

На правах рукописи



Николаев Алексей Васильевич

**КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ РЕАКЦИЙ С
УЧАСТИЕМ ГИДРОКСИМЕТАНСУЛЬФИНАТА НАТРИЯ
И ДИОКСИДА ТИОМОЧЕВИНЫ В НЕВОДНЫХ И ВОДНО-
ОРГАНИЧЕСКИХ СРЕДАХ**

02.00.04 - физическая химия

Автореферат диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук



Иваново – 2009

Работа выполнена на кафедре физической и коллоидной химии Государственного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Ивановский государственный химико-технологический университет»

Научный руководитель:

доктор химических наук, доцент

Поленов Юрий Владимирович

Официальные оппоненты:

доктор химических наук, профессор

Воробьев-Десятовский Николай Владимирович

доктор химических наук, профессор

Макаров Сергей Васильевич

Ведущая организация:

Учреждение Российской академии наук Институт химии растворов РАН
(г. Иваново)

Защита состоится 30 ноября 2009 г. на заседании совета по защите докторских и кандидатских диссертаций Д 212.063.06 при Государственном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Ивановский государственный химико-технологический университет» по адресу:
153000, г. Иваново, пр.Ф.Энгельса, д.7.

С диссертацией можно ознакомиться в информационном центре Ивановского государственного химико-технологического университета по адресу:
153000, г. Иваново, пр. Ф.Энгельса, д.10.

Автореферат разослан «28» октября. 2009 года

Ученый секретарь совета

по защите докторских

и кандидатских диссертаций



Е.В. Егорова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Среди восстановителей, применяемых в различных областях химической технологии и препаративной химии, важную роль играют гидрокси- и аминоксиды алкансульфиновых кислот. Важнейшими из них являются гидроксиметансульфинат натрия (ГМС, техническое название ронгалит) и диоксид тиомочевины (ДОТМ). Эти соединения широко используются при восстановлении кубовых красителей, при иницировании эмульсионной полимеризации в производстве синтетического каучука, при получении стабилизатора полимерных материалов беназола П, в процессе металлизации полиакрилонитрильных волокон, а также в биохимии и фармакологии.

Эффективность практического использования ГМС и ДОТМ, их реакционная способность в большой степени определяются их стабильностью. Оба этих свойства тесно взаимосвязаны, поскольку процессы разложения и восстановительные реакции с участием гидроксиметансульфината натрия и диоксида тиомочевины протекают через одни и те же интермедиаты. Стабильность, так же как и восстановительная активность, зависит от внешних условий, в первую очередь от природы растворителя и температуры.

К настоящему времени достаточно подробно исследована устойчивость указанных соединений в водных растворах. Несмотря на то, что с каждым годом возрастает число работ, связанных с применением производных гидрокси- и аминоксидов алкансульфиновых кислот в неводных и смешанных растворителях, влияние растворителей на стабильность и восстановительную активность изучено недостаточно. В связи с вышеизложенным определены цели и задачи исследования.

Целью работы является установление механизма и выявление кинетических закономерностей реакций с участием ГМС и ДОТМ в растворителях различной природы и состава. На основании указанной цели определены задачи исследования, которые заключаются в следующем:

- установить стехиометрические механизмы процессов разложения гидроксиметансульфината натрия и диоксида тиомочевины в различных растворителях;
- определить кинетические параметры отдельных стадий указанных процессов;
- исследовать кинетику и механизм окислительно-восстановительных реакций с участием гидроксиметансульфината натрия и диоксида тиомочевины в различных растворителях;
- установить взаимосвязь между кинетическими параметрами изученных реакций и свойствами растворителей.

В качестве растворителей использовались диметилсульфоксид, диметилформамид (апротонные высокодипольные) и метанол (растворитель с Н-связью). Указанный выбор обусловлен несколькими причинами. Во-первых, достаточной растворимостью в выбранных растворителях изучаемых восстановителей. Во-вторых, тем, что для проведения большинства практических процессов используются именно эти растворители.

Научная новизна. Впервые проведено детальное исследование процессов разложения гидроксиметансульфината натрия и диоксида тиомочевины и процессов восстановления 4-нитрозодифениламина (4-НДФА) с их участием в неводных и смешанных водно-органических растворителях. Показано, что с увеличением доли неводного компонента в составе бинарного растворителя возрастает вклад гомолитической стадии распада молекул ГМС и ДОТМ по сравнению с гетеролитической. Установлено, что именно характером механизма разложения исследуемых соединений определяется их восстановительная активность в реакции с 4-НДФА. Определены константы скоростей разложения ГМС и ДОТМ и выявлены корреляционные зависимости между ними и диэлектрической проницаемостью бинарного растворителя. Впервые оценивался вклад аэробного маршрута в процессах распада гидроксиметансульфината натрия и диоксида тиомочевины. Установлено, что влияние растворенного кислорода наиболее существенную роль играет в средах с большим содержанием воды, нежели там, где преобладает неводный компонент растворителя.

Практическая значимость. Полученные результаты могут быть использованы при оптимизации процессов с участием ГМС и ДОТМ в неводных и бинарных растворителях. Установлен высокий выход 4-аминодифениламина (4-АДФА) в реакциях восстановления 4-нитрозодифениламина гидроксиметансульфинатом натрия и диоксидом тиомочевины в выбранных растворителях, что позволяет рекомендовать данный способ к применению на практике.

Вклад автора. Экспериментальные исследования и подбор условий проведения эксперимента проведены лично автором. Планирование эксперимента, обработка и обсуждение результатов выполнены под руководством д.х.н., доцента Поленова Ю.В.

Апробация работы. Основные материалы диссертации доложены, обсуждены и получили положительную оценку на следующих конференциях: IX International Conference "The problem of solvation and complex formation in solutions", Piyos, 2004; V Региональная студенческая научная конференция «Фундаментальные науки - специалисту нового века», Иваново, 2004; VI Региональная студенческая научная конференция «Фундаментальные науки - специалисту нового века», Иваново, 2006; II Региональная конференция молодых

ученых «Теоретическая и экспериментальная химия жидкофазных систем (Крестовские чтения)», Иваново, 2007; III Региональная конференция молодых ученых «Теоретическая и экспериментальная химия жидкофазных систем (Крестовские чтения)», Иваново, 2008; Межвузовская научно-техническая конференция аспирантов и студентов «Молодые ученые – развитию текстильной и легкой промышленности (Поиск-2009)», Иваново, 2009.

Работа выполнена в соответствии с «Основными направлениями научных исследований Ивановского государственного химико-технологического университета на 2006-2010 годы» по теме «Термодинамика, строение растворов и кинетика жидкофазных реакций», а также программой фундаментальных исследований РАН «Теоретическое и экспериментальное изучение природы химической связи и механизмов важнейших химических реакций и процессов».

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 5 статей, в том числе 4 – в журналах перечня ВАК, а также тезисы 7 докладов на конференциях разного уровня.

Структура работы. Диссертация изложена на 117 стр., содержит 42 рис. и 17 табл. и состоит из введения, 5 глав, выводов и списка цитируемой литературы (110 наименований).

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В обзоре литературы (глава 1) систематизированы сведения о физико-химических свойствах серосодержащих восстановителей – гидроксиметансульфината натрия, диоксида тиомочевины и их аналогов: строении молекул, стабильности в твердом состоянии и в водных растворах. Приведены данные о способах получения и областях применения указанных серосодержащих восстановителей. Рассматриваются вопросы о природе интермедиатов процессов разложения ГМС и ДОТМ, их свойствах и роли в различных окислительно-восстановительных реакциях. Представлены сведения о влиянии природы среды на кинетику жидкофазных реакций и некоторые корреляционные зависимости между константами скоростей процессов и характеристиками растворителя.

В главе 2 описаны методики исследования кинетики реакций разложения гидроксиметансульфината натрия и диоксида тиомочевины, полярографического анализа интермедиатов и продуктов данных процессов. Рассмотрены методики очистки технического препарата 4-нитрозодифениламина и исследования кинетики его восстановления гидроксиметансульфинатом натрия и диоксидом тиомочевины.

Глава 3 посвящена результатам исследований процессов разложения ГМС и ДОТМ в различных растворителях (метанол, диметилсульфоксид и диметилформамид). На основании экспериментальных данных установлено, что стадийный механизм процесса разложения гидроксиметансульфината натрия в метаноле аналогичен таковому в водном растворе. В обоих случаях вид кинетических кривых идентичен как для основного вещества (рис. 1), так и для продуктов реакции. Показано, что добавки формальдегида оказывают тормозящее влияние на процесс разложения ГМС в метаноле, также как и в водном растворе.

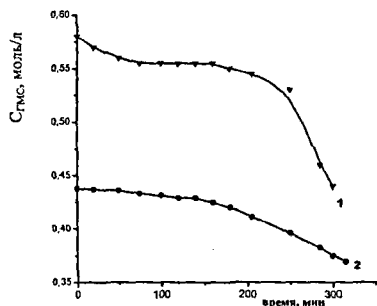


Рис.1. Зависимости концентрации ГМС от времени в процессе его разложения в воде (1) и метаноле (2). Температура: 1 – 343К; 2–303К.

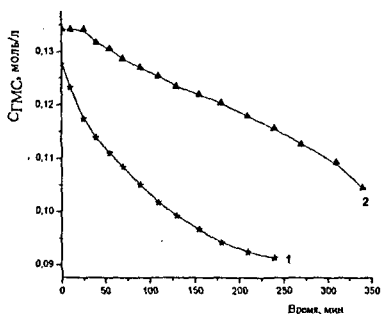


Рис.2. Зависимости концентрации ГМС от времени в процессе его разложения в растворах ДМСО в атмосфере воздуха (1) и аргона (2). T=303К.

На основании экспериментальных, а также литературных данных сделан вывод о гетеролитическом разрыве связи C-S в молекуле восстановителя в начальной стадии процесса по реакции:



Вычислены формальные кинетические параметры изучаемой реакции в различных условиях её протекания (таблица 1), где k_1 - константы скорости, рассчитанные по кинетическому уравнению реакции первого порядка на начальных участках кинетических кривых убыви концентрации ГМС, константы скорости k_2 вычислены по кинетическому уравнению реакции нулевого порядка на участках кинетических кривых, соответствующих плавному уменьшению концентрации гидроксиметансульфината натрия во времени после индукционного периода. Константы скоростей даны для температуры 343К и для реакции разложения ГМС в метаноле они рассчитаны на основании температурной зависимости скорости по уравнению Аррениуса.

Формальные кинетические параметры реакции разложения
гидроксиметансульфината натрия

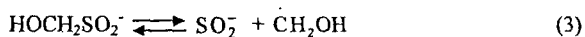
Условия протекания реакции	$k_1 \cdot 10^3, \text{ мин}^{-1}$	$k_2 \cdot 10^3, \text{ моль/(л \cdot мин)}$
Для водного раствора		
В воздушной атмосфере	$6,8 \pm 0,5$	$1,2 \pm 0,6$
В атмосфере аргона	$7,0 \pm 0,5$	$0,8 \pm 0,2$
Для метанольного раствора		
В воздушной атмосфере	$1,10 \pm 0,02$	$0,37 \pm 0,02$
В атмосфере аргона	$0,54 \pm 0,03$	$0,42 \pm 0,02$

Представленные данные позволяют сделать вывод о том, что в метанольном растворе процесс разложения гидроксиметансульфината натрия протекает медленнее, чем в водном растворе. Причем это относится как к стадии аэробного разложения, так и стадии бескислородного разложения.

Исследования, проведенные в ДМСО в атмосфере воздуха, показывают, что на кинетических кривых отсутствует индукционный период (рис.2, кривая 1). Аналогичная зависимость наблюдается и в ДМФА. На полярограммах помимо волн, характерных для сульфита и тиосульфата, наблюдается ещё одна полярографическая волна, полуволновой потенциал которой находится в области от -0,93 до -1,30 В. Согласно литературным данным эта волна соответствует восстановлению анион-радикала SO_2^- по уравнению:

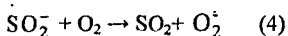


Образование анион-радикала происходит в самом начале разложения ГМС, а по мере протекания реакции количество SO_2^- уменьшается. В данном случае раннее появление анион-радикала в отсутствие дитионита можно объяснить гомолитическим характером первичной стадии распада анионов гидроксиметансульфината:

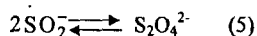


На дальнейшее протекание процесса существенное влияние оказывает кислород. Анион-радикал диоксида серы, образующийся в реакции (3) реагирует по двум параллельным маршрутам:

1-й маршрут:



2-й маршрут:



В условиях, когда исключено влияние кислорода, 1-й маршрут не реализуется. Это подтверждается тем фактом, что сульфит в процессе распада ГМС в данных условиях не фиксируется, в отличие от протекания реакции в присутствии кислорода воздуха. В результате анион-радикал диоксида серы подвергается превращению только по 2-му маршруту, что замедляет суммарную скорость распада гидроксиметансульфината натрия (рис.2, кр. 2).

При изучении процессов разложения диоксида тиомочевины замечено, что вид кинетических кривых зависит от природы растворителя (рис.3 и 4). Из рис.3 видно, что в диметилсульфоксидном растворе в отличие от водного на кинетических кривых отсутствует индукционный период, и растворенный кислород практически не оказывает никакого влияния на процесс разложения.

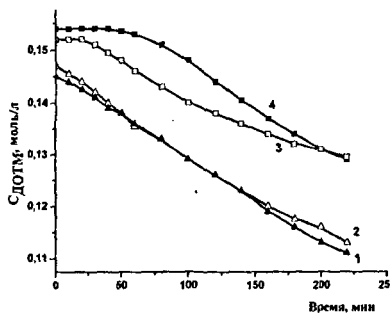


Рис.3. Зависимости концентрации диоксида тиомочевины от времени в процессе разложения при температуре 333 К. Разложение ДОТМ в диметилсульфоксидном растворе: 1 - в атмосфере аргона; 2 - в воздушной атмосфере. Разложение ДОТМ в водном растворе: 3 - в воздушной атмосфере; 4 - в атмосфере аргона.

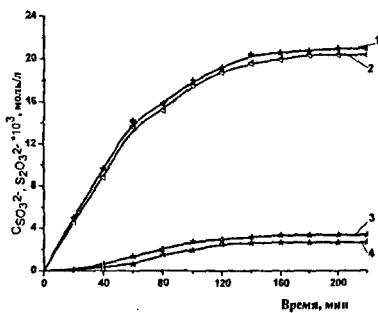
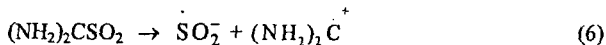


Рис.4. Зависимости концентраций сульфита (1,2) и тиосульфата (3,4) от времени в процессе разложения диоксида тиомочевины при температуре 333 К в диметилсульфоксидном растворе в атмосфере аргона (1, 3) и в воздушной атмосфере (2,4).

Ранее показано, что в водном растворе процесс разложения ДОТМ протекает по гетеролитическому механизму с образованием анионов сульфоксильной кислоты. Однако при разложении диоксида тиомочевины в ДМСО, также как и для ГМС полярографическим способом фиксируется анион-радикал диоксида серы. Образование SO_2^- возможно в результате непосредственного распада молекулы диоксида тиомочевины:



Наличие первого порядка по ДОТМ при разложении его в диметилсульфоксидном растворе и отсутствие влияния на скорость процесса разложения кислорода воздуха (рис.3, рис.4.) может свидетельствовать о том, что стадия (6) является односторонней и лимитирующей. В дальнейшем возможно образование дитионит-иона по реакции (5).

В главе 4 приводятся и обсуждаются результаты исследования механизма и кинетики разложения ГМС и ДОТМ в бинарном растворителе вода-диметилсульфоксид. Зависимости изменения концентрации ГМС в процессе его разложения в бинарном растворителе вода-ДМСО представлены на рис.5.

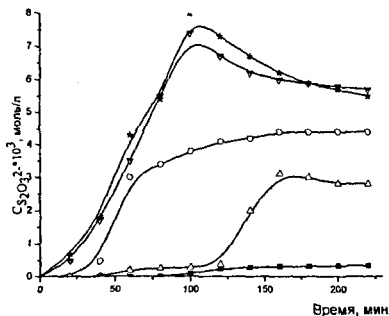
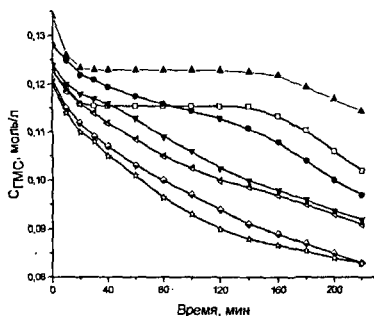


Рис.5. Зависимости концентрации гидроксиметансульфината натрия от времени в процессе его разложения в растворителях с различными объемными соотношениями вода:ДМСО: 1- 9:1; 2- 8:2; 3-7:3; 4-6:4; 5-5:5; 6-4:6; 7-3:7. $T=303\text{K}$.

Рис.6. Зависимости концентраций тиосульфата от времени в процессе разложения гидроксиметансульфината натрия в растворителях с различными объемными соотношениями вода:ДМСО: 1- 9:1; 2- 7:3; 3-5:5; 4-3:7; 5-1:9. $T=303\text{K}$.

Видно, что при разных соотношениях компонентов растворителя существенно изменяется вид кинетических кривых как для ГМС, таки для одного из продуктов реакции - тиосульфата (рис.6).

Кроме того, на полярограммах, снятых в диапазоне потенциалов $-0,93 \div -1,30$ В, регистрируется волна анион-радикала SO_2^- , причем чем больше содержание ДМСО, тем выше высота полярографической волны.

Приведенные экспериментальные данные подтверждают ранее сделанные выводы о гомолитическом и гетеролитическом механизмах распада молекул гидроксиметансульфината натрия в апротонных и протонодонорных растворителях соответственно. Однако если в отдельном растворителе (вода или ДМСО) один из механизмов является доминирующим.

нирующим, а второй отсутствует, то в бинарном растворителе нельзя пренебрегать ни одним из маршрутов процесса, вклад каждого из которых в суммарную реакционную схему весьма существенно зависит от соотношения компонентов растворителя. Аналогичные закономерности проявляются и при разложении диоксида тиомочевины в растворителе вода-диметилсульфоксид.

Можно полагать, что при высоком содержании ДМСО в отсутствие кислорода воздуха распад молекул ГМС и ДОТМ протекает, в основном, по гомолитическому механизму. Сопоставление констант скоростей гомолитического разложения гидроксиметансульфина-та натрия и диоксида тиомочевины (k) с величиной относительной диэлектрической проницаемости растворителей (ϵ) показывает, что наблюдается антибатная зависимость между указанными величинами (табл. 2,3). Согласно теории Кирквуда, данный факт можно объяснить тем, что активированный комплекс является менее полярным, чем исходная молекула реагента.

Таблица 2.

Константы скорости разложения гидроксиметансульфината натрия в бинарном растворителе вода-ДМСО

Растворитель	$k, \text{мин}^{-1}$	ϵ^*
Вода : ДМСО=3:7	$(5,4 \pm 0,3) \cdot 10^{-4}$	70
Вода : ДМСО=1:9	$(11,5 \pm 0,5) \cdot 10^{-4}$	58
ДМСО	$(19 \pm 1) \cdot 10^{-4}$	46

Таблица 3.

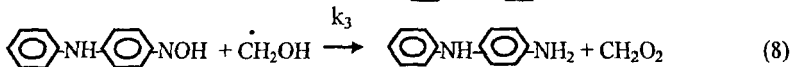
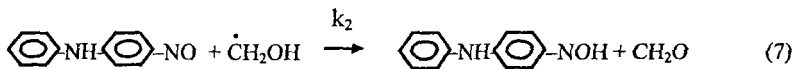
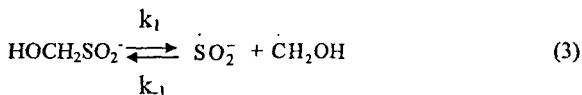
Константы скорости разложения диоксида тиомочевины в бинарном растворителе вода-ДМСО

Растворитель	$k, \text{мин}^{-1}$	ϵ^*
Вода : ДМСО=7:3	$(11,3 \pm 0,39) \cdot 10^{-4}$	76,8
Вода : ДМСО=5:5	$(12,4 \pm 0,33) \cdot 10^{-4}$	74,9
Вода : ДМСО=4:6	$(13,0 \pm 0,30) \cdot 10^{-4}$	72,9
Вода : ДМСО=3:7	$(13,6 \pm 0,28) \cdot 10^{-4}$	70,0
Вода : ДМСО=2:8	$(16,8 \pm 0,15) \cdot 10^{-4}$	64,7

(*) Ахадов А.Ю. Диэлектрические свойства бинарных растворов. М.: Наука, 1977.

Глава 5 посвящена исследованию процессов восстановления 4-нитрозодифениламина диоксидом тиомочевины и гидроксиметансульфинатом натрия в неводных и бинарных растворителях. Методом тонкослойной хроматографии показано, что основным продуктом в исследуемых реакциях является 4-аминодифениламин.

Предполагается, что в ДМСО процесс восстановления гидроксиметансульфинатом натрия протекает за счет радикальных частиц, образующихся, как уже отмечалось, при гомолитическом распаде молекул восстановителя по реакции (3). Предложена стехиометрическая схема восстановления 4-НДФА за счет взаимодействия с гидроксиметильным радикалом:



С помощью метода квазистационарных концентраций Боденштейна получено уравнение

$$r_{4\text{-НДФА}} = - \frac{dC_{4\text{-НДФА}}}{d\tau} = k_2 C_{4\text{-НДФА}} C_R = \frac{k_1}{2} C_{\text{ГМС}} \quad (9)$$

где C_R – концентрация частиц - радикалов. Константы скорости стадии (3), вычисленные из кинетических данных по восстановлению 4-НДФА (k_1) и данных по разложению гидроксиметансульфината натрия в диметилсульфоксидном растворе (k_1^*) приведены в табл.4. Удовлетворительное совпадение представленных данных может служить подтверждением применимости предлагаемой кинетической модели реакции.

Таблица 4

T, K	$C_{\text{ГМС}} \cdot 10^3$, моль/л	$k_1 \cdot 10^3$, мин ⁻¹	$k_1^* \cdot 10^3$, мин ⁻¹
294	3,00	4,15±0,25	4,67±0,10
294	2,21	3,07±0,32	4,67±0,10
313	2,46	17,8±0,9	16,7±0,4
305	2,78	13,6±0,8	10,4±0,3
305	0,95	12,2±1,0	10,4±0,3

Замечено, что на кинетических кривых восстановления 4-НДФА гидроксиметансульфинатом натрия и диоксидом тиомочевины в начальной стадии процесса присутствуют индукционные периоды. Их наличие объясняется тем, что образующиеся при разложении восстановителей радикалы реагируют в первую очередь с растворенным кислородом. Взаимодействие с 4-НДФА с заметной скоростью начинается тогда, когда кислород полностью израсходован.

Экспериментальные данные по восстановлению 4-НДФА в бинарном растворителе вода-ДМСО показывают, что при изменении соотношения компонентов растворителя изменяются как скорости, так и порядки реакции по 4-НДФА, причем скорость реакции восстановления возрастает с увеличением доли неводного компонента растворителя, что связано с изменением концентраций восстановительных частиц – радикалов SO_2^- , CH_2OH и ионов HSO_2^- .

Исследования по влиянию температуры на процесс восстановления 4-НДФА в бинарном растворителе показали, что с увеличением в растворителе доли диметилсульфоксида влияние температуры заметно снижается. Это наблюдается как в случае восстановления гидроксиметансульфинатом натрия, так и диоксидом тиомочевины, что служит косвенным доказательством того, что доля радикальных частиц, участвующих в процессе восстановления 4-нитрозодифениламина, возрастает пропорционально количеству неводного компонента в составе растворителя.

Основные результаты работы и выводы

1. Впервые изучена кинетика реакции разложения гидроксиметансульфината натрия в метаноле. Установлено, что, аналогично разложению в водном растворе, первичной стадией процесса является гетеролитический распад молекул восстановителя с образованием анионов сульфокислоты. Предложен вероятный механизм данного процесса.
2. В диметилсульфоксидных растворах гидроксиметансульфината натрия и диоксида тиомочевины полярографическим методом зарегистрированы анион-радикалы диоксида серы SO_2^- , что подтверждает гомолитический характер стадии разрыва связи C-S в молекулах восстановителей. Обнаружено слабое влияние растворенного кислорода на скорость разложения диоксида тиомочевины и существенное – гидроксиметансульфината натрия в диметилсульфоксидных растворах, что связано с необратимостью первичной стадии распада молекул ДОТМ и обратимостью стадии распада молекул ГМС.

3. Показано, что в процессе разложения гидроксиметансульфината натрия и диоксида тиомочевины в бинарных растворителях диметилсульфоксид-вода различных составов наблюдается конкурентный характер гомолитического и гетеролитического механизмов распада молекул с преобладанием последнего при увеличении содержания воды.
4. Установлена антибатная зависимость между константами скорости стадий гомолитического распада молекул ГМС и ДОТМ и диэлектрической проницаемостью бинарного растворителя ДМСО-вода, что указывает на меньшую полярность активированного комплекса по сравнению с исходными молекулами восстановителей.
5. Обнаружено, что при восстановлении 4-нитрозодифениламина гидроксиметансульфинатом натрия и диоксидом тиомочевины в диметилсульфоксиде в качестве основного продукта реакции образуется 4-аминодифениламин, что может быть использовано в практике для получения последнего.
6. Показано, что восстановление 4-нитрозодифениламина гидроксиметансульфинатом натрия и ДОТМ в бинарных растворителях диметилсульфоксид-вода протекает по параллельным маршрутам с участием интермедиатов, образующихся по конкурирующим механизмам разложения восстановителей. При больших содержаниях диметилсульфоксида влияние температуры на скорость реакции снижается, что подтверждает вывод о доминирующем характере стадии гомолитического распада молекул восстановителей в данных растворителях.

Основное содержание работы изложено в следующих публикациях

1. Поленов Ю.В. Строение и кинетическая устойчивость 1-гидрокси- и аминоалкансульфинатов натрия в водном растворе./ Ю.В. Поленов, В.В. Слизнев, С.Б. Лапшина, С.А. Кокшаров, Е.В. Егорова, А.В. Николаев // Журн. общей химии.2006.Т.76. Вып.7.С.1138-1142.
2. Поленов Ю.В. Механизм и кинетика разложения гидроксиметансульфината натрия в метаноле./ Ю.В. Поленов, А.В. Николаев, Е.В. Егорова, С.А. Кокшаров // Известия ВУЗов. Химия и химическая технология. 2007. – Т. 50. - №1. - С. 21–24.
3. Поленов Ю.В. Разложение гидроксиметансульфината натрия в диметилсульфоксидном и диметилформамидном растворах. / Ю.В. Поленов, А.В. Николаев // Известия ВУЗов. Химия и химическая технология. 2008. – Т. 51. - №3. - С. 30–32.
4. Поленов Ю.В. Восстановление 4-нитрозодифениламина гидроксиметансульфинатом натрия и диоксидом тиомочевины в диметилсульфоксидном растворе. / Ю.В. Поленов, Е.В.

- Егорова, А.В. Николаев // Известия ВУЗов. Химия и химическая технология. 2008. – Т. 51. - №5. - С. 43–47.
5. Николаев А.В. Механизм гетеролитического разложения 1-гидрокси- и аминокансульфинатов натрия в водном растворе./ А.В. Николаев Ю.В. Поленов, Е.В. Егорова, С.А. Кокшаров // Сб статей. Молодежь и химия. Международная научная конференция. Красноярск, 2003, с.185-189.
6. Николаев А.В. Стабильность гидроксиметансульфината натрия в неводных растворах.// Тезисы докладов. V Региональная студенческая научная конференция «Фундаментальные науки – специалисту нового века». – Иваново, 2004. – С. 30.
7. Николаев А.В. Влияние растворителя на кинетику разложения гидроксиметансульфината натрия./ А.В. Николаев, Ю.В. Поленов, С.А. Кокшаров, Е.В. Егорова // Тезисы докладов. IX International Conference “The problem of solvation and complex formation in solutions”. Ploos. 2004. P.414.
8. Николаев А.В. Закономерности процесса распада гидроксиметансульфината натрия в различных растворителях. // Тезисы доклада. V Региональная студенческая научная конференция «Фундаментальные науки – специалисту нового века». – Иваново, 2006. – С. 55.
9. Николаев А.В. Механизм и кинетика распада диоксида тиомочевинны в диметилсульфоксидном и диметилфориамидном растворах. / А.В. Николаев, Ю.В. Поленов // Тезисы докладов. II Региональная конференция молодых ученых «Теоретическая и экспериментальная химия жидкофазных систем (Крестовские чтения)». Иваново. 2007. С.105.
10. Николаев А.В. Кинетика восстановления 4-нитрозодифениламина диоксидом тиомочевинны в бинарном растворителе вода-ДМСО. / А.В. Николаев, Ю.В. Поленов, Е.В. Егорова // Тезисы докладов. III Региональная конференция молодых ученых «Теоретическая и экспериментальная химия жидкофазных систем (Крестовские чтения)». Иваново. 2008. С.121-122.
11. Николаев А.В. Кинетика процесса разложения диоксида тиомочевинны в бинарном растворителе вода-ДМСО. / А.В. Николаев, Ю.В. Поленов // Тезисы докладов. III Региональная конференция молодых ученых «Теоретическая и экспериментальная химия жидкофазных систем (Крестовские чтения)». Иваново. 2008. С.122.
12. Николаев А.В. Кинетика и механизм разложения гидроксиметансульфината натрия в бинарном растворителе вода-диметилсульфоксид. / А.В. Николаев, Ю.В. Поленов, Е.В. Егорова // Сборник трудов. Межвузовская научно-техническая конференция аспирантов и студентов «Молодые ученые – развитию текстильной и лёгкой промышленности». Иваново. 2009. С.136.

Подписано в печать 20.10.2009. Формат 60x84 1/16. Бумага писчая.
Усл.печ.л. 0,93. Уч.-изд.л. 1,03 Тираж 80 экз. Заказ 1918

ГОУ ВПО Ивановский государственный
химико-технологический университет

Отпечатано на полиграфическом оборудовании
кафедры экономики и финансов ГОУ ВПО «ИГХТУ»
153000, г. Иваново, пр. Ф. Энгельса, 7