NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database, Version 3.5. Web Vers. 2007. <http://srdata.nist.gov/xps>.

¹ Работа выполнена при поддержке РФФИ, номер проекта 06-03-32347а.

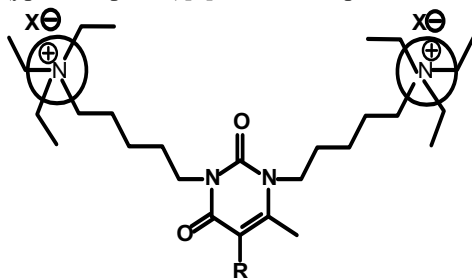
САМООРГАНИЗАЦИЯ БОЛАФОРМНЫХ ПИРИМИДИНСОДЕРЖАЩИХ ПАВ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ. ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ПРОТИВОИОНОВ¹

Воронин М.А.^{a,b}, Валева Ф.Г.^a, Захарова Л.Я.^a, Семенов В.Э.^a, Резник В.С.^a

^aИнститут органической и физической химии им. А.Е. Арбузова Казанского научного центра РАН

^bКазанский государственный технологический университет

Ранее нами исследованы супрамолекулярные ансамбли на основе болаамфифильных макроциклов, содержащих урациловые фрагменты (урацилофанов)[1]. В данной работе методами кондуктометрии, тензиометрии и динамического светорассеяния изучена самоорганизация ациклических аналогов болаформной природы, содержащих гексадецильный радикал в урациловом фрагменте, болаамфифилы (bolas) В1 и В2 (схема 1). Значения критических концентраций мицеллообразования В1 и В2, равные 0.9×10^{-4} и 1.3×10^{-4} М



$R=C_{16}H_{33}$; $X=Br$ (В1), $OTos$ (В2);

Схема 1

соответственно, значительно ниже, чем для обычного катионного ПАВ цетилтриметиламмоний бромида. В отличие от раствора В1, с ростом концентрации В2 происходит резкое снижение рН с 6.5 до 2. Кроме того, для обоих ПАВ отмечено незначительное изменение электропроводности в области концентраций до ~ 0.01 М. Методами потенциометрии и количественного анализа изотерм поверхностного натяжения показана низкая степень связывания Vg -ионов (менее 50%) и практически полная диссоциация тозилат-ионов, обусловленная стерическим фактором. Вероятно, высокий кооперативный заряд мицелл может компенсироваться путем генерирования гидроксид-ионов, небольшой размер которых обеспечивает доступ к головным группам, и депротонирования молекул воды (повышение рН).

соответственно, значительно ниже, чем для обычного катионного ПАВ цетилтриметиламмоний бромида. В отличие от раствора В1, с ростом концентрации В2 происходит резкое снижение рН с 6.5 до 2. Кроме того, для обоих ПАВ отмечено незначительное изменение электропроводности в области концентраций до ~ 0.01 М. Методами потенциометрии и количественного анализа изотерм поверхностного натяжения показана низкая степень связывания Vg -ионов (менее 50%) и практически полная диссоциация тозилат-ионов, обусловленная стерическим фактором. Вероятно, высокий кооперативный заряд мицелл может компенсироваться путем генерирования гидроксид-ионов, небольшой размер которых обеспечивает доступ к головным группам, и депротонирования молекул воды (повышение рН).

Литература

1) L.Ya. Zakharova et al. J. Phys. Chem. B. 2007, 111, 14152-14162.

¹ Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант № 07-0300392а

СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ, ИММОБИЛИЗОВАННЫЕ НА МЕЗОПОРИСТЫХ МИНЕРАЛЬНЫХ НОСИТЕЛЯХ¹

Воронин М.А., Ибрагимова А.Р., Валеева Ф.Г., Осин Ю.Н. Захарова Л.Я.

Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова

Казанского научного центра РАН, voroin@iopc.knc.ru

Целью данной работы является создание супрамолекулярных катализаторов и иммобилизация их на гибридных органо-минеральных носителях нового поколения. В качестве модельной реакции исследован гидролиз О-гексил-О-п-нитрофенилхлорметилфосфоната (**1**). Для сравнения исследован промышленный гетерогенный гранулированный катализатор: полиэтиленимин, иммобилизованный на силикагеле, который обеспечивает полное разложение субстрата **1** в мягких условиях (50°C, pH=7) в течение 100 мин. В аналогичных условиях в режиме гомогенного катализа период полураспада $t_{1/2} > 100$ часов. Темплатным способом синтезирован мезопористый SiO₂ в щелочных растворах ПАВ в отсутствие гидротермальных условий при комнатной температуре, с последующим прокаливанием образца на воздухе. В качестве темплата использованы мицеллярные и жидкокристаллические растворы цетилтриметиламмоний бромиды, в качестве кремниевой компоненты – тетраэтоксисилан. В дальнейшем образец использован в качестве носителя для ковалентной прививки в двухстадийном синтезе амфифильного каликсарена, оксипропанового по нижнему ободу, ранее исследованного в каталитическом разложении эфиров кислот фосфора в водном растворе. Пористые материалы охарактеризованы комплексом методов, включая абсорбционные, микрокалориметрические, электронную микроскопию высокого разрешения и др. Основные количественные характеристики: объем пор 0.87 см³/г; удельная поверхность 400 м²/г; пористость 0.094 кг/м³. При исследовании каталитической активности иммобилизованного каликсарена в отношении гидролиза субстрата **1** при 50°C, pH 9 получены следующие результаты: конверсия составила 75% в течение 10 мин. (для сравнения: в отсутствие катализатора период полураспада более 100 мин).

¹ Работа частично поддержана грантом Президента Российской Федерации МК-1427.2008.03 и фондом Бортника

СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ КВАРЦЕВЫХ ПЕСКОВ И ТОЧЕЧНЫЕ ДЕФЕКТЫ В СТЕКЛАХ, СВАРЕННЫХ НА ИХ ОСНОВЕ

Гайнутдинов Н.К., Хасанов Р.А., Гревцев В.А., Аухадеев Ф.Л.
ФГУП «ЦНИИгеолнеруд», root@geolnerud.com

Кварцевый песок, используемый в составе шихты для варки силикатного стекла, должен соответствовать определенным техническим требованиям по содержанию элементов-примесей, минеральных примесей, газовой-жидких включений, в сумме определяющих качество конечного продукта. Важное значение имеет и форма вхождения примесей в структуру кварцевого зерна. Структурные примеси методами обогащения не извлекаются, поэтому их количественная оценка необходима при определении «предельной» чистоты сырья, проводимой, в частности, оперативным методом ЭПР.

Исследованы обогащенные кварцевые пески и стекла, сваренные на их основе. Сырье взято из 4-х регионов РФ: Липецкая и Ростовская области, Республика Адыгея, Ханты-Мансийский АО. Методика получения и интерпретации спектров ЭПР описана в работе [1]. В спектрах концентратов при $T=300\text{K}$ зарегистрирован «стандартный» набор парамагнитных центров (ПЦ): изоморфный ион $\text{Ge}^{3+}/\text{Li}^+$, E' и ион-радикал O_2^- . Спектр от парамагнитного центра Ti^{3+} отчетливо проявляется после искусственного облучения. При $T=77\text{K}$ в тех же образцах присутствуют линии спектра, обязанные ПЦ типа Al-O^- .

В спектрах ЭПР стекол, сваренных на основе концентратов кварцевого песка, проявляется линия от примесного железа в составе шихты: Fe^{3+} с $g = 4.3$, обязанная, в том числе и окислению $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$. Концентрация собственных точечных «дефектных» ПЦ типа E' и O_2^- существенно уменьшается, что свидетельствует в пользу оптимизации выбора технологических режимов варки стекла.

Определения количества парамагнитных центров (спин/грамм) следует проводить после искусственного облучения γ - источником до определенной дозы и рассматривать их в качестве оценочных параметров данного кварцевого сырья, которые необходимо учитывать при разработке рекомендаций по возможному использованию стекла.

Литература

1) Гревцев В.А., Сучкова Г.Г., Аухадеев Ф.Л. Исследование дефектности структуры природного оксида кремния методом ЭПР. Структура и динамика молекулярных систем, 2007г., Выпуск №1, С.356-359.

ЛАНТАНОИДСОДЕРЖАЩИЕ МЕЗОГЕНЫ НА ОСНОВЕ МОНОДОДЕЦИЛОВОГО ЭФИРА ТЕТРАЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ В ВОДНО – ДЕКАНОЛЬНОЙ СРЕДЕ¹

Галеева А.И., Селиванова Н.М., Галаметдинов Ю.Г.

Казанский государственный технологический университет Казань, К. Маркса 68

galeeva-alija@mail.ru

Впервые синтезированы лиотропные мезогены на основе неионогенного ПАВ: $C_{12}H_{25}(CH_2CH_2O)_4OH$ ($C_{12}EO_4$), гексагидрата нитрата лантана, воды и деканола. Методом поляризационной оптической микроскопии (ПОМ) изучены их жидкокристаллические свойства. Определены температуры фазовых переходов и типы мезофаз, построены фазовые диаграммы многокомпонентных систем. С целью исследования структурных изменений происходящих в лиотропных ЖК системах при изменении температуры были проведены вискозиметрические исследования.

Показана хорошая корреляция двух методов исследования – ПОМ и вискозиметрии температуры фазового перехода.

Изобарная фазовая диаграмма системы $C_{12}EO_4/La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O/H_2O/C_{10}H_{21}OH$ (соотношение ПАВ:Ме 1:1 моль) представлена на рис. 1.

При добавлении в систему деканола, в отличие от ранее исследованных систем, наблюдается наряду с гексагональной появлению ламеллярной мезофазы.

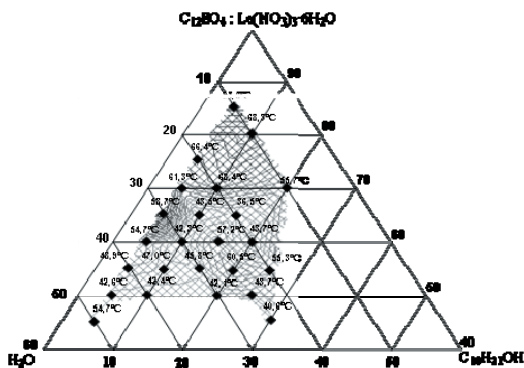


Рис. 1. Фазовая диаграмма многокомпонентной системы $C_{12}EO_4/La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O/H_2O/C_{10}H_{21}OH$.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ № 08-03-00984-а, № 0703-12163 – офи; CRDF Y3-C-07-13

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ДОДЕКАКАРБОКСИЛАТОВ КАЛИКС[4]ПИРОГАЛЛОЛОВ И ИХ КОМПЛЕКСОВ¹

Подъячев С.Н., ^{а*} Судакова С.Н., ^а Сякаев В.В., ^а Галиев А.К., ^б

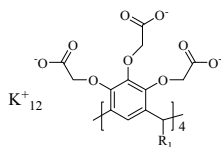
Абдуллин М.Т., ^б Морозов В.В., ^а Коновалов А.И. ^а

^аИнститут органической и физической химии им. А. Е. Арбузова
Казанского научного центра Российской Академии наук, РФ

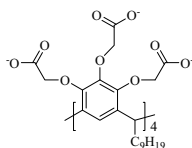
^бКазанский государственный технологический университет, РФ

* spodyachev@iopc.knc.ru

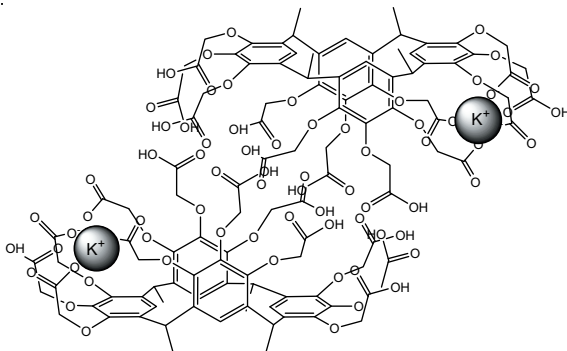
Синтезированы калиевые соли каликс[4]пирогаллолов (**1-2**), функционализированные карбоксиметильными заместителями. На их основе осуществлен синтез полиядерных комплексов Cu^{2+} , Fe^{3+} и La^{3+} .



1 K_{12}L ; $\text{R}_1 = \text{Me}$
2 K_{12}L ; $\text{R}_1 = \text{C}_9\text{H}_{19}$



3 Cu_6L ; **4** Fe_4L ; **5** La_3L



Установлено, что додекакарбоксилаты каликс[4]пирогаллолов находятся в (*rel, cis, cis, cis*)-конфигурации. Каликс[4]пирогаллол (**1**) в воде находится преимущественно в димерной форме. Комплексы **3-5** имеют однотипное строение с включением молекул воды, связанных достаточно прочными водородными связями. Комплекс Fe_4L (**4**) при комнатной температуре характеризуется близким к октаэдрическому окружению ионов Fe^{3+} . Сильное антиферромагнитное взаимодействие Cu^{2+} - Cu^{2+} является наиболее вероятной причиной отсутствия сигналов в спектре ЭПР комплекса Cu_6L (**3**).

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты № 07-03-00325а)

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ И ТЕРМОДИНАМИКА СИСТЕМЫ ГИДРОКСИПРОПИЛЦЕЛЛЮЛОЗА – ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЬ¹

Вшивков С.А., Адамова Л.В., Галяс А.Г.

Уральский государственный университет им. А.М. Горького

sergey.vshivkov@usu.ru

Целлюлоза и ее производные относятся к полужесткоцепным полимерам. ЖК - состояние их расплавов и растворов было обнаружено и изучено в 1960 – 1980 гг. Особый интерес представляют системы на основе гидроксипропилцеллюлозы (ГПЦ), которая растворима в воде и большом числе органических растворителей. При этом сама ГПЦ находит широкое применение в приготовлении лекарственных форм, покрытий и т. п. Для регулирования условий формирования растворов и смесей ГПЦ с другими полимерами необходимы знание их фазовых диаграмм и сведения о взаимодействии компонентов. Данные о фазовых диаграммах таких систем малочисленны, а сведения о термодинамических параметрах этих систем отсутствуют. Цель настоящей работы – построение фазовой диаграммы и определение энергии Гиббса образования системы ГПЦ – полиэтиленгликоль (ПЭГ).

С помощью методов РСА, ДТА, ДСК, поляризационной микроскопии, точек помутнения построена фазовая диаграмма системы ГПЦ ($M=9.5 \times 10^4$) – ПЭГ ($M=6000$), на которой можно выделить следующие области: I – смесь твердых ГПЦ и ПЭГ (ниже 330К), II – изотропный расплав ПЭГ и твердая ГПЦ (при $330\text{K} < T < 405\text{K}$), III – область сосуществования изотропного расплава ПЭГ и анизотропного расплава ГПЦ (при $405\text{K} < T < 460\text{K}$), IV – область сосуществования изотропных расплавов ПЭГ и ГПЦ (выше 460К).

Изучена сорбция паров хлороформа образцами ГПЦ и ПЭГ и их смесей разного состава при 298 К. Рассчитаны концентрационные зависимости свободной энергии Гиббса смешения и химических потенциалов компонентов. Показано, что во всей области составов энергии Гиббса взаимодействия ГПЦ с ПЭГ отрицательны ($\Delta g_x < 0$), и изменяются с составом системы линейно. Таким образом, ГПЦ и ПЭГ в изученной области составов термодинамически не совместимы. Установлено, что степень кристалличности смесей изменяется с составом аддитивно, что также свидетельствует о независимом поведении компонентов.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Американского фонда гражданских исследований и развития CRDF (проект № PG07-005-02).

ИССЛЕДОВАНИЕ БЛОК - СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ АРОМАТИЧЕСКИХ ИЗОЦИАНАТОВ С ОРГАНОЦИКЛОСИЛОКСАНАМИ

Давлетбаева И.М., Галяутдинова А.Ф., Шкодиц В.Ф., Гумеров А.М.

Казанский государственный технологический университет

shkodich@mail.ru

Синтезированы и исследованы блок-сополимеры, получаемые путем сополимеризации 2,4-толуилендиизоцианата и октаметилтетрациклоксилоксана, иницируемой калий-алкоголятными группами, находящимися на концах открытоцепных аналогов краун-эфиров. Особенностью получаемых сополимеров является то, что они окрашены в розовый цвет. Оказалось, что для сополимеров, полученных в области эквимольных соотношений 2,4-толуилендиизоцианата и октаметилтетрациклоксилоксана наблюдается значительный рост напряжения (до 30 МПа) при малых (5-10%) деформациях. После проявления высокоупругой деформации начинается высокоэластическая деформация (до 200%). В результате наблюдается некая «инверсия свойств». Высказано предположение, что в сополимере происходит разворачивание силоксановой спирали. При этом, в развернутой конформации органосилоксановое звено проявляет свойства не эластичного, а жесткого фрагмента полимерной цепи.

Преобразование конформации макроцепи из спиральной в линейную, проявляющую свойства жесткого сегмента становится возможным благодаря тому, что согласно стехиометрии и установленному механизму блочной сополимеризации силоксановый блок состоит из 4-8 звеньев и находится на конце цепи, а количество силоксановых звеньев здесь должно быть небольшим. Кроме того, силоксановый блок имеет на конце нестабилизированные калий-силоксанолятные группы, которые могут образовывать ассоциаты, например с непрореагировавшими гидроксильными или оставшимися силоксанолятными группами. Ассоциаты, в свою очередь могут фиксировать силоксанолятный блок в линейной конфигурации.

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ МОНОМОЛЕКУЛЯРНОГО ПЕРЕНОСА АТОМА ВОДОРОДА В КАТИОН-РАДИКАЛАХ ЭТИЛТОЛУОЛОВ

Гарифзянова Г.Г., Шапов А.Г., Храповский Г.М.
Казанский государственный технологический университет
garifz@kstu.ru.

Были изучены реакции, относящиеся к первичным стадиям механизма распада катион-радикалов этилтолуолов. Расчеты проводились с использованием программного пакета GAUSSIAN 98 [1].

В работе [2] показано, что для катион-радикалов алкилбензолов характерно отщепление алкильного радикала с последующим образованием бензил-катиона или тропилий-катиона.

Гибридным DFT-методом B3LYP/6-31G(d) были найдены переходные состояния для реакций мономолекулярного переноса атома водорода в катион-радикалах этилтолуолов, которые доказывались присутствием одного отрицательного значения в матрице Гессе и подтверждались IRC спусками. Для катион-радикала о-этилтолуола величина энтальпии активации мономолекулярного переноса водорода от этильного заместителя на 36.7 кДж/моль выгоднее, чем от метильного заместителя в ароматическом кольце.

Показано, что энтальпия активация газофазного мономолекулярного распада катион-радикалов этилтолуолов энергетически выгоднее, чем для этих же реакций нейтральных молекул.

Квантово-химические расчеты проводились нами с использованием вычислительных ресурсов Суперкомпьютерного Центра коллективного пользования КНЦ РАН.

Литература

- 1) Frisch M.J., Trucks G.W. et al.: Gaussian 98 (Revision A.7). Gaussian Inc. Pittsburgh PA. 1998.
- 2) Choe J.C. //Chem.Phys.Lett. 2007, 435. P. 39-44.

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ПЕРЕГРУППИРОВКИ МАК-ЛАФФЕРТИ

Гарифзянова Г.Г., Храпковский Г.М.

Казанский государственный технологический университет

garifz@kstu.ru.

Для интерпретации масс-спектров важны возможные перегруппировочные процессы. В работе [1] экспериментально изучена для 1-нитропропана перегруппировка Мак-Лафферти. Данная перегруппировка заключается в первоначальном переносе водорода от крайнего атома углерода к кислороду нитрогруппы, с образованием положительного заряда на азоте. Нами было проведено теоретическое исследование перегруппировки Мак-Лафферти для 1-нитропропана и 1-пропилбензола.

Теоретическое исследование данного процесса для 1-нитропропана проводилось методом ВЗЛУР с расширенным базисом 6-311++G(df,p). Барьер активации реакции составил 54.7 кДж/моль.

Для 1-пропилбензола в результате перегруппировки Мак-Лафферти образуется молекулярный ион толуола. Величина энтальпии активации реакции переноса водорода от крайнего атома углерода в пропильной группе к углероду, находящемуся в орто-положение к заместителю, составляет 101,4 кДж/моль по данным расчета методом ВЗЛУР/6-31G(d).

Квантово-химические расчеты проводились нами с использованием вычислительных ресурсов Суперкомпьютерного Центра коллективного пользования КНЦ РАН.

Литература

- 1) Nico M.M. Nibbering //J. Am. Soc. Mass Spectr. 2004. Vol. 15. No 7. P. 956-958.

ФАЗОВОЕ ПОВЕДЕНИЕ СИСТЕМЫ ДИАЦЕТАТ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ – ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИД

Гегель Н.О.*, Шиповская А.Б.*, Щеголев С.Ю.***

*Саратовский государственный университет им. Н.Г.Чернышевского

**Институт биохимии и физиологии растений и микроорганизмов РАН

Gegelno@yandex.ru

Методами вискозиметрии, поляризационной микроскопии, спектрополяриметрии, дифференциально-термического и рентгеноструктурного анализа исследованы растворы и студни диацетата целлюлозы (ДАЦ) в диметилсульфоксиде (ДМСО) в широкой области составов и температур.

Использовали промышленный образец ДАЦ со степенью ацетилирования 56.2% и средневязкостной молекулярной массой $\overline{M}_\eta = 7.0 \cdot 10^4$. Выбор ДМСО обусловлен его применением в разнообразных технологиях получения ацетатцеллюлозных пленок, мембран, полых волокон и т.п. медицинского и биохимического назначения. Исследован диапазон концентрации $C = 5-46$ мас. %.

Установлено, что при $C < 20$ мас. % в интервале температур $T = 15-70^\circ\text{C}$ система ДАЦ – ДМСО однофазна и изотропна. Сдвиговое течение растворов данных концентраций описывается классическими реологическими кривыми с областями наибольшей ньютоновской и структурной вязкости (η). Для $C > 22$ мас. % отмечается потеря текучести и реализация типичных для студнеобразующих систем реограмм вязкости с пределом прочности. В области $C > 26$ мас. % система проявляет закономерности, характерные для лиотропных ЖК-растворов: изменяется механизм течения, обнаруживаются экстремальные зависимости $\eta = f(C)$ и $\eta = f(T)$. В этом концентрационном диапазоне возникают структуры, обладающие ярко выраженной оптической анизотропией. Характер дифрактограм пленочных образцов, полученных из разных концентрационных областей, свидетельствует о различиях их структурной упорядоченности.

В области инверсии изотропной и анизотропной фаз выявлено резкое изменение величины удельного оптического вращения. Построен фрагмент диаграммы состояния системы ДАЦ – ДМСО с дополнительными данными, отражающими изменение оптической активности полимера при фазовом переходе.

КОМБИНАТОРИАЛЬНАЯ ЭНТРОПИЯ СМЕШЕНИЯ БИНАРНОЙ СИСТЕМЫ С ЭЛЕМЕНТАМИ, РАЗЛИЧАЮЩИМИСЯ ПО ОБЪЕМУ¹

Герасимов В.К.

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

Одним из главных недостатков теории полимерных растворов Флори-Хаггинса является неучет различия в объемах смешиваемых компонентов.

В решеточной задаче комбинаториальная энтропия определяется как логарифм полного числа перестановок за исключением неразличимых. Для компонентов с различными объемами аналитическое решение этой задачи неизвестно. Предполагается, что чем больше различие в мольных объемах смешиваемых компонентов, тем больше уменьшение энтропии смешения, однако конкретные изменения неизвестны.

Эту задачу удалось формализовать для компьютерного расчета. На плоских решетках различных размеров были исследованы системы с соотношением мольных объемов $r = V_2/V_1$ 4, 9, 16 и 25 в интервале концентраций от 0 до 1.

Было получено простое аппроксимационное выражение, в первом приближении описывающее комбинаториальную энтропию смешения для систем с различающимися по объему компонентами.

$$\Delta S_{\text{комб},r} = -kT \left[\frac{\varphi_1}{r^{1/2}} \ln(\varphi_1) + \frac{\varphi_2}{r^{3/4}} \ln(\varphi_2) \right]$$

Частным случаем полученного выражения является привычная комбинаториальная энтропия смешения двух низкомолекулярных компонентов. Полученное выражение легко распространяется на энтропию смешения полимерных компонентов.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 08-03-00245а

ЯДЕРНАЯ МАГНИТНАЯ РЕЛАКСАЦИЯ ЦИКЛОГЕКСАНА В ПОРИСТОМ СТЕКЛЕ ТИПА VUCOR¹

Гизатуллин Б.И., Пименов Г.Г.

Казанский государственный университет, кафедра молекулярной физики

[Bulat.Gizatullin@ksu.ru](mailto:Bullet.Gizatullin@ksu.ru)

Влияние поверхности пористых материалов на молекулярную подвижность жидкостей давно является предметом многих исследований. Большинство работ в этой области имеет дело с полным заполнением порового пространства. Монослойное наполнение порового пространства позволяет выделить ту часть адсорбированного вещества, которая в большей степени подвержена воздействию поверхности пористого материала.

Методом импульсного ЯМР измерены времена продольной T_1 и поперечной T_2 релаксации протонов циклогексана, введенного в пористое стекло типа Vucor со средним диаметром пор 11 нм. Исследовано влияние пористой среды на фазовые переходы и молекулярную подвижность циклогексана в области монослойного содержания жидкости.

Несмотря на относительное малое количество жидкости, наблюдаются два фазовых перехода, характерных для чистого циклогексана. Это указывает на то, что при охлаждении жидкость собирается в кластеры с последующей кристаллизацией. Температуры фазовых переходов смещены в область низких температур.

При низких температурах наблюдается незамерзающая часть молекул циклогексана со временем $T_2=100-200$ мкс с относительной населенностью 8-12 %, которая объясняется наличием небольшого количества ультрамикрорпор, в которых вращательная и поступательная подвижность молекул стерически ограничена.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ № 07-03-01004-а, ФЦКП КГУ, ПВНШ-108

ИССЛЕДОВАНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ПОДВИЖНОСТИ ОРИЕНТИРОВАННОГО ПОЛИВИНИЛИДЕНФТОРИДА МЕТОДОМ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ¹

Гладченко С.В., Дмитриев И.Ю., Ельяшевич Г.К.

Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук, 199004, Санкт-Петербург, Большой пр., 31,

dmitriev@hq.macro.ru

Методом диэлектрической спектроскопии проведено исследование влияния ориентации, полиморфного состава кристаллической фазы и структуры неупорядоченных областей на диэлектрическую релаксацию в изотропных и ориентированных образцах поливинилиденфторида (ПВДФ). Исследовали пленки четырех типов: экструдированные, ориентированные (температура вытяжки 50°C), ориентированные с последующим отжигом (при 140°C в изометрических условиях в течение 30 мин) и изотропные образцы, приготовленные прессованием гранул. Для всех образцов были получены частотно-температурные спектры диэлектрических потерь. Изотропные и анизотропные образцы с одинаковым полиморфным составом кристаллической фазы характеризуются разными релаксационными спектрами. Анализ полученных данных показал, что ориентация ПВДФ приводит к снижению интенсивности релаксационного перехода, соответствующего кооперативной подвижности в промежуточных областях между аморфной и кристаллической фазами. Установлено, что ориентирующие воздействия на ПВДФ вызывают снижение плотности аморфной фазы, что приводит к изменению таких молекулярных характеристик как эффективный дипольный момент и времена релаксации. Таким образом, в работе показано, что молекулярная подвижность ПВДФ зависит как от характеристик кристаллической фазы, так и от плотности неупорядоченных зон и структуры переходного слоя между кристаллической и аморфной областями.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, проект № 07-03-00177.

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРНЫХ ФАКТОРОВ НА САМООРГАНИЗАЦИЮ “BENT-SHAPED” ПОЛИМЕРОВ С V И T ОБРАЗНЫМИ МЕЗОГЕНАМИ В ОСНОВНОЙ ЦЕПИ.

Гладченко С.В.¹, Никонорова Н.А.¹, Афанасьева Н.В.¹, Большаков М.Н.¹, Рудая Л.И.²,
Шаманин В.В.¹

¹ *Институт высокомолекулярных соединений Российской Академии,*

² *Санкт-Петербургский Государственный Технологический институт, Санкт-Петербург*
s_gladchenko@mail.ru

Диэлектрическим методом в широком температурно-частотном диапазоне исследована молекулярная подвижность ряда мезогенных ароматических полиэфиров (АП). Дизайн макромолекул АП выполнялся таким образом, чтобы выявить роль каждого структурного фактора (химическое строение спейсера, количество фенильных колец жесткой части, вид заместителя) в процессе самоорганизации полимера. Для изучения влияния конфигурации нелинейного мезогена на мезоморфизм макромолекулы исследованы идентичные по составу V и T – образные полиэфиры с различными спейсерами (CH₂)₃-; -(CH₂)₆-; -Ph-O-Ph-; -Ph-Ph-)

Для всех полимеров в зависимости от строения макромолекулы наблюдали от двух до пяти областей релаксации дипольной поляризации. Произведено соотнесение наблюдаемых процессов с подвижностью соответствующих кинетических единиц.

Показано что для всех АП, где спейсером является -(CH₂)₆- и для V-образных полиэфиров с -Ph-O-Ph- и -Ph-Ph- наблюдали две кооперативные области релаксации (две температуры стеклования). Для этих же полимеров реализуется локальная подвижность «лучей», включающих в себя часть жесткого фрагмента. При наличии термодинамического предрасположения необходимым условием является достаточно высокая внутренняя подвижность структурных элементов, способных к образованию локальной упорядоченности.

ФОТОХРОМНЫЕ СВОЙСТВА КРАУНСОДЕРЖАЩИХ СПИРООКСАЗИНОВ И ХРОМЕНОВ¹

^aГлебов Е.М., ^aКоролев В.В., ^aСмоленцев А.Б., ^aПлюснин В.Ф., ^bФедорова О.А.

^aИнститут химической кинетики и горения СО РАН, Новосибирск

Новосибирский государственный университет, Новосибирск

^bИнститут элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва.

glebov@kinetics.nsc.ru

Спирооксазины и хромены относятся к наиболее перспективным классам органических фотохромов. Их фотохромизм (Рис. 1) обусловлен переходами между бесцветной спиро-формой (S) и окрашенной мероцианиновой формой (M). Наличие краун-эфирного фрагмента открывает возможность изменять спектральные и кинетические свойства спиро соединений путем комплексообразования с ионами металлов.

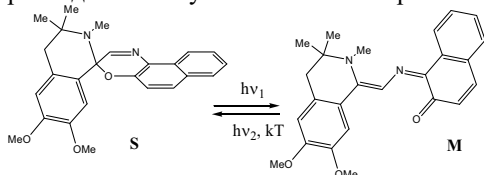


Рис. 1. S и M-форма спироафтооксазина

В работе методами УФ-спектроскопии, лазерного импульсного фотолиза, электроспрей масс-спектрометрии и ЯМР изучено влияние комплексообразования с

ионами щелочноземельных металлов на свойства краунсодержащих спироафтооксазинов (SNO) и хроменов и их бескраунных аналогов. Во всех случаях обнаружены комплексы S-формы краунсодержащих соединений с Mg^{2+} и Ba^{2+} , определен их состав и константы устойчивости. Для исследованных хроменов свойства M-формы практически не зависят от присутствия ионов. Для бескраунных и краунсодержащих SNO обнаружено комплексообразование M-формы с ионами металлов, что приводит к гипсохромному сдвигу (до 50 нм) ее полосы поглощения и увеличению времени жизни на порядок величины. Определены состав и константы устойчивости комплексов M-формы с катионами металлов, измерены константы скоростей и энергии активации реакций $M \rightarrow S$.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 08-03-00313, и Программы интеграционных проектов СО РАН 2006 – 2008 г. (грант № 77).

РЕОЛОГИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СМЕСЕЙ ПОЛИПРОПЛЕНА С ПОЛИ- ϵ -КАПРОЛАКТОНОМ

Глухов В.В., Хайруллин Р.З., Волков И.В., Архиреев В.П., Кимельблат В.И.

Казанский государственный технологический университет

val3a@yandex.ru

Поли- ϵ -капролактон (ПКЛ) способен выполнять роль реологической добавки улучшающей перерабатываемость термопластов. Кроме того, ПКЛ является биодеструктурируемым полимером, что позволит частично решить проблему загрязнения окружающей среды полимерными отходами.

Для оценки влияния ПКЛ на реологические свойства, проведено исследование как исходных ПП, так и смесей ПП с ПКЛ. Содержание ПКЛ в исследуемых смесях варьировалось в диапазоне от 1 до 25 мас.%. Для проведения исследований были взяты ПП, среднемассовые молекулярные массы (M_w) которых находились в интервале 190 000-580 000 (по данным ГПХ). Смешение компонентов производилось в роторном смесителе (Brabender) при температуре 185°C. Исследования проводились на вискозиметре Монсанто при температуре 180°C.

Полученные композиции оценивались по реологическим данным и методом РДР [1]. Введение ПКЛ в ПП позволило снизить вязкость расплава смеси. Анализ спектров РДР показал, что в результате введения модифицирующих добавок ускоряются релаксационные процессы в областях больших времен релаксации и появляются новые пики в областях низких времен релаксации.

Литература:

[1] Кимельблат В.И., Волков И.В. Релаксационные характеристики расплавов полимеров и их связь со свойствами композиций / Монография, Казан. гос. технол. ун-т. Казань, 2006. – 188 с.

НОВЫЕ ВОЛОКНИСТЫЕ СОРБЕНТЫ ФИБАН

Грачек В.И., Шункевич А.А., Марцинкевич Р.В., Исакович О.И.

ИФОХ НАН Беларуси, Минск, Беларусь

grachek@ifoch.bus-net.by

Проблему очистки питьевой воды от ионов марганца, железа и других катионов тяжелых и цветных металлов решили в Институте физико-органической химии НАН Беларуси, в котором созданы новые волокнистые хелатные сорбенты марки ФИБАН X-1 и X-2, реакцией взаимодействия аминной компоненты (АК) с монохлоруксусной кислотой. В качестве АК использовали волокно «нитрон», аминированное этилендиамином (ФИБАН X-1) или диэтилентриамином (ФИБАН X-2). Амнирование волокна проводили как в водной, так и в паровой фазе. Для сорбента ФИБАН X-1, фаза получения АК не имеет значения: хелатное волокно имеет амидоаминную структуру. Структура хелатного сорбента ФИБАН X-2 зависит от условий синтеза АК. При проведении процесса в водной среде сорбент имеет амидоаминную структуру, а амнирование в паровой фазе приводит к получению основного количества ионита, содержащего в структуре имидазолиновое кольцо.

Исследованы сорбционные характеристики хелатных сорбентов по катионам тяжелых и цветных металлов. Сорбцию металлов проводили динамическим способом из модельного раствора, содержащего по $2 \cdot 10^{-2}$ ммоль/л CoCl_2 , NiCl_2 , CuCl_2 , ZnCl_2 , CdCl_2 , $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, MnCl_2 и 2,1 ммоль/л CaCl_2 при скорости потока 9 см/мин. В таблице представлены динамические емкости до проскока 0,05 мг/л ионов металлов.

Сорбент	СОЕ _{соон} , мг-экв/г	Динамическая емкость до проскока, ммоль/г						
		Cu ²⁺	Pb ²⁺	Co ²⁺	Ni ²⁺	Cd ²⁺	Zn ²⁺	Mn ²⁺
ФИБАН X-1	6,5	0,77	1,05	0,19	0,28	0,23	0,17	0,11
ФИБАН X-2	5,0	0,40	0,26	0,15	0,15	0,14	0,13	0,38
ВИОН КН-1	6,67	0,34	0,37	0,04	0,08	0,15	0,06	<0,1
АНКБ-35	Проскок в первой порции вытекающего раствора							

Исследования сорбции катионов металлов показали, что лучшим сорбентом является ФИБАН X-1 по всем изученным металлам за исключением иона Mn^{2+} . По ионам Mn^{2+} лучшим сорбентом является ФИБАН X-2, полученный из АК в паровой фазе. Хелатные сорбенты легко регенерируются 0,5-2н растворами соляной кислоты, после десорбции не теряют сорбционные и механические свойства и могут быть использованы, как минимум, еще в 30 циклах сорбции-десорбции. Иониты ФИБАН X-1 и X-2 обладают высокой сорбционной эффективностью и применяются в фильтрах очистки питьевой воды.

ТЕРМИЧЕСКОЕ УРАВНЕНИЕ АБСОРБЦИИ ПАРОВ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЕЩЕСТВ ПОЛИМЕРАМИ

Гребенников С.Ф., Чулкова Ю.С.

Санкт-Петербургский государственный университет технологии и дизайна

thvikm@yandex.ru

Сорбция паров непористыми полимерами сопровождается образованием сорбционного раствора низкомолекулярного вещества в аморфных областях полимера. Это процесс абсорбции с образованием твердого раствора (А.Е. Чалых, Г.Е. Заиков). Естественно, что при таких больших различиях в размерах молекул компонентов раствор должен быть далек от идеальности. Однако, в существующих теориях абсорбции паров полимерами обычно принимают коэффициенты активности в сорбционном растворе равным единице, что влечет за собой усложнение уравнения равновесия. Одним из выходов из этой ситуации является метод Поляни, который представил изотерму адсорбции в виде распределения относительной величины адсорбции по работе адсорбции (энергии Гиббса с обратным знаком). В этом случае неидеальность системы «прячется» в геометрическом образе распределения для различных адсорбционных систем. На примере многих полимерных систем мы показали, что распределение относительной величины абсорбции по парциальной мольной энергии Гиббса – химическому потенциалу, удовлетворительно аппроксимируется уравнением Вейбулла, из которого следует термическое уравнение абсорбции $F(a, \Delta\mu, T) = 0$ в явном виде. Константы этого уравнения (ТВМ) выражают особенности основных видов изотерм сорбции по классификации Тагер.

Предложенное уравнение позволило проанализировать изменение осмотического коэффициента (аналога коэффициента активности) вдоль изотермы сорбции. Из термического уравнения сорбции следуют методы расчета парциальных энтропии и энтальпии сорбата, интегральной теплоты сорбции, температурной зависимости сорбции. Для взаимодействия полимеров с водой установлены корреляции коэффициентов уравнения ТВМ с молекулярной структурой полимеров и могут быть теоретически рассчитаны. При взаимодействии эластомеров с парами органических веществ получены соотношения коэффициентов уравнения ТВМ с параметрами уравнений Флори-Хаггинса и Флори-Ренера.

ВЫВОД ЭФФЕКТИВНОГО ГАМИЛЬТониАНА СПИН-СегМЕНТНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ¹

Губайдуллин А.Ф., Фаткуллин Н.Ф.

Казанский государственный университет, физический факультет

A_Gubaidullin@mail.ru

Внутримолекулярный вклад в скорость спин-решеточной релаксации можно разделить на две составляющие. Первая связана с локальными перестройками мономерных единиц, входящих в состав сегмента Куна. Другая связана с крупномасштабными перемещениями звеньев макромолекулы на расстояния больше, чем сегмент Куна.

Методом проекционных операторов Цванцига-Мори может быть показано, что полный гамильтониан магнитного диполь-дипольного взаимодействия спинов, входящих в состав одного сегмента Куна:

$$\hat{H}_{dd} = \sum_{i < j} \frac{\gamma^2 \hbar^2}{r_{ij}^3} \left\{ \left(\hat{I}_i \cdot \hat{I}_j \right) - 3 \left(\hat{I}_i \cdot \vec{e}_{ij} \right) \left(\hat{I}_j \cdot \vec{e}_{ij} \right) \right\},$$

где i и j – номера спинов, \vec{r}_{ij} – радиус-вектор, соединяющий i -й и j -й спины, $\vec{e} = \frac{\vec{r}_{ij}}{r_{ij}}$, представляется в виде суммы двух слагаемых:

$$\hat{H}_{dd} = \hat{H}_{dd}^{SS} + \hat{H}_{dd}^{Loc}.$$

\hat{H}_{dd}^{SS} – гамильтониан спин-сегментного взаимодействия, отражающий крупномасштабные движения, \hat{H}_{dd}^{Loc} – гамильтониан, отражающий локальные, внутрисегментальные, движения.

Для \hat{H}_{dd}^{SS} после соответствующих вычислений получим:

$$\hat{H}_{dd}^{SS} = \sum_{k=1}^N \sum_{i < j} \frac{\gamma^2 \hbar^2}{2 \langle b^4 \rangle} \left\langle \frac{b_k^2 (3 \cos^2 \tilde{g}_{ij}^k - 1)}{r_{ij}^3} \right\rangle \left[\left(\hat{I}_i \cdot \hat{I}_j \right) \left(\vec{b}_k \right)^2 - 3 \left(\hat{I}_i \cdot \vec{b}_k \right) \left(\hat{I}_j \cdot \vec{b}_k \right) \right],$$

где \vec{b}_k – сегменты Куна, \tilde{g}_{ij}^k это угол между векторами \vec{e}_{ij} и \vec{b}_k , $\langle \dots \rangle$ – усреднение с равновесной функцией распределения всей системы.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 07-03-00222-а)

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ АММОНИЙ ГЕКСАФТОРИДА ЖЕЛЕЗА(III) С СУЛЬФАТОМ МЕДИ(II) В РАСТВОРАХ ПОЛИЭТИЛЕНГЛИ- КОЛЬ/ВОДА ПО ДАННЫМ СПЕКТРОСКОПИИ ЭПР

Масимов Э.А., Исмаилов Э.Г., Гусейнова С.Х.

Бакинский Государственный Университет,

Институт нефтехимических процессов НАН Азербайджана,

spinel@azeurotel.com

Ионы меди и железа играют ключевую роль в биохимических процессах. Поэтому на протяжении почти 50 лет интенсивно исследовались и в настоящее время исследуются зарядовое состояние, состав и строение локального окружения этих ионов, их подвижность, динамика локального окружения, внешние воздействия на состояние, поведение этих ионов в биосистемах с использованием, в основном, методов оптической и радиоспектроскопии, в том числе спектроскопии ЭПР. Сложность строения биологических систем зачастую не позволяет однозначно интерпретировать спектральную картину и в этой связи часто приходится использовать модельные системы, способствующие лучшему пониманию природы процессов, происходящих в биосистемах.

В настоящей работе получены и исследованы спектры ЭПР растворов полиэтиленгликоль(ПЭГ)/вода, содержащих аммоний гексафторид-соли железа(III) и сульфат меди(II), исследована зависимость сигналов ЭПР ионов меди(II) и железа(III) от содержания в растворе соли металлов, соотношения ПЭГ/вода, pH среды, молекулярной массы (600-3000) вводимого в водный раствор солей этих металлов ПЭГ, температуры измерения, на основе которых получены сведения о динамике локального окружения ионов меди(II) и железа(III), влиянии ПЭГ на строение локального окружения этих ионов и магнитные взаимодействия между ними в водном растворе. Исследована температурная зависимость спектров ЭПР и влияние ПЭГ на спектры ЭПР низкоспинового комплексных ионов железа (FeF_6)³⁻ и гексааквакомплекса меди(II) в водных растворах. Проведенные исследования указывают на возможность модулирования магнитных взаимодействий между парамагнитными ионами меди и железа введением ПЭГ в раствор.

КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ САМООРГАНИЗАЦИИ БИОИНСПИРИРОВАННЫХ ТИОФЕНОВЫХ ГИБРИДОВ

Гуськова О.А., Халатур П.Г., Хохлов А.Р.

Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН

olga.a.guskova@googlemail.com

Молекулярная самоорганизация является основой большинства методов получения функциональных нано- и мезоскопических структур. Одним из важных подходов является биомиметический, заключающийся в использовании биоблоков для создания молекулярных гибридов. Такие системы могут обладать свойствами как синтетического, так и природного сегмента. В частности, гибриды сопряженных полимеров и пептидных фрагментов выступают строительными элементами в молекулярной электронике при создании нанопроводов, а также в системах молекулярного и ионного узнавания.

Двух- и трехмерная супрамолекулярная организация олиготиофен-олигопептидных гибридов при адсорбции на поверхности графита и в растворе была исследована с использованием метода молекулярной динамики. Молекулы гибридов состояли из 2-х или 3-х ковалентно-связанных фрагментов: тетратиофенового (центральный блок для триблоксополимера) и пептидного. Аминокислотная последовательность (Gly-Ala)₃, характерная для натурального шелка, и последовательность (Val-Thr)₃ были выбраны всвязи с их тенденцией к формированию β-листовых доменов.

В результате расчетов было обнаружено, что даже относительно короткие пептидные блоки могут стабилизировать целый ряд супрамолекулярных структур. В частности, из-за обратимого водородного связывания, а также π-π взаимодействий между сопряженными фрагментами, адсорбированные на поверхности графита гибриды способны формировать стабильные мультислои (паркетные структуры или ленты). В этих агрегатах пептидные последовательности образуют антипараллельные β-листы, подобно тому, как это наблюдается для структуры шелка II. С другой стороны, агрегаты, формирующиеся в объеме, являются волокнами нанометровой толщины с альтернирующими тиофеновыми пептидными участками (в случае диблоксополимеров) или складчатыми лентами с непрерывным тиофеновым “ядром” и пептидной “оболочкой” (на основе триблоксополимеров).

СОРБЦИЯ АТРОПИНА И ОФЛОКСАЦИНА СИЛИКОН-ГИДРОГЕЛЕВЫМИ КОНТАКТНЫМИ ЛИНЗАМИ

¹Тясто З.А., ¹Чернышева М.Г., ¹Бадун Г.А., ²Диденко Е.В., ²Батманов Ю.Е.

¹Московский Государственный Университет им. М.В. Ломоносова,

Химический факультет, E-mail: badun-ga@yandex.ru

²ГОУ ВПО РГМУ, кафедра офтальмологии ФУВ

Контактные линзы (КЛ) способны связывать различные химические соединения, в том числе и лекарственные препараты. Это их свойство можно использовать для пролонгированного введения физиологически активных веществ в ткани глаза пациентов. Проведенные ранее исследования показали эффективность такого подхода. В настоящее время появились КЛ, для изготовления которых применяют современные материалы, расширяющие возможности их применения.

Задача данного исследования была показать возможность использования современных силикон-гидрогелевых КЛ Acuvue adv. (Johnson& Johnson), PureVision (Bausch&Lomb), Night&day (CIBA Vision Corp.) для лечебных целей путем пролонгированного введения с их помощью лекарственных препаратов в ткани глаза. Для этого были определены их сорбционные емкости по отношению к атропину и офлоксацину, кинетики сорбции и десорбции этих веществ, а также полнота их извлечения из КЛ. Эксперименты проводили *in vitro* при комнатной температуре с использованием меченных тритием соединений. Использование радиоактивной метки позволило надежно и с высокой точностью определять количество и концентрации атропина и офлоксацина в растворах и в самих линзах. Полученные данные были использованы для выбора условий насыщения КЛ лекарственными препаратами, а также продолжительности ношения этих линз пациентами.

ДИНАМИКА РЕЛАКСАЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ ОКОЛОКРИТИЧЕСКИХ КОНФИГУРАЦИЙ ПРИ НАЛИЧИИ ЗАПАЗДЫВАНИЯ ПО ВРЕМЕНИ ДЛЯ СОХРАНЯЮЩЕГОСЯ ПОЛЯ ПАРАМЕТРА ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА

Доценко И.Н.

Башкирский государственный университет,

DotsenkoIN@ic.bashedu.ru.

На основе анализа уравнения движения поля сохраняющегося параметра фазового перехода исследовано явление образования зародышей стабильной фазы в метастабильной системе, находящейся вблизи границы с областью неустойчивости при наличии в этой системе запаздывания по времени (эредитарного эффекта). Данный эффект был учтён путём ввода в правую часть упомянутого уравнения членов с запаздывающим аргументом (время запаздывания для простоты полагалось постоянным во времени и одинаковым для всех частей метастабильной системы).

Изучена динамика образования и развития закритических конфигураций при условии слабых флуктуаций в системе. Для простейшего случая одномерного поля сохраняющегося параметра фазового перехода получены дифференциальные уравнения с запаздывающим аргументом для нахождения коэффициентов разложения по собственным функциям оператора возмущений.

Исследован спектр и собственные значения оператора возмущений. Проведено сравнение релаксационных процессов для конфигураций, близких к критической конфигурации, в случаях сохраняющегося и не сохраняющегося параметра фазового перехода.

Литература

[1] - Доценко И.Н. // Структура и динамика молекулярных систем: Сб. статей. Вып. XIII. Ч. 1.- Уфа: ИФМК УНЦ РАН, 2006. С. 310-315.

[2] - Доценко И.Н. // Структура и динамика молекулярных систем: Сб. тез. Вып. XIV. - Казань: КГУ, 2007. С. 78.

АНАЛИЗ СОСТАВА СМЕСЕЙ ПОЛИАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ С ПОЛИКАТИОНАМИ МЕТОДОМ ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОГО ТИТРОВАНИЯ¹

Дудко В.С., Захарченко С.О., Литманович Е.А.
Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова
alias_v2003@mail.ru

Анализ состава смесей полимеров является необходимой стадией изучения фазовых равновесий в системах полимер-полимер-растворитель. Недавно было установлено, что фазовому разделению по механизму коацервации подвержены смеси полиакриловой кислоты (ПАК) с различными поликатионами в водных растворах в присутствии 0.1М соляной кислоты. При этом и разбавленная, и концентрированная фазы содержат оба полимерных компонента. Целью данной работы была разработка методики количественного определения состава водного раствора, содержащего ПАК, поликатион и HCl.

Определение проводили методом потенциометрического титрования в смешанном растворителе (ацетон-вода 1:1). В качестве поликатионов использовали поли-N-этил-4-винилпиридиний бромид (ПЭВП) и полидиаллилдиметиламмоний хлорид (ПДАДМАХ). Методика анализа отработывалась на модельных смесях, содержащих известные количества ПАК, поликатиона и HCl. Все исследованные смеси одержали избыток ПАК по отношению к поликатиону.

В процессе потенциометрического титрования смесей ПАК-поликатион-0.1М HCl сначала оттитровывается HCl совместно с кислотой, выделившейся при реакции образования ИПЭК, а затем – несвязанная в комплекс ПАК. Это позволяет рассчитать из данных титрования концентрацию как ПАК, так и поликатиона в исследуемой смеси. Результаты расчета в пределах 5-10 % погрешности совпадают с составами модельных смесей. Для смесей, содержащих ПЭВП, концентрации поликатиона определяли также методом УФ-спектроскопии, по характеристическому поглощению растворов при длине волны 257 нм. Разработанная методика анализа была применена для определения составов сосуществующих фаз при коацервации в системах ПАК-ПДАДМАХ-0.1М HCl и ПАК-ПЭВП-0.1М HCl.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 08-03-00445

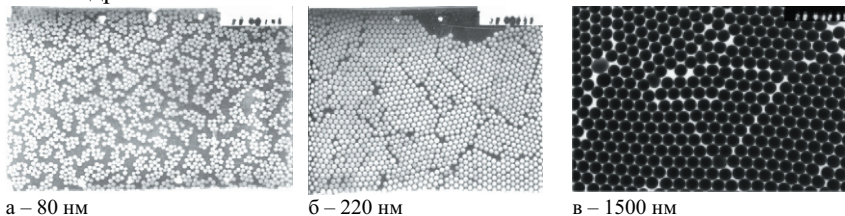
МОНОДИСПЕРСНЫЕ ЧАСТИЦЫ СОПОЛИМЕРОВ СТИРОЛА ИЛИ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА С N-ВИНИЛФОРМАМИДОМ¹

Евсеева Т.Г., Шевченко Н.Н., Шабельсь Б.М., Меньшикова А.Ю.

Институт высокомолекулярных соединений РАН,

asya@hq.macro.ru

Монодисперсные полимерные частицы с гидрофильным поверхностным слоем и реакционноспособными группами представляют повышенный интерес в качестве носителей биологандов, а также структурных элементов новых материалов для оптоэлектроники и хемосенсорики. При гетерофазной сополимеризации со стиролом или метилметакрилатом, функциональный водорастворимый сомономер N-винилформамид позволяет гидрофилизовать поверхностный слой частиц. Гидролиз его звеньев в кислой среде после окончания синтеза приводит к образованию алифатических аминогрупп. С целью получения наночастиц сополимеров эмульсионную полимеризацию проводили под действием 2,2'-азо-бис[2-(2-имидозалин-2-ил)пропан] дигидрохлорида в присутствии цетилтриметиламмоний бромид в области критической концентрации мицеллообразования (рис. 1а). Субмикронные частицы получали в отсутствие эмульгатора (рис. 1б). Для получения микросфер диаметром более 1 мкм проводили дисперсионную сополимеризацию под действием 2,2'-диазоизобутиронитрила в этанольных растворах поливинилпирролидона (рис. 1в). Исследованы зависимости ζ -потенциала полученных частиц от рН и ионной силы среды до и после поверхностного гидролиза.



а – 80 нм

б – 220 нм

в – 1500 нм

Рис. 1. Монодисперсные частицы сополимера стирола с ВФА, полученные методами эмульсионной (а, б) и дисперсионной (в) полимеризации.

¹ Работа выполнена при поддержке ФЦНТП, госконтракт 02.513.11.3166 и молодежной программы У.М.Н.И.К. (проект 07/2-1-03).

НАНОРАЗМЕРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ С ПРОСТРАНСТВЕННО РАЗДЕЛЕННЫМИ ИОННЫМИ ПАРЫ В КАЧЕСТВЕ СТРУКТУРИРУЮЩИХ АГЕНТОВ ДЛЯ ПОЛИУРЕТАНОВ

Давлетбаева И.М., Мельникова И.А., Емелина О.Ю., Шкодич В.Ф.
Казанский государственный технологический университет,
shkodich@mail.ru

Перспективным в настоящее время является создание наноразмерных химических соединений или систем, которые используются для последующей модификации полимеров. Общей чертой синтезированных и исследованных в данной работе соединений является их объемность и существование в их составе пространственно разделенных ионных пар. Другая черта заключается в том, что эти соединения являются наноразмерными объектами.

В таком качестве синтезировались координационные соединения переходных металлов, которые имеют упорядоченное колончатое строение, а также дендримерные комплексы.

Было показано, что эти соединения оказывают значительное воздействие на процессы формирования как химической, так и флуктуационной пространственной полимерной сетки структурированных ими полиуретанов. Изменение физико-механических свойств полиуретанов в зависимости от концентрации наноразмерных объектов носит полиэкстремальный характер. Первая область экстремального увеличения свойств наблюдается уже при очень низком содержании нанобъекта. При этом свойства в областях минимума могут понижаться до значений, заметно меньших, чем у не подвергшихся структурированию полиуретанов. Использование металлокомплексных модификаторов приводит, кроме того, к скачкообразному падению удельного объемного электрического сопротивления полиуретанов.

Высказано предположение, что ключевым элементом, определяющим экстремальное изменение свойств полиуретанов при очень низких концентрациях модификаторов является то, что объемные наноразмерные образования содержат в своем составе пространственно разделенные ионные пары.

СОСТОЯНИЕ И ПОДВИЖНОСТЬ ВОДЫ В ПИЩЕВЫХ ИНГРЕДИЕНТАХ НА ОСНОВЕ БЕЛКОВ КРОВИ И СОЕДИНИТЕЛЬНОЙ ТКАНИ ПО ДАННЫМ ЯМР С ИМПУЛЬСНЫМ ГРАДИЕНТОМ МАГНИТНОГО ПОЛЯ¹

Жебелева И.А.*, Волкова Л.Д.**, Волков В.И.***

* Российский университет кооперации, г. Мытищи

**РГАУ-МСХА им. К.А. Тимирязева, г. Москва

***Институт проблем химической физики РАН, г. Черноголовка

В работе рассмотрено состояние воды и жира в белковых препаратах, полученных на основе соединительной ткани и плазмы крови. В белках на основе плазмы крови наблюдали прочносвязанную воду, коэффициенты самодиффузии которой уменьшались от $3 \cdot 10^{-10} \text{ м}^2/\text{сек}$ до $5 \cdot 10^{-11} \text{ м}^2/\text{сек}$ при уменьшении относительной влажности от 95% (гелеобразное состояние) до 50% (ниже которой связанная вода резко теряла свою подвижность). Вода, связанная с данными белками, сохраняла высокую подвижность при температуре ниже 0°C . Энергия активации самодиффузии воды составляла около 20 кДж/моль. В белках, полученных на основе соединительной ткани, зависимость коэффициентов самодиффузии связанной воды от влагосодержания не столь резкая, что может быть обусловлено более плотной укладкой макромолекул в ионных каналах по сравнению с белками плазмы крови. В коллагенсодержащих препаратах кроме водной фазы наблюдались две жировые компоненты с ограниченным характером самодиффузии. При этом коэффициенты самодиффузии жировых компонент на два порядка ниже, чем коэффициенты самодиффузии воды. Размеры ограничений составили 10^{-6} м и 10^{-7} м . Энергии активации самодиффузии жировых компонент составили 30 кДж/моль и 38 кДж/моль. На основании полученных экспериментальных данных предложена модель водного транспорта в ионных каналах белков. Обсуждается аналогия в поведении воды в биологических мембранах и воды в ионогенных транспортных каналах полимерных ионообменных мембран.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 07-03-00828-а

ВЛИЯНИЕ СОЛЕЙ ЩЕЛОЧНЫХ И ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ НА ГЕЛЕОБРАЗОВАНИЕ В СИСТЕМЕ ЛИГНОСУЛЬФОНАТ НАТРИЯ – СОЛЬ ШЕСТИВАЛЕНТНОГО ХРОМА

Жукова О.В., Медведева В.В., Семчиков Ю.Д.

Научно-исследовательский институт химии Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского, Гагарина пр., 23, 603600, Нижний Новгород, Россия
olya-zukova@yandex.ru

Применение гелей на основе Na – ЛСТ в нефтегазодобывающей промышленности способствует решению, по крайней мере, двух проблем: экологической – утилизации отходов целлюлозно-бумажной промышленности; экономической – удешевления материалов для нефтегазодобычи.

Исследование влияния солей щелочных и щелочноземельных металлов на концентрационные границы гелеобразования и физико-механические свойства образующихся гелей связано с тем, что в пластовой воде, с которой контактируют гелеобразующие системы, всегда присутствуют эти соли.

Влияние солей щелочных и щелочноземельных металлов значительно сказывается и на индукционном периоде гелеобразования и на модуле упругости гелей. Увеличение концентрации гелеобразования обратно пропорционально индукционному периоду, и прямо пропорционально величине модуля упругости.

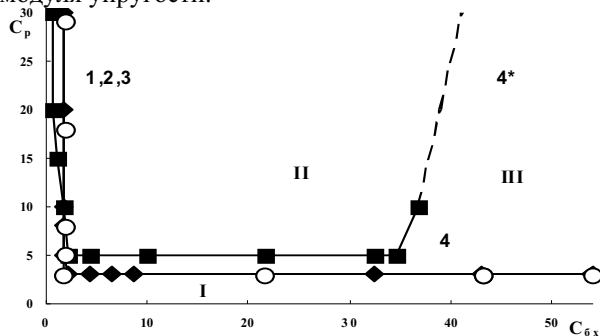


Рис.1. Изотермическая диаграмма системы Na-ЛСТ - соль $[Cr_2O_7^{2-}]$ в координатах концентрации полимера C_p (мас.%) – концентрации соли хрома (VI)
I-область растворов; II-область гелей; III-область гетерогенных систем.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ АМИДОПРОПИЛМОРФОЛИНОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ТИАКАЛИКС[4]АРЕНА С ДНК¹

Жукова С.В., Филина Ю.В., Жуков А.Ю., Стойков И.И.,

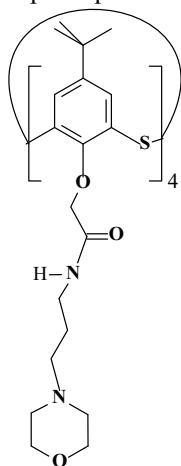
Евтюгин Г.А., Антипин И.С., Коновалов А.И.

Химический институт им. А.М. Бутлерова Казанского государственного университета

Zhukova.S.V@gmail.com

Важным условием успешной генетической терапии является обеспечение эффективной доставки определенного гена в клетки-мишени, что достигается путем создания генетических векторов на базе молекулы ДНК. Несмотря на высокую эффективность трансфекции, вирусные вектора небезопасны, в связи с этим, большое значение приобретает создание невирусных трансфекционных агентов. Перспективной платформой для создания подобных соединений являются синтетические рецепторы – каликсарены.

Целью настоящей работы было изучение методом динамического светорассеяния способности тиакаликс[4]арена **1-3**, к образованию наноразмерных агрегатов с ДНК молок лосося и эритроцитов цыпленка.



1 – конус,

2 – частичный конус,

3 – 1,3-альтернат

Методом динамического светорассеяния установлено, что все изученные вещества в водно-солевых растворах образуют устойчивые ассоциаты. Показано, что тиакаликс[4]арен **1-3** образует устойчивые агрегаты с молекулами ДНК при концентрации каликсарена 1×10^{-5} М, не зависимо от конформации макроцикла. Уменьшение концентрации каликс[4]арена приводит к понижению кинетической устойчивости образующихся агрегатов.

Сравнительный анализ данных динамического светорассеяния показал, что конформация макроцикла влияет на размер образующихся агрегатов как в системе с ДНК, так и в растворе свободного тиакаликс[4]арена.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке совместных гранта РФФИ-НАН 08-03-90403 и программы «Фундаментальные исследования и высшее образование Федерального агентства по образованию и Американского фонда гражданских исследований и развития».

СИНТЕЗ ПИРИДИНСОДЕРЖАЩИХ ТИАКАЛИКС[4]АРЕНОВ – ПЕРСПЕКТИВНЫХ СИНТЕТИЧЕСКИХ РЕЦЕПТОРОВ¹

Жуков А.Ю., Агафонова М.Н., Стойков И.И., Стойкова Е.Е.,
Евтюгин Г.А, Антипин И.С., Коновалов А.И.

*Химический институт им. А.М. Бутлерова, Казанский Государственный Университет
arkadi.ksu@mail.ru*

Перспективным направлением развития современной супрамолекулярной химии является моделирование и синтез искусственных рецепторов, способных к распознаванию и селективному связыванию биологически значимых субстратов - α -гидроксид- и дикарбоновых кислот, ионов тяжелых металлов. Синтезирован ряд производных каликсаренов, в состав которых входят фрагменты, способные взаимодействовать как и с катионами, так и с карбоновыми кислотами: стереоизомеры тиакаликс[4]арена, содержащие *o*-, *m*-, *n*- амидопиридиновые и амидометилпиридиновые фрагменты по нижнему ободу. Структура и состав полученных соединений подтверждены комплексом физических методов: ЯМР ¹H, ¹³C, ИК спектроскопией, масс-спектрометрией, двумерной ¹H-¹H NOESY спектроскопией, элементным анализом.

Методом УФ-титрования изучена способность полученных макроциклов образовывать комплексы с некоторыми дикарбоновыми и гидроксикислотами. Стехиометрия образующихся комплексов каликсарен/кислота составила 1:1 для всех исследованных соединений. Тиакаликсарены с амидометилпиридиновыми фрагментами по нижнему ободу оказались более эффективными комплексообразователями, о чем свидетельствуют высокие значения логарифмов констант комплексообразования.

На основе полученных соединений созданы пленочные твердоконтактные потенциометрические сенсоры для определения ионов серебра. Сенсор позволяет проводить определение ионов серебра в диапазоне концентраций $1 \times 10^{-1} - 3 \times 10^{-8}$ М в нейтральной и слабощелочной среде и обладает невысокой чувствительностью сигнала к присутствию мешающих ионов ртути (II) и железа (III).

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (06-03-32160), программы совместных грантов CRDF (RUC1-2825-KA-06), объединенной программы CRDF и Министерства науки и образования РФ “Фундаментальные исследования и высшее образование” (НОЦ-007).

ДИПОЛЬНЫЕ МОМЕНТЫ КЛАСТЕРОВ В ПОЛИПРОПИЛЕНГЛИКОЛЯХ

Усачева Т.М., Лифанова Н.В., Журавлев В.И., Матвеев В.К.
 Московский государственный университет им.М.В.Ломоносова
 Химический факультет 119992, Москва, Ленинские горы
zhura-061@yandex.ru (Журавлев Владимир Иванович)

ДРС ди-пропиленгликоля (ди-ПГ) и полипропиленгликолей ППГ-425 и ППГ-2025, где $N-(C_3H_6O)_{N_p}-OH$ $N_p=2, 7, 34.5$, были проанализированы с помощью кластерной модели Диссадо-Хилла (ДХ) [1]. В ППГ структурными кластерами являются ассоциаты, образованные внутри- (ВМС) и межмолекулярными (МВС) водородными связями. Экспериментальные данные о диэлектрической проницаемости $\epsilon(\omega) = \epsilon'(\omega) + i\epsilon''(\omega)$ были проанализированы с помощью уравнения ДХ

$$\frac{\epsilon^*(\omega) - \epsilon_{\infty DH}}{\epsilon_s - \epsilon_{\infty DH}} = \left(1 + i \frac{\omega}{\omega_p}\right)^{n-1} \frac{{}_2F_1[1-n, 1-m; 2-n; (1+i\omega/\omega_p)^{-1}]}{{}_2F_1(1-n, 1-m; 2-n; 1)}$$

Параметры n_{DH} и m_{DH} характеризуют кооперативность внутри- и межкластерных процессов перестройки микроструктуры, время релаксации $\tau_{DHe} = 1/\omega_p$.

Найденная амплитуда области дисперсии $\epsilon_s - \epsilon_{\infty DH}$ позволяет рассчитывать среднестатистический квадрат дипольного момента кластера (ассоциата) $\langle \mu_c^2 \rangle$ по уравнению ДХ

$$\epsilon_s - \epsilon_{\infty DH} = \left(\frac{\omega_p DH}{\zeta}\right)^{n_{DH}} \cos\left(\frac{n_{DH} \pi}{2}\right) \frac{N_A}{V_m} \langle \mu_c^2 \rangle \frac{(1 - M_e^2)}{kT} \left\{1 - \frac{T_c}{T} (1 - M_e^2)\right\}^{-1} \frac{\Gamma(1 - n_{DH})}{m_{DH}}$$

где T_c -температура стеклования T_{gd} , $M_e = \tanh[(B_{DH} + kT_c M_e) / kT]$ - продольная компонента единичного вектора дипольного момента, ζ - частота либраций молекул ППГ вокруг главных полимерных осей внутри кластеров или внутримолекулярных колебаний атомных групп. Член $B_{DH} + kT_c M_e$ учитывает диполь-дипольные взаимодействия между полимерными цепочками. Наблюдаемые линейные зависимости $\mu_c = a + \mu_0 N_p$ позволили определить количество окипропиленовых групп в сегментах, переориентирующих в процессах релаксации и равные 12.7 и 2.8 при 303 и 423 К, соответственно.

НЕКОТОРЫЕ ПРОБЛЕМЫ АНАЛИЗА РЕЛАКСАЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ В МНОГОАТОМНЫХ СПИРТАХ. БУТАНДИОЛЫ.

Журавлёв В.И., Лифанова Н.В., Усачёва Т.М

Химический факультет Московского государственного университета им.

М.В.Ломоносова, 119992, Москва, Россия,

zhura-061@yandex.ru

Решение многих технически важных вопросов, таких как получение новых материалов, удовлетворяющих разнообразным требованиям, тормозится отсутствием строгой количественной теории жидкого состояния вещества. Создание такой теории нуждается в целом ряде экспериментальных данных о структуре жидкостей. Методы исследования диэлектрических свойств жидкостей на современном оборудовании позволяют с хорошей точностью определять значения комплексной диэлектрической проницаемости $\epsilon^*(\omega)$ в широком диапазоне частот, а развитие модельных представлений для интерпретации экспериментальных данных позволяют приблизиться к пониманию деталей молекулярной структуры жидкостей. Дисперсия диэлектрической проницаемости $\epsilon^*(\omega) = \epsilon' + i\epsilon''$ сильноассоциированных жидкостей, таких как, диолы, описывается разными формами уравнения Гаврильяка – Негами:

$$\epsilon^*(\omega) = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{\left[1 + (i\omega\tau)^{1-\alpha}\right]^\beta},$$

где параметры α и β характеризуют функцию распределения времен релаксации, ϵ_s - статическая диэлектрическая проницаемость, ϵ_∞ - высокочастотный предел области дисперсии. При $\alpha=0$, $\beta=1$ уравнение (1) переходит в уравнение Дебая (D), при $\beta=1$, $0 \leq \alpha < 1$ в уравнение Коула-Коула, при $\alpha = 0$ и $0 < \beta \leq 1$ – в уравнение Дэвидсона-Коула (D-C).

В этой работе изложены результаты экспериментального исследования равновесных и динамических свойств 1,3-; 1,4- и 2,3- бутандиолов. Статическая диэлектрическая проницаемость ϵ_s , измерялась на частоте 1МГц диэлектрическая проницаемость ϵ' и диэлектрические потери ϵ'' определялись балансным методом в диапазоне частот 2-37.5 ГГц в интервале температур 293 ÷ 423 К. Анализ полученных результатов проводился в рамках развиваемой нами теории Диссадо-Хилла.

В.И.Журавлёв, Т.М. Усачёва, Н.В. Лифанова Ж. физ.химии, 1998,72, 637-643

КИНЕТИКА СИНТЕЗА ПОЛИУРЕТАНОВЫХ БЛОК-СОПОЛИМЕРОВ КАК ИНСТРУМЕНТ РЕГУЛИРОВАНИЯ ИХ СТРУКТУРЫ¹

Заверкина М.А., Лодыгина В.П., Стовбун Е.В., Бадамшина Э.Р.
Институт проблем химической физики РАН, г. Черноголовка, Россия
zav@icp.ac.ru

Полиуретановые блок-сополимеры на основе азидсодержащих олигооксетандиолов, при соблюдении определенных условий их синтеза, обладают свойствами термоэластопластов (ПУ ТЭПО). Благодаря уникальному сочетанию эксплуатационных свойств, такие полимеры находят применение в различных областях промышленности. Введение в их химическую структуру новых групп атомов позволяет улучшить определенные свойства таких материалов, при этом появляется необходимость проведения кинетических исследований реакций синтеза ТЭП в силу их высокой чувствительности к структуре исходных реагентов.

Цель работы – исследование кинетики всех возможных реакций, протекающих при синтезе ПУ ТЭПО и установление влияния этих кинетических параметров на структуру синтезируемых ПУ ТЭПО.

Впервые получены сведения о кинетике реакций азидсодержащих олигооксетандиолов (АООД) различного строения и агентов удлинения цепи (1,3- и 1,4-бутандиолов) с диизоцианатами и макродиизоцианатами на основе АООД. В работе исследованы различные аспекты влияния среды, в частности, особенности проявления межмолекулярных взаимодействий с участием компонентов системы, от которых зависит реакционная способность гидроксильных групп в процессах уретанообразования. Впервые установлено активирующее действие азидных групп на реакционную способность ОН-групп различных гидроксилсодержащих соединений, большее в случае АООД симметричного строения. В расплаве (без растворителя) наблюдается обратная картина. Таким образом, показано, что строение АООД, диизоцианатов, способ проведения реакций уретанообразования определяет кинетику этих реакций, а, следовательно, структуру и свойства синтезируемых ПУ ТЭПО.

¹ Работа выполнена при поддержке программы Президиума РАН № 8.

ОСОБЕННОСТИ КИНЕТИКИ ОТВЕРЖДЕНИЯ ЭПОКСИДИАНОВЫХ ОЛИГОМЕРОВ КРЕМНИЙСОДЕРЖАЩИМИ АМИНАМИ

Загидуллин А.И., Колпакова М.В., Шакирова З.Д., Гарипов Р.М., Стоянов О.В.

Казанский государственный технологический университет,

zooobr13@rambler.ru.

Процесс отверждения эпоксиаминных композиций сопровождается переходом системы в стеклообразное состояние при низких степенях конверсии. Это сильно замедляет и осложняет протекание химических реакций на глубоких стадиях превращения и приводит к образованию композитов с меняющейся в течение длительного времени эксплуатации топологической и надмолекулярной структурой полимерной матрицы. Поэтому актуальной задачей является разработка новых отвердителей эпоксидных композиций, способных образовывать полимерную матрицу с максимальной степенью конверсии функциональных групп без подвода тепла и изучение кинетики процесса отверждения эпоксидиановых олигомеров ими.

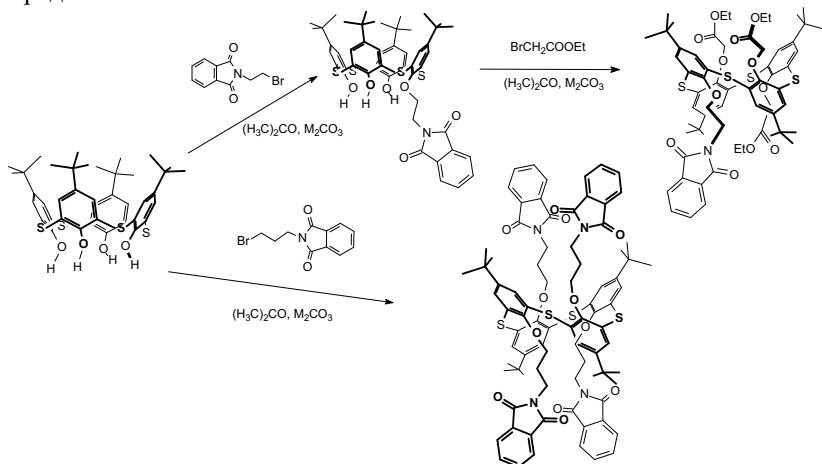
В работе нами были использованы кремнийсодержащие отвердители (КСА), синтезированные взаимодействием 1 моля гликолей различной молекулярной массы с 2 молями γ -аминопропилтриэтоксисилана (АГМ-9): дифенилсиландиола (КСА-1), диэтиленгликоля (КСА-2), триэтиленгликоля (КСА-4) и олигомера Ла-прол-402 (КСА-4). В качестве эпоксидного олигомера нами был использован эпоксидиановый олигомер марки DER-330.

Кинетику процесса отверждения изучали методами ИК-спектроскопии, реовискозиметрии и по изменению гель-, золь-фракции в полимере и по изменению твердости системы. В работе показано, что процесс образования сетчатого полимера связан в данном случае как с реакцией взаимодействия аминных групп отвердителя с эпоксидными группами олигомера, так и с наличием этоксильных групп в строении кремнийсодержащих аминов, которые также способны участвовать в процессе полимеризации под действием влаги воздуха.

СИНТЕЗ И РЕЦЕПТОРНЫЕ СВОЙСТВА ПРОИЗВОДНЫХ *n*-ТРЕТ-БУТИЛТИАКАЛИКС[4]АРЕНА, СОДЕРЖАЩИХ ФТАЛИМИДНЫЕ И СЛОЖНОЭФИРНЫЕ ФРАГМЕНТЫ¹

Зайков Е.Н., Галухин А.В., Стойков И.И., Антипин И.С., Коновалов А.И.
Химический институт им. А.М. Бутлерова, Казанский государственный университет им.
В. И. Ульянова-Ленина; trigor_zen@mail.ru

Интенсивно развивающейся областью современной органической химии является химия макроциклических соединений. Макроциклические структуры вызывают интерес возможностью применения при создании новых перспективных материалов: высокоэффективных датчиков, катализаторов и т.д. Удобной платформой для дизайна таких структур является *n*-трет-бутилтиакаликс[4]арен. Целью данной работы является синтез и изучение экстракционных свойств *n*-трет-бутилтиакаликс[4]аренов, замещенных по нижнему ободу фталимидными и сложноэфирными группами по отношению к некоторым однозарядным катионам.



Синтезирован ряд фталимидпроизводных тиакаликс[4]аренов и исследована их рецепторная способность по отношению к катионам щелочных металлов и Ag^+ методом пикратной экстракции. УФ-метрическим титрованием были определены стехиометрия, константы связывания образующихся комплексов.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (06-03-32160).

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОСТАБИЛЬНОСТИ КОМПОЗИЦИИ НА ОСНОВЕ КАУЧУКА СКЭПТ-ЭНБ И С-НИТРОЗНОЙ СИСТЕМЫ ВУЛКАНИЗАЦИИ ЭХ-1

Закирова И.А., Ключников О.Р.

Казанский государственный энергетический университет

Продолжение наших исследований [1] в области поиска термостабильных композиционных материалов низкотемпературной вулканизации на основе непредельных каучуков проводились на основе каучука СКЭПТ с третьим сополимером этилиденнорборненом (СКЭПТ-ЭНБ).

Для получения данных о характере деформационного поведения вулканизатов на основе СКЭПТ был использован метод термомеханического анализа (ТМА). Эксперимент проводился при скорости нагрева 5°С/мин., в атмосферных условиях. Использовалась модельная композиция с соотношением компонентов СКЭПТ-ЭНБ 30 м.ч., тальк 30 м.ч., индустриальное масло И-20А 60 м.ч., ЭХ-1 1,5 м.ч.

Деформационное поведение вулканизата СКЭПТ-ЭНБ характеризуется смещением величины $T_{н.р.}$ в область более высоких температур, что объясняется насыщенностью основной цепи СКЭПТ-ЭНБ.

Результаты проведенного исследования показали, что трехкратный нагрев до 400°С, с последующим охлаждением исследованного модельного состава, показал неизменный вид кривых ТМА и более высокий уровень термостабильности вулканизатов в сравнении с образцами на основе изопренового каучука СКИ-3.

В работе проведено сопоставление данных по термостарению, ТМА, ДСК и ДТА исследований модельных образцов на основе СКЭПТ-ЭНБ и СКИ-3.

Литература

[1] И.А. Закирова, Я.О. Ключников, О.Р. Ключников // Сб. стат. «Структура и динамика молекулярных систем» -Казань: КГУ, 2007. -Вып. XVI. -Ч. 1. -С. 162-165.

ОЗОНОЛИЗ МАЛОНЕНАСЫЩЕННЫХ КАУЧУКОВ МЕТОДОМ ОЗОНОЛИЗА С ЦЕЛЮ ПОЛУЧЕНИЯ КОМПОНЕНТОВ КЛЕЕВЫХ КОМПОЗИЦИЙ

Замалиева А.И., Вольфсон С.И., Григорьев Е.И.

Казанский государственный технологический университет; zamalsu@yandex.ru

В настоящей работе проведена химическая модификация малоненасыщенных каучуков. Озон, как известно, является чрезвычайно активным соединением, способность вступать в химическое взаимодействие в мягких условиях – одно из его преимуществ. В связи с этим в качестве метода модификации был выбран озonoлиз.

Изучены продукты озonoлиза тройного этиленпропиленового каучука с различными третьими сомономерами.

Озонолиз бутилкаучука был изучен ранее. Представлял интерес процесс озonoлиза галогенированных бутилкаучуков (ГБК). Определена характеристическая вязкость функциональных олигомеров хлорированного и бромированного БК, полученных полным озonoлизом соответствующих высокомолекулярных каучуков, вискозиметрическим методом. Показано различие функциональных олигомеров ГБК по содержанию карбоксильных, сложноэфирных групп методами титрования, также изучен процесс отщепления брома в ББК в процессе озonoлиза методом Шонигера и ИК-спектроскопии.

Функционализированные методом озonoлиза тройной этиленпропиленовый каучук и бутилкаучуки различных марок нашли применение в качестве компонентов клеевых композиций для склеивания резин на основе этиленпропиленового каучука с различными субстратами.

МЕТОД РАСЧЁТА ДИНАМИКИ ЗАХВАТА И ВЫБРОСА КРАСИТЕЛЯ ДВИГАТЕЛЬНЫМ НЕРВНЫМ ОКОНЧАНИЕМ

Захаров А.В., Котов Н.В.

Казанский Государственный Университет; mphiszav@rambler.ru

Новые методы, использующие флуоресцентные красители, позволили к настоящему времени узнать много нового об организации синаптических везикул в нервных терминалях. С помощью этих красителей стало возможно визуализировать движение везикул в живом синапсе.

Данные методы успешно применяются для изучения стационарных состояний синапса, а именно особенностей кластеризации синаптических везикул при разных видах активности. Однако используемые подходы не могут дать прямых данных о динамике расходования везикул и их возобновления непосредственно во время работы синапса в силу свойств стироловых красителей типа FM. Препятствие заключается в том, что при визуализации экзо- и эндоцитоза оба процесса одновременно дают вклад в регистрируемую картину. Раздельное же наблюдение этих процессов напрямую является сейчас практически нерешаемой экспериментальной задачей.

В данной работе предлагается способ постановки эксперимента и аналитической обработки данных для вычисления доли красителя, входящего в каждый момент времени в клетку и, соответственно, выходящего из неё. Другими словами предлагается подход для вычисления вкладов эндоцитоза и экзоцитоза в наблюдаемую динамику красителя.

Основная идея заключается в том, чтобы выразить скорость изменения количества красителя в клетке через разность двух взаимосвязанных функций: $d(\text{tapl}, t) = \text{din}(t) - \text{dout}(\text{tapl}, t)$,

где $\text{din}(t)$ – скорость захвата красителя в результате эндоцитоза, $\text{dout}(\text{tapl}, t)$ – скорость выброса красителя при экзоцитозе везикул, t – время эксперимента, tapl – время аппликации краски. Вообще говоря, dout является функцией din , т.е. $\text{dout} = \Phi(\text{din}(t), \text{tapl})$. Функция Φ определяется механизмом рециклизации везикул. Следовательно предлагаемый подход может стать довольно мощным инструментом для исследования свойств механизмов экзо- эндоцитоза и рециклизации синаптических везикул.

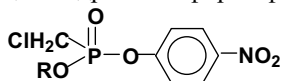
САМООРГАНИЗАЦИЯ И КАТАЛИТИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ КАТИОННЫХ ПАВ С ГИДРОФОБНЫМИ ПРОТИВОИОНАМИ. ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК ПОЛИЭТИЛЕНИМИНА¹

Захаров А.В.^{a,b}, Валеева Ф.Г.^a, Харлампиди Х.Э.^b

^aИнститут органической и физической химии им. А.Е. Арбузова Казанского научного центра РАН

^bКазанский государственный технологический университет

В настоящей работе комплексом методов (динамического светорассеяния, потенциометрии, вискозиметрии, кондуктометрии и др.) исследованы самоорганизация и каталитический эффект систем на основе цетилтриметиламмониевых ПАВ с различными противоионами: бромид-ионом (ЦТАБ) и тозилат-ионом (ЦТАТ). Для сравнения изучена система ЦТАБ-салицилат натрия в условиях варьирования концентрации электролита. Проведено детальное тензиометрическое и потенциометрическое исследование систем, с последующим количественным анализом данных. Рассчитаны значения максимальной адсорбции, свободная энергия мицеллообразования, степень связывания противоионов ПАВ. Установлено значительное снижение критической концентрации мицеллообразования (ККМ) катионных ПАВ при увеличении концентрации соли или при возрастании гидрофобности противоиона. Добавки полиэтиленimina (ПЭИ) также приводят к снижению ККМ, что свидетельствует о формировании совместных агрегатов ПАВ-ПЭИ. Методом спектрофотометрии изучено влияние индивидуальных и смешанных систем на скорость реакции гидролиза эфиров фосфоновых кислот **1,2**.



1,2

R=C₂H₅, (1); R=n-C₆H₁₃, (2)

Показано значительное возрастание скорости реакции в организованных системах. Все каталитические системы демонстрируют высокую субстратную специфичность. Максимальный каталитический эффект наблюдается для гидролиза фосфоната **2** в системе ЦТАТ-ПЭИ: ускорение реакции до 50 раз.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке фонда Бортника

СИНТЕЗ И МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЯ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ТРИЦИКЛОСИЛОКСАНОВ

¹Зачернюк А.Б., ²Плешкова А.П., ¹Музафаров А.М.

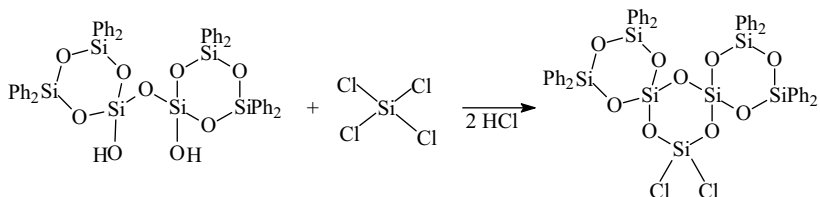
¹Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН

²Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН

aacher@mail.ru

Получение функциональных трициclosилоксанов (дендронов) как исходных структурных элементов дендримеров с циклосилоксановым молекулярным скелетом и доказательство их структуры при помощи физико-химических методов исследования – очередной шаг на пути освоения основных стадий синтеза дендримеров с внутренним неорганическим циклосилоксановым скелетом.

Функциональные бициclosилоксаны (QD₂)₂ получены гидролитической конденсацией моноциclosилоксана QD₂, содержащего Cl по схеме:



С целью оптимизации условий синтеза и исследования структуры основных, промежуточных и побочных продуктов использованы наиболее эффективные для исследования труднолетучих соединений методы десорбционной масс-спектрометрии: десорбционная химическая ионизация (ДХИ), электрораспылительная ионизация (ЭРИ), лазерная десорбция/ионизация в матрице (МЛДИ).

Масс-спектр дендрона содержит пики, соответствующие его молекулярному иону, а также пики продуктов его частичного и полного гидролиза.

Продукт гидролитической конденсации дендрона, можно рассматривать как цилиндрический дендример с силоксановой внутренней сферой.

ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ СЕРОСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИАРИЛЕНОВ

Зачернюк Б.А., Соловьева Е.Н., Неделькин В.И.

*Российский заочный институт текстильной и легкой промышленности, Москва, Россия,
zachern@rambler.ru*

Химическая модификация за счет полимераналогичных превращений по мостиковым группам – перспективный способ регулирования структуры и свойств серосодержащих полиариленов.

Ранее нами были исследованы процессы окисления полиариленсульфидов различного строения, приводящие к образованию соответствующих полисульфонов.

В данной работе было исследовано взаимодействие полиариленсульфидов и полиариленсульфоксидов с N-натрийхлоридами арилсульфокислот (хлораминами). Так, при взаимодействии поли-1,4-фениленсульфида с хлорамином в присутствии каталитических количеств уксусной кислоты происходит окислительное имидирование сульфидной связи и образование соответствующего сульфимида. В то же время поли-1,4-фениленсульфоксид вступает в реакцию с хлорамином только при добавлении в систему медного порошка.

Окислительное имидирование полиарилена, сочетающего в цепи и сульфидную, и сульфоксидную группы протекает строго по сульфидной связи, а «сульфоксидная» сера не затрагивается. Кроме того, имидирование сопровождается кристаллизацией полимерного образца в ходе превращений.

Строение продуктов превращений подтверждено спектральными методами и методом элементного анализа. Исследованы структура и физико-химические свойства полученных соединений.

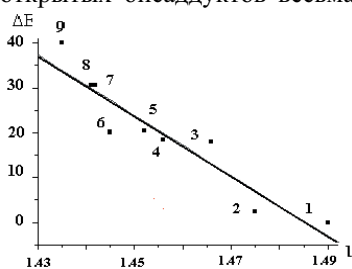
РЕГИОИЗОМЕРНЫЙ СОСТАВ [5,6]-ОТКРЫТЫХ БИСАДДУКТОВ ФУЛЛЕРЕНА C₆₀ НА ОСНОВЕ АНАЛИЗА ДЛИН СВЯЗЕЙ МОНОАДДУКТОВ¹

Зверев В.В., Коваленко В.И., Сияяшин О.Г.

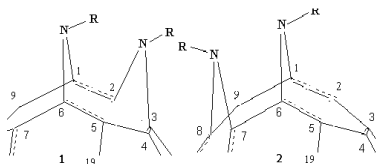
Институт органической и физической химии им. А.Е.Арбузова, Казань,

zverev@iopc.knc.ru

Реакции фуллеренов с органическими реагентами приводят к образованию разнообразных продуктов, но число полученных [5,6]-открытых бисаддуктов весьма ограничено. Для того чтобы объяснить высокую региоселективность образования [5,6]-открытых бисаддуктов мы исследовали методом DFT/PBE/TZ2P относительные величины энергий ΔE бисаддуктов C₆₀(NR)₂ и длины простых связей моноаддуктов C₆₀NR. В диапазоне энергии 40 ккал/моль мы нашли линейную корреляцию между величинами ΔE бисаддуктов и длинами (l) координируемых простых связей моноаддуктов C₆₀NR.



Два бис - изомера **1** и **2**, полученные присоединением по наиболее длинным связям 2-3 и 7-8 с последующим их разрывом, наиболее стабильны. Эти изомеры на 15-40 ккал/моль стабильнее других изомеров. Наименее стабилен изомер **9**, полученный присоединением по самой короткой связи 5-19, дестабилизированный на 40 ккал/моль. Кроме длин связей анализируется влияние ориентации связей N-R над гексагонами или пентагонами, пространственных затруднений и специфических взаимодействий на относительную энергию региоизомеров. Полученные результаты объясняют большую селективность бисциклоприсоединения по простым связям. Установленные закономерности могут быть полезными при оценке термодинамической стабильности разнообразных бисаддуктов.



¹ Работа выполнена при поддержке ОХНМ РАН, Программа № 1. Расчеты выполнены в СЦКП КНЦ РАН.

МОДЕЛЬНЫЕ РАСЧЕТЫ СПЕКТРОВ КОМБИНАЦИОННОГО РАС- СЕЙНИЯ ИОННЫХ РАСПЛАВОВ¹

Назмутдинов Р.Р., Зинкичева Т.Т., Бронштейн М.Д., Глухов Д.В., Цирлина Г.А.*

Казанский государственный технологический университет,

**Химический Факультет МГУ им .М.В. Ломоносова, nazmutdi@kstu.ru*

Интерпретация экспериментальных спектров комбинационного рассеяния (КР) сложных по составу ионных расплавов является нетривиальной задачей вследствие равновесия между комплексными частицами различного строения. Как правило, выводы, сделанные по результатам анализа спектров КР, весьма чувствительны к сделанным допущениям о количестве и структуре комплексных частиц, а также о соответствующих константах равновесия. Методические аспекты модельного подхода на основе квантово-химических расчетов обсуждаются на примере расплавов криолита состава $n\text{NaF}\cdot\text{AlF}_3$ ($n=1\div 3$). Расчеты методом функционала плотности проводились для моно (AlF_4^- , AlF_5^{2-} , AlF_6^{3-})- и биядерных ($\text{Al}_2\text{F}_9^{3-}$, $\text{Al}_2\text{F}_{10}^{4-}$, $\text{Al}_2\text{F}_{11}^{5-}$) комплексов Al(III). Влияние среды учитывалось посредством катионов Na в ближайшей координационной сфере комплексных частиц, а также в рамках модели проводящего континуума. При построении спектров КР пики интенсивности сигнала аппроксимировались функциями Лоренца полуширинами размытия $35\text{см}^{-1}/\text{AlF}_4^-$, $75\text{см}^{-1}/\text{AlF}_5^{2-}$, $70\text{см}^{-1}/\text{AlF}_6^{3-}$ в соответствии с данными работы [1], в которой авторы провели деконволюцию спектров расплава $\text{NaF}\cdot\text{AlF}_3$ и получили изолированные спектры моноядерных комплексов. На основе проведенных нами оценок констант равновесия построены распределения комплексных частиц в зависимости от состава расплавов. Полученные данные использовались для «обратной деконволюции» спектров КР в сравнении с экспериментом [1]. Результаты работы указывают на значимость учета эффектов среды при построении спектров КР, хорошее совпадение частот колебания комплексных частиц с экспериментальными данными, необходимости учета биядерных комплексов в воспроизведении результирующего спектра КР.

[1] Gilbert B., Materne T. Appl. Spectrosc. 44 (1990) 299.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект №08-03-00769а.

ИЗУЧЕНИЕ ДИФфуЗИОННОГО ДВИЖЕНИЯ НАНОЧАСТИЦ В ТОНКИХ ПЛЕНКАХ ВОДНО-ОРГАНИЧЕСКИХ СМЕСЕЙ ВБЛИЗИ ПОРИСТЫХ ПОВЕРХНОСТЕЙ МЕТОДОМ ФОТОННОЙ КОРРЕЛЯЦИОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Иванов А.М., Брюханов В.В., Мыслицкая Н.А.

Калининградский государственный технический университет,

ridlerg@mail.ru

Изучение структуры воды является одной из актуальных задач современной физики. В последнее время вода рассматривается как среда, имеющая кластерное строение, причем некоторые современные исследования доказывают фрактальное строение водных и водно-органических кластеров.

Настоящая работа посвящена экспериментальному исследованию броуновского движения латексных наночастиц ($R=25-35$ нм) и частиц коллоидного серебра в тонких водных пленках вблизи пористых поверхностей. В качестве образцов пористых поверхностей использовались пластины анодированного алюминия. Предварительно образцы подвергались электролизу в 30% растворе серной кислоты с различным временем выдержки, что позволило создать структуры различной пористости. Броуновское движение наночастиц изучалось методом фотонной корреляционной спектроскопии (ФКС). Пористость и фрактальность анодированного алюминия была определена с помощью туннельного атомно-силового микроскопа (АСМ) SM-2000.

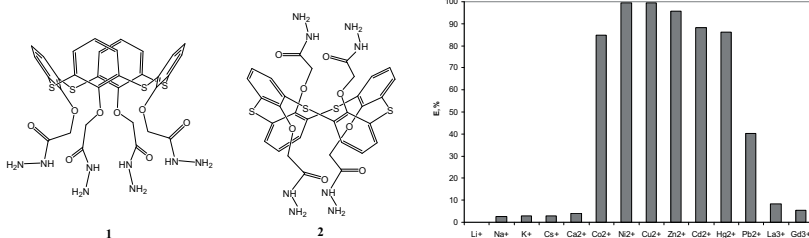
В первой серии экспериментов была исследована структура пленок анодированного алюминия, смоченного водными растворами наночастиц, методом малоуглового рассеяния света. В качестве источника света использовался гелий-неоновый лазер, диаметр луча около 100 мкм. Из зависимости интенсивности рассеянного света от вектора рассеяния была рассчитана фрактальная размерность тонкой пленки воды, которая совпадает с размерностью сухой поверхности алюминия, определенной ранее АСМ методом.

Во второй серии экспериментов были исследованы особенности диффузии наночастиц в зависимости от расстояния до поверхности. Обнаружено увеличение коэффициента диффузии с увеличением расстояния от поверхности. Моделирование диффузионных процессов, позволило определить фрактальную размерность траектории наночастиц.

ПОЛИГИДРАЗИДЫ НА ОСНОВЕ КАЛИКС[4]АРЕНОВ КАК ЭФФЕКТИВНЫЕ ЛИГАНДЫ ДЛЯ ИОНОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ¹

^{а*}Подъячев С.Н., ^бИванова Н.Ю., ^аСудакова С.Н., ^аСякаев В.В.,
^бБурмакина Н.Е., ^аСайфина А.Ф., ^аГубайдуллин А.Т., ^аКоновалов А.И.
^аИнститут органической и физической химии им. А. Е. Арбузова
Казанского научного центра Российской Академии наук, РФ
^бКазанский государственный технологический университет, РФ
* spodyachew@iopc.knc.ru

Нами были получены новые тетрагидразидные производные *де-трет*-бутилированного тетраиакаликс[4]арена в конформациях конус и 1,3-альтернат. Отсутствие *трет*-бутильных групп и наличие атомов серы вместо $-CH_2-$ в соединительном мостике между ароматическими фрагментами приводит к большей конформационной гибкости этих соединений по сравнению с классическими каликс[4]аренами. Методами РСА и ЯМР проведено исследование их структуры в твердом состоянии и в растворах.



Установлено, что все синтезированные каликс[4]арены с гидразидными группами сохраняют конформацию исходных эфиров каликсаренилоксиуксусных кислот. Гидразидные группы в этих соединениях имеют *транс*-конформацию – наиболее выгодную для осуществления хелатной координации с ионами металлов.








Для оценки способности каликсарена **1** к распознаванию ионов металлов были проведены эксперименты по жидкостной экстракции с переходными металлами для соединения **1** (см. диаграмму).

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 07-03-00325а)

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ КЛАСТЕРОВ Pt_n(n=3-9)

Исаков Д.Р., Шамов Г.А. Храпковский Г.М.
 Казанский Государственный Технологический Университет
sinid@rambler.ru

Таблица 1: Наилучшие изомеры Pt₃-Pt₉

	Структура	BE/atom (eV/атом)
Pt ₃ ³		2,40
Pt ₄ ⁵		2,70
Pt ₅ ³		2,95
Pt ₆ ⁵		3,19
Pt ₇ ⁵		3,31
Pt ₈ ⁷		3,40
Pt ₉ ⁷		3,57

Кластеры переходных металлов в последнее время усиленно изучаются, как экспериментально, так и теоретически, что связано с их потенциальным применением как наноструктурных материалов в катализе, а также в водородной и солнечной энергетике. Однако, в литературе наблюдаются расхождения между результатами разных методов, предсказывающих различный порядок относительной стабильности изомерных кластеров и их спиновых состояний. Следует отметить, что большинство работ в этой области выполнено с использованием псевдо-потенциалов для атома металла, и/или с использованием plane-wave DFT методов, на результаты которых может сказаться переносимость потенциалов, выбранные значения energy cut-offs, ограничения по симметрии. В настоящей работе мы применяем более

точный полно-электронный скалярный релятивистский подход в сочетании с Gaussian-basis GGA DFT, реализованный в пакете Priroda, и рассматриваем относительную стабильность платиновых кластеров Pt₃-Pt₉. Нами были рассчитаны 70 кластеров, с мультиплетностью от 1 до 9. В Таблице 1 представлены рассчитанные наиболее стабильные изомеры, их мультиплетности и энергии связывания на атом (BE). Результаты показывают, что кластеры Pt до 6 атомов включительно предпочитает плоское строение, однако после семи атомов более выгодными являются трехмерные структуры.

К ВОПРОСУ О СООТНОШЕНИИ СКОРОСТЕЙ ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНЫХ ПРОЦЕССОВ В ПРОИЗВОДНЫХ N-(ТИО)ФОСФОРИЛ(ТИО)АМИДОВ

Каратаева Ф.Х.

Казанский государственный университет

Для получения завершенной картины динамического равновесия в растворах N-(тио)фософрил(тио)амидов нельзя обойти вниманием вопрос о соотношении скоростей внутримолекулярных миграций, определяющих температурную эволюцию спектров ЯМР этих соединений. Известно, что фосфорилотропия в тиаамидной триаде является самым медленным процессом и характеризуется величиной ΔG^\ddagger (398 К) не менее 88 кДж/моль. Скорость невырожденных ацильных миграций в амидиновых системах при 298 К оценивается как $1.75 \div 18.6 \times 10 \text{ сек}^{-1}$ ($\Delta G^\ddagger \sim 100$ кДж/моль). Тогда с учетом крайне низких барьеров активации прототропных миграций можно предположить, что величина свободной энергии перехода из амидной формы в совокупность таутомерных форм ΔG^\ddagger (313 К) 65.1 кДж/моль в N-(тио)фософрил(тио)амидах, несколько меньшая по сравнению с аналогичной для родственных аналогов (~ 67 кДж/моль), является средней между соответствующими величинами для каждого из процессов в отдельности. С позиции различия скоростей обменных процессов проанализированы двумерные спектры ЯМР ^1H и ^{31}P 2МОС NOESY при 298К для некоторых представителей простых и сложных N-фосфорилированных амидов в растворах, в одномерных спектрах которых имеются признаки многокомпонентного обмена. Обсуждаются причины отсутствия кросс-пиков между сигналами форм с малым содержанием.

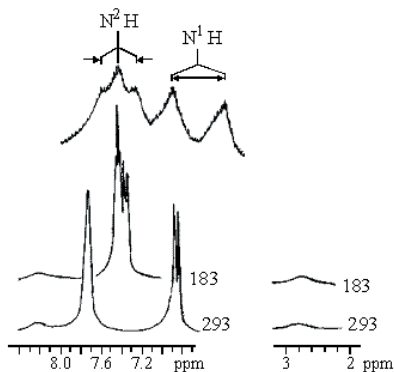
Минкин В.И., Олехнович Л.П., Жданов Ю.А. Молекулярный дизайн таутомерных систем. - Ростов-на-Дону: Изд-во РГУ, 1977. - 271 с.

СТРУКТУРА И ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНАЯ ПОДВИЖНОСТЬ N,N'-БИС(ТИО)ФОСФОРИЛ-(ТИО)МОЧЕВИНЫ В РАСТВО- РЕ CD₂CL₂

Каратаева Ф.Х.

Казанский государственный университет

Методом спектроскопии ЯМР ¹H, ¹³C и ³¹P (293-183 К) изучены строение и внутримолекулярные превращения мочевины (RO)₂P(S)-N¹H-C(S)-N²H-(CH₂)₇-N²H-C(S)-N¹H-P(S)(OR)₂



в 3-10%-ных растворах в CD₂Cl₂. Анализ температурных спектров ЯМР ¹H наиболее важных в диагностическом смысле протонов N¹H и N²H (амидная форма) показал, что, противоположное направление изменения величин δ(N¹H и N²H) с понижением температуры связано с образованием слабых меж- и внутримолекулярных водородных связей, а также обменом N¹H ↔ N²H, который подтвержден наличием кросс-

пиков в двумерном спектре ЯМР (NOESY). При δ_H 8.2 и δ_P 73.4 м.д. имеются сигналы фосфорилотропной формы, а при δ_H 2.8 м.д. и δ_C 142-158 м.д. - сигналы имидо-тиольной формы (P-N¹=C). «Вымораживание» двух разноинтенсивных наборов сигналов (CH₂)₇ в низкотемпературных спектрах ¹³C свидетельствует о реализации двух конформаций макромолекулы.

[1] Каратаева Ф.Х., Галиуллина Н.Ф., Аганов А.В., Забиров Н.Г. // Ж. Общ. Химии. - 2000. Т. 70. Вып. 78. - С. 1303-1307.

СРАВНИТЕЛЬНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА КОНФОРМАЦИОННОГО СОСТОЯНИЯ МАКРОЛИДНЫХ АНТИБИОТИКОВ ТИЛОЗИНА И ДЕСМИКОЗИНА ПО ДАННЫМ ЯМР-СПЕКТРОСКОПИИ¹

Карпенко В.В.¹, Чешков Д.А.^{1,2}, Сумбатян Н.В.¹, Чертков В.А.¹

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

² ФГУП «ГНИИ Химии и Технологии Элементоорганических Соединений», Москва.

chertkov@org.chem.msu.ru

Тилозин (**1**) и десмикозин (**2**), антибиотики - макролиды, являются ингибиторами биосинтеза белка на стадии трансляции (см. Рис.1). Ранее были изучены спектры ЯМР ¹H и ¹³C, сделано отнесение сигналов и проведена оценка констант спин-спинового взаимодействия тилозина [1].

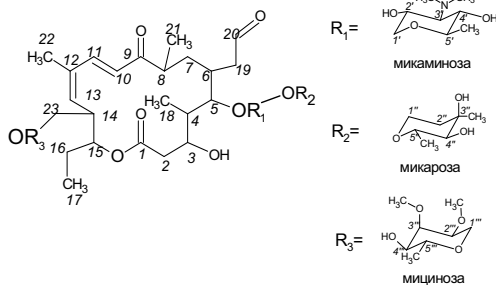


Рис.1. Общая формула антибиотиков тилозинового ряда

В настоящей работе мы провели более тщательное изучение спектров ЯМР ¹H и ¹³C антибиотиков **1** и **2** с использованием методов двумерной спектроскопии ЯМР (COSY, HSQC и HMBC). Проведены неэмпирические расчёты геометрических параметров молекул **1** и **2** в приближении RHF/6-31G (программный комплекс GAUSSIAN-98). Показано, что конформации макролидного фрагмента **1** и **2** совпадают. В отличие от более компактной конформации молекулы **1** в рибосоме, в растворе она принимает более вытянутую форму. Сопоставление полученных нами спектральных данных с результатами квантовомеханических расчётов даёт существенную информацию о структуре молекул макролидных антибиотиков тилозинового ряда.

[1] Rossi C., etc. Proton and Carbon Chemical Shift Assignment and Dynamic Investigation of the Macrolide Antibiotic Tylosin. // Magnetic Resonance in Chemistry. 1992. V.30. P. 954-957.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты 06-03-32800 и 07-04-00902).

СИНТЕЗ ПРИВИТОГО СОПОЛИМЕРА НА ОСНОВЕ ПОЛИПРОПИЛЕНА И НИТРИЛЬНОГО КАУЧУКА ПУТЕМ РЕАКЦИОННОГО СМЕШЕНИЯ

Карпов А.Г.*, Заикин А.Е.**, Бикмуллин Р.С.**

* *Казанский государственный технологический университет*

** *ООО «ХайТек Консалтинг»*

karpov-andrew@yandex.ru

Одной из актуальнейших проблем при создании композиционных материалов на основе смесей полимеров является проблема повышения адгезии на границе раздела полимерных фаз. Слабая межфазная адгезия обуславливает неудовлетворительно низкие механические свойства смесей. Такая проблема всегда имеет место при смешении неполярного полимера с полярным. Такие смеси последнее время находят все большее применение, например, смесь полипропилена (ПП) и бутадиен-нитрильного каучука (СКН).

Наиболее известным путем повышения адгезии между разнородными полимерными компонентами смесей является введение блок-сополимеров или привитых сополимеров с блоками идентичными по химической природе полимерам смеси.

В данной работе была изучена возможность получения привитого сополимера из полипропилена (ПП) и нитрильного каучука (СКН). Привитой сополимер получали путем смешения в расплаве в двухроторном смесителе «Vrabender» предварительно модифицированных ПП и СКН. Модификация заключалась в прививании к ПП малеинового ангидрида в присутствии перекиси, а к СКН прививался толуилендиизоцианат. При смешении таких модифицированных полимеров происходило взаимодействие ангидридных групп, находящихся в ПП, с изоцианатными группами – СКН.

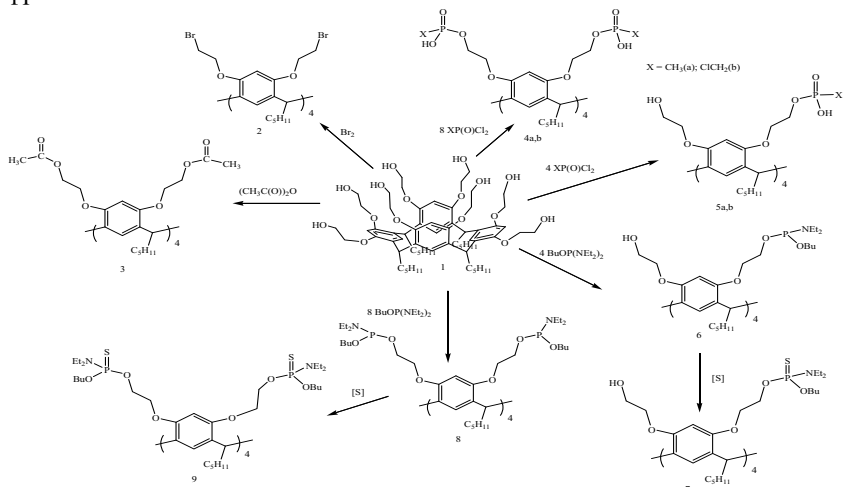
Изучена конверсия и фракционный состав привитого сополимера путем использования методов дробного растворения и осаждения и ИК-спектроскопии.

Показано, что при повышении содержания привитого сополимера в динамическом термоэластопласте (ДТЭП) на основе ПП и СКН достигается более высокая степень диспергирования компонентов смеси и рост ее механических свойств. Это может быть объяснено снижением межфазного натяжения и повышением адгезии на границе раздела фаз.

НОВЫЕ ФУНКЦИОНАЛЬНОЗАМЕЩЕННЫЕ ОКСИЭТИЛИРОВАННЫЕ КАЛИКС[4]РЕЗОРЦИНЫ¹

Каюпов А.Р., Шаехов Т.Р., Касымова Э.М., Бурилов А.Р., Пудовик М.А., Коновалов А.И.
 Институт органической и физической химии им. А.Е.Арбузова
 КНЦ РАН, 420088, Россия, Казань, ул. А.Е.Арбузова 8,
elmirak@iopc.knc.ru

Перспективными базовыми соединениями для синтеза О-функционализированных каликсаренов являются каликсарены, имеющие на верхнем ободе молекулы гидроксиалкильные группы. Ранее нами был осуществлен синтез таких соединений путем кислотно-катализируемой конденсации 1,3-бис(2-гидроксиэтокси)-бензола с различными алифатическими альдегидами. На базе оксиэтилированного каликс[4]резорцина **1** нами осуществлен синтез достаточно широкого круга соединений, включающих органические и элементоорганические фрагменты **2-9**.



Строение полученных соединений доказано методами ЯМР ¹H, ¹³C, ³¹P, ИК-спектроскопии, состав доказан методом элементного анализа.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 08-03-00512-а)

ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ СТРУКТУРЫ ПЛЕНОК ИЗ СМЕШАННЫХ РАСТВОРОВ БИОСОВМЕСТИМЫХ ПОЛИЭФИРОВ

Кильдеева Н.Р.¹, Владимиров Л.В.², Миронов А.В.¹, Домолазова Е.А.¹

¹Московский государственный текстильный университет; (kildeeva@mail.ru),

²Институт химической физики РАН

Биосовместимые и биodeградируемые композиционные пленки являются перспективным материалом для создания разнообразных изделий биомедицинского назначения: новых типов эндопротезов, способных не только замещать утраченные ткани, но и способствовать их восстановлению, многофункциональных раневых покрытий, систем доставки и контролируемого выделения лекарственных веществ. Структурные особенности таких материалов во многом определяют возможность их использования в той или иной области медицины или фармакологии. Метод формирования композиционных пленок из смешанных растворов полимеров позволяет регулировать их состав, морфологию, надмолекулярную и пористую структуру.

Особенности формирования пленок, полученных методом испарения растворителя из смешанных растворов биосовместимых полиэфиров, были изучены на примере системы: поли-3-гидроксibuтират (ПГБ) – поли-ε-капролактон (ПКЛ) – хлороформ. Фазовое разделение произошло в процессе испарения растворителя из тонкого слоя раствора полимеров в общем растворителе. Характер фазовой диаграммы свидетельствует об определяющем влиянии на процесс формирования новой фазы кристаллизации ПГБ, которая даже в отсутствие ПКЛ начинается уже в 3%-х растворах в хлороформе. В результате объединения фазы, обогащенной ПГБ, формируется уникальная пористая структура пленки, при этом вследствие высокой жесткости ПГБ контракции пор не происходит.

Методом многократно нарушенного полного внутреннего отражения ИК-излучения (ИК-МНПВО) установлено изменение состава пленок в областях, прилегающих к поверхности подложки, по сравнению с поверхностью, контактирующей с воздухом, вызванное градиентом скоростей испарения растворителя по толщине слоя раствора полимера. Воздушная поверхность пленок обогащена ПГБ; при переходе к внутренним слоям пленки и далее к поверхности, контактирующей с подложкой, содержание ПГБ уменьшается.

АВТОВОЛНОВЫЕ РЕЖИМЫ ПОСТРАДИАЦИОННОЙ СОПОЛИМЕ- РИЗАЦИИ ЦИАНИСТОГО ВОДОРОДА С ЭПИХЛОРГИДРИНОМ И АЦЕТАЛЬДЕГИДОМ ПРИ 77К.¹

Кирюхин Д.П., Кичигина Г.А.

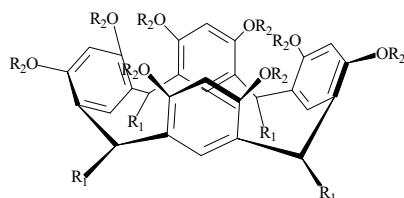
Институт проблем химической физики РАН, г. Черноголовка

Приводятся результаты исследования автоволновых режимов сополимеризации HCN с ацетальдегидом (АА) и эпихлоргидрином (ЭХ), инициированные локальным хрупким разрушением образцов, предварительно радиолитизованных при 77К. Низкотемпературные реакции с участием HCN представляют интерес в связи с возможным образованием сложных химических соединений в космическом пространстве. Определены условия, необходимые для реализации автоволновых режимов превращения: критическая доза облучения, состав реакционной смеси, условия инициирования (хрупкое разрушение образца осуществлялось либо в верхней его части, либо снизу). Для системы HCN+ЭХ реакция сополимеризации «включается» при 77 К, критическая доза предварительного γ -облучения составляет 300 кГр. С увеличением дозы облучения скорость волны сополимеризации возрастает и достигает 12 мм/с при дозе 600 кГр. Выход сополимера составляет $\approx 12\%$. В реакционной системе HCN + АА изучено влияние условий инициирования на автоволновой процесс. В случае инициирования реакции в верхней части образца скорость волны сополимеризации достигает ~ 80 мм/с. Иницирование реакции сополимеризации ацетальдегида с HCN локальным хрупким разрушением в нижней части образца позволяет более полно использовать накопленную энергию твердого тела на реализацию бегущих волн превращения и осуществить высокоскоростной режим, скорость достигает ~ 1900 мм/с. Выход сополимера составляет 50%. Полученные сополимеры были проанализированы методом элементного анализа, измерены спектры ИК-поглощения, определены их молекулярные массы.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 07-03-00259)

СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ НАНОСИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ КА- ЛИКС[4]РЕЗОРЦИНАРЕНОВ И КАТИОННЫХ ПАВ В КАЧЕСТВЕ ЭФФЕКТИВНЫХ СОЛЮБИЛИЗИРУЮЩИХ АГЕНТОВ И КАТАЛИ- ЗАТОРОВ ЭФИРОВ КИСЛОТ ФОСФОРА¹

Киселева Ю.В., Рыжкина И.С., Подъячев С.Н., Судакова С.Н., Коновалов А.И.
ИОФХ им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН, 420088 г. Казань, ул. Акад. Арбузова, 8



- 1: $(C_6H_5O)_2P(O)OC_6H_4NO_2$
- 2: $(ClCH_2)C_2H_5OP(O)OC_6H_4NO_2$
- 3: $R_1=C_8H_{17}, R_2=CH_2C(O)OH$
- 4: $R_1=C_8H_{17}, R_2=CH_2C(O)OK$

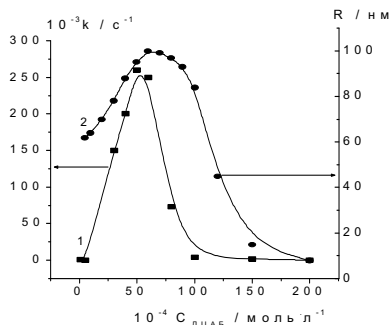


Рис. 1 Зависимость константы скорости гидролиза субстрата 2 (1) и изменение радиуса частиц (2) в растворе ПАВ /КРА 3

Спектрофотометрическим методом изучена кинетика гидролиза п-нитрофениловых эфиров кислот фосфора (1,2) в супрамолекулярных системах на основе амфифильных каликс[4]резорцинаренов и катионных ПАВ (КПАВ). Показано, что системы 3/КПАВ с размером наночастиц 200 нм, увеличивают скорость гидролиза модельного субстрата 1 в 1000 раз, а субстрата 2 в 160000 раз по сравнению с некатализируемой реакцией (рис.1). Система 4/КПАВ с размером наночастиц около 100 нм проявляет высокую связывающую способность по отношению к субстрату 2 ($K_{\text{св}}=45000 \text{ M}^{-1}$). Разработанные системы могут быть применены в качестве эффективных солюбилизирующих агентов и катализаторов токсичных эфиров кислот фосфора.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 06-03-32402)

ТЕРМОДИНАМИКА ОБРАЗОВАНИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ НАНОЧАСТИЦ В ПРИСУТСТВИИ ХОРОШО АДСОРБИРУЮЩИХСЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Кишტიкова Е.В., Рехвиашвили С.Ш., Розенберг Б.А.¹

*Кабардино-Балкарский государственный университет, г. Нальчик, 360004,
evk36@mail.ru*

¹*Институт проблем химической физики Российской академии наук,
Черноголовка Московской области, 142432*

Неорганические наночастицы часто синтезируют в растворах, содержащих хорошо адсорбируемые органические соединения (ХАОС), которые позволяют эффективно управлять процессом роста наночастиц [1]. В докладе обсуждается предложенная нами термодинамическая модель, описывающая указанный процесс образования наночастиц. Критический радиус наночастицы R_c и равновесная степень заполнения ее поверхности молекулами ХАОС θ_c вычисляются из следующей системы уравнений:

$$\Delta\mu = \frac{2\sigma V_m}{R_c} + \frac{1}{V_m} \left(\frac{\partial\sigma}{\partial R} \right)_{R=R_c}, \quad \left(\frac{\partial\sigma}{\partial\theta} \right)_{\theta=\theta_c} = 0, \quad (1)$$

где $\Delta\mu > 0$ – разность химических потенциалов новой фазы и раствора; $\sigma = \sigma(R, \theta)$ – поверхностное натяжение наночастицы, являющееся функцией ее радиуса R и степени заполнения ее поверхности молекулами ХАОС θ ; V_m – молярный объем.

Система (1) решалась для конкретного вида функции $\sigma = \sigma(R, \theta)$. Показано, что ХАОС сильно влияет на критический размер образующихся наночастиц только, если латеральное взаимодействие между молекулами адсорбата на поверхности наночастицы является достаточно ощутимым. В этом случае образуются метастабильные наночастицы с равновесной степенью покрытия θ_c . Если на поверхности наночастицы латеральное взаимодействие между молекулами ХАОС отсутствует, то второе уравнение системы (1) не имеет решений, и рост новой фазы будет происходить до полного истощения «мономеров». Показано, что в указанных условиях размерная зависимость поверхностного натяжения играет ключевую роль.

[1] Rozenberg B.A, Tenne R. // Prog. Polym. Sci. 2008. V.33. N1. P.40-112.

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА И ДИНАМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ ХИМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ ТРИМЕТИЛФОСФИНА С CS_2^1

Клековкина В.В.¹, Аминова Р.М.¹, Савостина Л.И.²

¹*Казанский государственный университет*

²*Казанский физико-технический институт им. Е.К. Завойского*

vera_klekovkina@mail.ru

Одной из актуальных задач современной химической физики является изучение механизмов химических превращений с участием фосфорорганических молекул. В данной работе методами современной квантовой химии и прямой молекулярной динамики был изучен механизм, а также временные диапазоны реакции бимолекулярного взаимодействия триметилфосфина с сероуглеродом, в результате которого образуется молекула бетаина $CS_2-P(CH_3)_3$. Расчеты были проведены в рамках метода функционала плотности с использованием трехпараметрового гибридного функционала UB3LYP и коррелированного базисного набора cc-pVTZ.

Нами были рассчитаны электронная и пространственная структура, физико-химические параметры (распределение электронной плотности, дипольные моменты и т.п.) реагентов и продукта реакции. Установлено, что данная реакция на основной поверхности потенциальной энергии протекает в одну стадию без образования интермедиатов через найденное переходное состояние с активационным барьером, равным 16.8 ккал/моль.

Нами была рассчитана константа скорости обратной реакции распада продукта в рамках теории активированного комплекса. Результаты расчетов показали, что для реакции в газовой фазе значение константы скорости имеет порядок $3.2 \cdot 10^7 \text{ сек}^{-1}$.

Проведение молекулярно-динамических расчетов с использованием метода прямой молекулярной динамики позволило оценить характерное время протекания реакции. Так, при температуре 300 К в рамках метода Хартри-Фока с параметризацией PM3 реакция протекает за время порядка 200-250 фс в зависимости от начальных условий.

¹ Работа выполнена при финансировании гранта Президента РФ для государственной поддержки ведущих научных школ НШ-4531.2008.2