

Министерство образования и науки Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Иркутский государственный университет»
(ФГБОУ ВО «ИГУ»)

Байкальская школа-конференция по химии – 2017

Сборник научных трудов
Всероссийской школы-конференции с международным участием
БШКХ–2017

15-19 мая 2017 г.

Иркутск 2017

УДК 54(063)

ББК 24л0

Б 18

Редакционная коллегия:

И.А. Бабенко, А.В. Кашевский, Б.Н. Баженов, А.И. Вильмс

Б18 Байкальская школа-конференция по химии – 2017 : Сборник научных трудов Всероссийской школы-конференции с межд. уч. БШКХ-2017, 15-19 мая 2017 г. / ФГБОУ ВО «ИГУ» – Иркутск: Изд-во «Отгиск», 2017. – 386 с.

ISBN 978-5-9909920-5-4

Материалы, представленные в сборнике научных трудов Всероссийской школы-конференции, отражают результаты научно-исследовательской работы студентов, аспирантов, молодых и ведущих ученых из ВУЗов и научно-исследовательских организаций России, Азербайджана, Армении, Белоруссии, Бельгии, Италии, Казахстана, Украины, Франции и Японии по четырем научным направлениям: «Органическая химия», «Химия биологически-активных веществ», «Физическая химия» и «Неорганическая и аналитическая химия».

Предназначены для ознакомления студентов, аспирантов и преподавателей вузов химического, химико-технологического и медицинского профилей, а также научных работников химических институтов с основными достижениями, совершенными в последнее время.

Научные редакторы:

д-р хим. наук, профессор

д-р хим. наук

канд. хим. наук, доцент

канд. хим. наук, доцент

канд. хим. наук, доцент

канд. хим. наук, доцент

канд. хим. наук, доцент

канд. хим. наук, с.н.с.

канд. хим. наук, Ph.D.

канд. хим. наук

канд. хим. наук

канд. хим. наук

канд. хим. наук

Пройдаков Алексей Гаврилович

Семенов Аркадий Алексеевич

Апрелкова Нина Федоровна

Королёва Галина Николаевна

Покатилов Федор Анатольевич

Скрипов Никита Игоревич

Суслов Дмитрий Сергеевич

Баженов Борис Николаевич

Кашевский Алексей Валерьевич

Быков Михаил Валерьевич

Вильмс Алексей Иванович

Голобокова Татьяна Викторовна

Скитневская Анна Дмитриевна

УДК 54(063)

ББК 24л0

ISBN 978-5-9909920-5-4

© ФГБОУ ВО «ИГУ», 2017

СОДЕРЖАНИЕ

Приветственное слово председателя организационного комитета	14
---	----

Спонсоры конференции

АО «Башкирская содовая компания»	15
ООО «ТД ГалаХим»	16
ООО «Диаэм»	17
АО «Фармасинтез»	18
ООО «Химмед Синтез»	19
ООО «МАС Альбион»	20

Пленарные доклады

КАТАЛИЗ В ОРГАНИЧЕСКОМ СИНТЕЗЕ <i>И.П. Белецкая</i>	21
СТОЙКИЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ ЗАГРЯЗНИТЕЛИ В ВОДНОЙ ЭКОСИСТЕМЕ оз. БАЙКАЛ <i>А.Г. Горшков</i>	22
О ВОЗМОЖНОСТИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ИЗ СПЕКТРОВ ЯМР ¹H АРОМАТИЧНОСТИ НЕФТИ И ЕЁ ФРАКЦИЙ <i>Н.А. Комаров, Г.А. Калабин</i>	26
СБОРКА АЗОТСОДЕРЖАЩИХ ГЕТЕРОЦИКЛОВ, ИНИЦИИРУЕМАЯ АЗА-РЕАКЦИЕЙ МИХАЭЛЯ <i>А.Ю. Рулёв</i>	30
НИЗШИЕ ИОДИДЫ МОЛИБДЕНА И ВОЛЬФРАМА: НЕЗАСЛУЖЕННО «ЗАБЫТЫЙ» КЛАСС СОЕДИНЕНИЙ <i>М.Н. Соколов, М.А. Михайлов, А.Д. Миронова</i>	32
ПОРИСТЫЕ КООРДИНАЦИОННЫЕ ПОЛИМЕРЫ: ОТ СИНТЕЗА И СТРУКТУРЫ К ФУНКЦИОНАЛЬНЫМ СВОЙСТВАМ <i>В.П. Федин</i>	35
БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫЕ ВЕЩЕСТВА – ОТ МОЛЕКУЛЫ ДО ПРЕПАРАТА <i>Е.С. Чудинова</i>	36
ОПЕРАНДО ИССЛЕДОВАНИЯ: ИДЕНТИФИКАЦИЯ И УСТАНОВЛЕНИЕ ФУНКЦИЙ ИНТЕРМЕДИАТОВ В ХИМИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ <i>А.Ф. Шмидт, А.А. Курохтина</i>	41

Секция 1. Органическая химия

1H-НАФТО[1,8-de][1,2,3]ТРИАЗИН В РЕАКЦИИ С ПИРИМИДИНАМИ В ПОЛИФОСФОРНОЙ КИСЛОТЕ <i>К.К. Амади, С.В. Щербаков, Д.А. Лобач, А.Е. Цысь, А.В. Аксенов</i>	43
НОВЫЕ АСПЕКТЫ ПРИМЕНЕНИЯ МИКРОВОЛНОВОЙ АКТИВАЦИИ СЕРОВОДОРОДА В СИНТЕЗЕ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ <i>Е.Э. Анисимова, А.Д. Захаров, Е.В. Шинкарёв, Н.Т. Берберова</i>	45
ГЕТЕРОЦИКЛИЗАЦИЯ 2-АЛЛИЛСУЛЬФАНИЛ-5-ФЕНИЛ-1,3,4-ОКСАДИАЗОЛА ПОД ДЕЙСТВИЕМ ГАЛОГЕНОВ <i>К.К. Бакина, Н.М. Тарасова, Д.Г. Ким</i>	48
СИНТЕЗ НОВЫХ 3H-ПИРРОЛОВ СО СЛОЖНОЭФИРНЫМИ ГРУППАМИ <i>М.Ю. Беликов</i>	49
ВЛИЯНИЕ ТИПА ОТВЕРДИТЕЛЯ НА ТВЕРДОСТЬ УГЛЕРОД - ЭПОКСИДНЫХ	

КОМПОЗИТОВ <i>И.С. Бердюгина, А.Г. Баннов</i>	50
ЭФФЕКТИВНЫЙ СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ НОВЫХ КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИХ КРАУН-ЭФИРОВ НА ОСНОВЕ ДВУХАТОМНЫХ СПИРТОВ <i>Р.Н. Будагова, Г.К. Садыхова, И.С. Лютвализаде, Х.М. Абиева</i>	52
ГЕТЕРОЦИКЛИЗАЦИЯ 2-ЦИКЛОГЕКСЕНИЛСУЛЬФАНИЛТИАЗОЛОВ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ГАЛОГЕНОВ <i>А.С. Валулина, Н.М. Тарасова, Д.Г. Ким</i>	54
НОВЫЕ АМФИФИЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ НА ОСНОВЕ ПРОИЗВОДНЫХ 3,7-ДИАЗАБИЦИКЛО[3.3.1]НОНАНА КАК МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ НАНОКОНТЕЙНЕРОВ <i>П.Н. Веремеева, И.В. Гришина, Е.М. Бовина, О.В. Заборова, А.В. Сыбачин, В.Л. Лаптева, В.А. Палюлин</i>	56
НЕПРЕРЫВНЫЙ МАГНИЙОРГАНИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ МОНОМЕРОВ <i>А.В. Веселов, М.Ю. Филатов, К.Д. Магдеев, В.И. Ширяев</i>	57
ВЫСОКОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА И КЛАСТЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ МОЛИБДЕНА <i>Ю.А. Воротников, К.А. Брылев, М.А. Шестопалов, Ю.В. Миронова</i>	59
ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ОРГАНИЧЕСКИХ МАТРИЦ И КЛАСТЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ МОЛИБДЕНА <i>Н.А. Воротникова, А.А. Рядун, А.Ю. Алексеев, М.А. Шестопалов</i>	61
ПОЛУЧЕНИЕ ТРИМЕТИЛЕНКАРБОНАТА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ РЕАКЦИИ ПЕРЕЭТЕРИФИКАЦИИ ДИМЕТИЛКАРБОНАТА <i>Алина Н. Галимова, В.А. Кузнецов, А.В. Пестов</i>	63
СИНТЕЗ КОМПЛЕКСОНОВ НА ОСНОВЕ 2-ГИДРОКСИАЦЕТОФЕНОНА <i>Альбина Н. Галимова, И.С. Пузырев, А.В. Пестов</i>	64
СИНТЕЗ 1,2,4,5-ТЕТРАКИС(ФЕНИЛТИО)БЕНЗОЛОВ ИЗ 1,3-ДИХЛОР-4,6-ДИНИТРОБЕНЗОЛА <i>П.Д. Гопанюк, Р.С. Бегунов, А.А. Соколов</i>	66
ПСЕВДОГАЛОГЕНИДЫ И ОКСИД ТРИС(2,6-ДИМЕТОКСИФЕНИЛСУРЬМЫ). СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ <i>И.П. Гринишак, И.В. Егорова</i>	68
СИНТЕЗ НОВОГО ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКОГО ХИНОНА С ПОТЕНЦИАЛЬНОЙ ПРОТИВООПУХОЛЕВОЙ АКТИВНОСТЬЮ <i>Д.А. Громова, Р.С. Бегунов, А.А. Соколов</i>	70
СИНТЕЗ ПОЛИМОЛОЧНОЙ КИСЛОТЫ В УСЛОВИЯХ МИКРОВОЛНОВОГО ОБЛУЧЕНИЯ <i>А.О. Гусар, В.Е. Харитонов</i>	72
СИНТЕЗ И ОКИСЛЕНИЕ АЛКИЛКАРИОФИЛЛСУЛЬФИДОВ <i>Ю.В. Гырдымова, Д.В. Судариков, С.А. Рубцова, А.В. Кучин</i>	75
ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ 3-(3-АРИЛПРОПЕНОИЛ)-2Н-ХРОМЕН-2-ОНОВ С РЕАКТИВОМ РЕФОРМАТСКОГО, ОБРАЗОВАННЫМ ИЗ МЕТИЛ 1-БРОМЦИКЛОГЕКСАНКАРБОКСИЛАТА И ЦИНКА <i>А.В. Деменев, А.А. Тетерина, Е.А. Никифорова, Н.Ф. Кириллов</i>	77
ПРЯМОЕ ФОСФОРИЛИРОВАНИЕ ФУЛЛЕРЕНА C₆₀ ФОСФИНОМ <i>Я.В. Демьянов, Е.А. Матвеева, В.А. Куимов</i>	79
АСИММЕТРИЧЕСКОЕ ПРИСОЕДИНЕНИЕ ИНДОЛОВ И ПИРРОЛОВ ПО ФРИДЕЛЮ-КРАФТСУ К КАРБОАЛКОКСИКУМАРИНАМ <i>В.Г. Десяткин, И.П. Белецкая</i>	80
СИНТЕЗ НОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ 2-АМИНО-3-ЦИАНО-4Н-ХРОМЕНА <i>И.В. Диденко</i>	83
СИНТЕЗ НОВЫХ ЦИКЛОПЕНТА[с]ПИРИДИНОВ И ИХ АЛКИЛИРОВАНИЕ	

<i>И.В. Дяченко, А.С. Круссер, Е.В. Никитина</i>	84
ДОМИНО-РЕАКЦИИ 1-АРОИЛ-3,4-ДИГИДРОИЗОХИНОЛИНОВ С СИММЕТРИЧНЫМИ АЛКИНАМИ	
<i>С.В. Дьяченко, Т.Н. Борисова, А.А. Титов, А.В. Варламов</i>	85
НОВЫЕ РЕАКЦИИ КСАНТАНОВОГО ВОДОРОДА	
<i>Т.Ю. Ефемешенко</i>	87
СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ КСЕРОГЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ 1,2-БИС(5-ТРИЭТОКСИСИЛИЛ-3-ТИОПЕНТОКСИ)ЭТАНА	
<i>Е.И. Карпова, Е.А. Шаришина, М.В. Тутов</i>	88
КАТАЛИТИЧЕСКИЙ МЕТОД СИНТЕЗА 2,9-ДИ(ЦИКЛО)АЛКИЛ-2,3а,7b,9,10а,14b-ГЕКСААЗАПЕРГИДРОДИБЕНЗОТЕТРАЦЕНОВ	
<i>В.Ю. Кирсанов, Е.Б. Рахимова, А.Г. Ибрагимов, У.М. Джемилев</i>	90
ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ 1-R-1-ФЕНИЛЭТИНИЛТЕТРАГИДРОИЗОХИНОЛИНОВ С ТЕРМИНАЛЬНЫМИ АЛКИНАМИ В ТРИФТОРЭТАНОЛЕ	
<i>М.С. Кобзев, А.А. Титов, Т.Н. Борисова, А.В. Варламов</i>	92
СИНТЕЗ НОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ 11Н-ИНДЕНО[1,2-<i>b</i>]-ХИНОКСАЛИНА КАК ПЕРСПЕКТИВНЫХ ИНГИБИТОРОВ JNK (С-JUN N-ТЕРМИНАЛЬНОЙ КИНАЗЫ)	
<i>А.Р. Коврижина, А.И. Хлебников</i>	93
ЭЛЕКТРОСИНТЕЗ ОРГАНИЧЕСКИХ ДИ- И ПОЛИСУЛЬФИДОВ НА ОСНОВЕ СЕРЫ И СЕРОВОДОРОДА	
<i>В.В. Кузьмин</i>	95
РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ 1-АРОИЛ-3,4-ДИГИДРОИЗОХИНОЛИНОВ	
<i>М.Д. Матвеева, Т.Н. Борисова, Г.С. Астахов</i>	98
СИНТЕЗ В ПРИСУТСТВИИ ПАВ И ФЛУОРЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА АРИЛМЕТИЛИДЕНПРОИЗВОДНЫХ ДИМЕРА МАЛОНОНИТРИЛА	
<i>Д.Л. Михайлов, А.Ю. Алексева, М.Ю. Иевлев, О.В. Ершов</i>	100
СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ОСНОВНОСТИ НОВЫХ СТРУКТУРНЫХ АНАЛОГОВ БРОМАНТАНА	
<i>М.Б. Навроцкий, А.С. Бабушкин, И.А. Новаков, А.С. Яблоков, С.Н. Волобоев, Д.С. Шейкин, И.А. Кириллов</i>	101
СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ 3-((4-МЕТОКСИФЕНИЛ)ДИАЗЕНИЛ)ПЕНТАН-2,4-ДИОНА МЕТОДОМ РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОГО АНАЛИЗА	
<i>Х.Д. Нагиев, А.Ю. Абиева, У.А. Гюлларли, А.К. Бабаев, Ф.М. Чырагов</i>	102
ПОЛУЧЕНИЕ ОСНОВАНИЙ ШИФФА НА ОСНОВЕ 1-АРОИЛ-3,4-ДИГИДРОИЗОХИНОЛИНОВ	
<i>А.А. Невская, Т.Н. Борисова, Л.Г. Воскресенский, А.В. Варламов</i>	104
ДИАСТЕРЕОСЕЛЕКТИВНАЯ ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИЯ ПРОЛИНА БЕНЗАЛЬДЕГИДАМИ: СИНТЕЗ (R*)-2-((S*)-(АРИЛ)ГИДРОКСИМЕТИЛ)ПИРРОЛИДИН-2-КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ	
<i>А.В. Павлушин, В.С. Мошкин</i>	105
ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЭТИЛАМИНА С 1,3-БУТИЛДИОЛФЕРРОЦЕНИЛЕНОМ И 1,1'-(1,3-БУТИЛДИОЛ)ФЕРРОЦЕНИЛЕНОМ	
<i>Б.В. Поляков, А.Д. Раджабов, В.С. Семёнкина, С.В. Васильев</i>	107
БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ 1,2,4-ОКСАДИАЗОЛА, СОДЕРЖАЩИЕ ДИФЕНИЛОКСИДНЫЙ ФРАГМЕНТ	
<i>Ю.В. Попов, Т.К. Корчагина, В.С. Лобасенко, Т.Ю. Кассова</i>	109
СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ ДИКАРБОКСИЛАТОВ ТРИС(3-ФТОРФЕНИЛ)СУРЬМЫ (3-FC6H4)3Sb[OC(O)R]2 (R = CH2Cl, Ph, CH2C6H4NO2-4, C10H15)	
<i>Р.В. Решетникова, Е.В. Лобанова, В.В. Шарутин, О.К. Шарутина</i>	110
СТРОЕНИЕ НИКЕЛЕВЫХ КОМПЛЕКСОВ S-2-(2-ПИРИДИЛ)ЭТИЛ-3-МЕРКАПТОПРОПИОНОВОЙ И S-2-(2-ПИРИДИЛ)ЭТИЛТИОГЛИКОЛЕВОЙ КИСЛОТЫ	

<i>А.П. Родионова, А.В. Пестов</i>	112
СИНТЕЗ И АЛКИЛИРОВАНИЕ 5,6-ДИФЕНИЛ-2,3-ДИГИДРО-1,2,4-ТРИАЗИН-3-ТИОНА <i>А.В. Рыбакова, А.В. Герасенко, Д.Г. Ким</i>	114
СИНТЕЗ И АЛКИЛИРОВАНИЕ 5,6-ДИФЕНИЛ-1,2,4-ТРИАЗИН-3-ТИОНОВ <i>А.В. Рыбакова, В.Г. Соболевская, Д.Г. Ким</i>	116
СИНТЕЗ И СВОЙСТВА 3-(2-МЕТИЛПРОПЕН-2-ИЛ)СУЛЬФАНИЛ-5-ФЕНИЛ-1,2,4-ТРИАЗИНА <i>О.В. Сажсаева, А.В. Рыбакова, Д.Г. Ким</i>	118
СИНТЕЗ НОВЫХ ПРЕДСТАВИТЕЛЕЙ ПРОИЗВОДНЫХ БЕНЗО[gh]ПЕРИМИДИНА НА ОСНОВЕ РЕАКЦИИ РЕЦИКЛИЗАЦИИ ПИРИМИДИНОВ В ПОЛИФОСФОРНОЙ КИСЛОТЕ <i>Ю.А. Саратий, И.В. Лобач, С.В. Щербаков, Д.А. Лобач, А.В. Аксенов</i>	120
АЗОСОЧЕТАНИЕ ДИАЗОТИРОВАННЫХ 5-ЗАМЕЩЕННЫХ 2-АМИНО-1,3,4-ТИАДИАЗОЛОВ С N,N-ДИАЛКИЛАНИЛИНАМИ <i>А.Д. Сколяпова, Г.А. Селиванова, Е.В. Третьяков</i>	122
НИТРОВАНИЕ ПОЛИФТОРИРОВАННЫХ ПО БЕНЗОЛЬНОМУ ФРАГМЕНТУ 2-ХЛОРХИНОЛИНОВ И ХИНОЛИН-2-ОНОВ <i>А.Д. Сколяпова, Г.А. Селиванова, Е.В. Третьяков</i>	125
ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ 3-АМИНО-8-ГИДРОКСИ-1,6-ДИОКСО-2,7-ДИАЗАСПИРО[4.4]НОН-3-ЕН-4-КАРБОНИТРИЛОВ С РЕАКТИВОМ ЛОУССОНА <i>С.В. Федосеев</i>	128
АРОМАТИЧЕСКИЕ АМИНЫ В АЗА-РЕАКЦИИ МИХАЭЛЯ <i>А.И. Федотова</i>	130
N-(2,2,2-ТРИХЛОРЭТИЛ)БЕНЗОЛСУЛЬФОНАМИД В РЕАКЦИИ ДЕГИДРОХЛОРИРОВАНИЯ <i>К.П. Федотова, И.В. Никитин, Г.Н. Чернышѐва</i>	132
ПРИМЕНЕНИЕ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКИХ МЕТОДОВ MALDI TOF И MS ICP В ИДЕНТИФИКАЦИИ ПЕРВОГО ГЕТЕРОБИМЕТАЛЛИЧЕСКОГО СОЕДИНЕНИЯ РЗЭ С РЕДОКС-АКТИВНЫМИ ЛИГАНДАМИ <i>И.Л. Федюшкин, А.А. Скатова, Д.С. Ямбулатов, И.Д. Гришин</i>	133
РАЗРАБОТКА МЕТОДА СИНТЕЗА ОПТИЧЕСКИ АКТИВНЫХ СЕРОСОДЕРЖАЩИХ ПРОИЗВОДНЫХ 2(5H)-ФУРАНОНА <i>А.М. Хабибрахманова, Р.Г. Фаизова, Л.З. Латыпова, С.А. Штейнгольц, Л.Н. Потапова, Д.Р. Кузнецов, О.А. Лодочникова, А.Р. Курбангалиева</i>	135
РАЗРАБОТКА ПОРИСТЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ДИЦИКЛОПЕНТАДИЕНА ИЗ ЭМУЛЬСИЙ С ВЫСОКИМ СОДЕРЖАНИЕМ ВНУТРЕННЕЙ ФАЗЫ <i>П.А. Хахулин</i>	138
ЭФФЕКТИВНЫЙ СПОСОБ СИНТЕЗА МОНОМЕРОВ ДЛЯ ПОЛИХИНОКСАЛИНОВ <i>А.И. Хлопотинин, А.А. Башикирова, Н.О. Добрецова</i>	141
НИТРОВАНИЕ АЛКИЛБЕНЗОЛОВ НИТРОНИЙ-ФТОРИДОМ В СИНТЕЗЕ ПРЕКУРСОРОВ ФАРМАЦЕВТИЧЕСКИХ ПРЕПАРАТОВ <i>Д.В. Цветкова, Е.Н. Крылов, Л.В. Вирзум</i>	143
ВЛИЯНИЕ ТАУТОМЕРНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ НА ФОТОГЕНЕРАЦИЮ КИСЛОТНОСТИ В РЯДУ 3-ПИРАЗОЛИНИЛКУМАРИНОВ <i>Д.А. Чепцов, М.В. Буланова, Г.В. Вершинина, И.В. Иванов, В.Ф. Травень</i>	146
ДИЦИАНОВИНИЛМОЧЕВИНА В СИНТЕЗЕ ФОСФОРИРОВАННЫХ ПИРИДОНОВ <i>О.В. Чернова, А.Н. Васильев, А.Н. Лыщиков, О.Е. Насакин</i>	148
СИНТЕЗ И СТРУКТУРА НОВЫХ 2,6-ДИЗАМЕЩЕННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ 1,5-ДИАЗАЦИКЛООКТАНА <i>Д.Р. Чулакова, И.С. Смирнов, А.Р. Прадипта, Л.З. Латыпова, К.С. Усачѐв, И.А. Михайлова, О.А. Лодочникова, К. Танака, А.Р. Курбангалиева</i>	149

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ НОВЫХ ВЫСОКОФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫХ СОЕДИНЕНИЙ ДЕНДРИМЕРНОЙ ПРИРОДЫ НА ОСНОВЕ ОКТАВИНИЛСИЛСЕСКВИОКСАНА	
<i>Е.А. Шаршина, Е.И. Карпова, М.В. Тутов</i>	150
1-БЕНЗОИЛ-5,5-ДИМЕТИЛ-2,3,5,6-ТЕТРАГИДРОПИРРОЛО[2,1-а]ИЗОХИНОЛИН-2,3-ДИОН В РЕАКЦИИ С N-НУКЛЕОФИЛАМИ	
<i>А.С. Юсов, А.Г. Михайловский</i>	151
FAST HIGHLY EFFICIENT ‘ON-SOLVENT’ NON CATALYTIC CASCADE TRANSFORMATION OF BENZALDEHYDES AND 4-HYDROXYCOUMARIN INTO BIS(4-HYDROXYCOUMARINYLY)ARYLMETHANES	
<i>У.Е. Anisina, O.O. Sokolova, A.N. Vereshchagin</i>	153
INTERACTION OF 4-(PROP-2-YNYL)MORFOLINE WITH ACETYLACETONE IN THE PRESENCE OF MERCURY (II) ACETATE	
<i>Н.С. Nersisyan, V.M. Kobalyan</i>	155
Секция 2. Химия биологически-активных веществ	
СОЗДАНИЕ НЕНУКЛЕОЗИДНЫХ ИНГИБИТОРОВ ОБРАТНОЙ ТРАНСКРИПТАЗЫ ВИЧ НА ОСНОВЕ БЕНЗОФЕНОНОВ И СПОСОБА ИХ ЭФФЕКТИВНОЙ ДОСТАВКИ	
<i>В.Т. Валудев-Эллистон, М.С. Новиков, А.А. Богданов, С.Н. Кочетков</i>	157
СИНТЕЗ НОВЫХ КОМПЛЕКСОВ ОЛОВООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ – ПОТЕНЦИАЛЬНЫХ НОСИТЕЛЕЙ БИОЛОГИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ	
<i>И.С. Веселова, В.И. Ширяев</i>	160
СЕЗОННЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ ЖИРНОКИСЛОТНОГО СОСТАВА СУММАРНЫХ ЛИПИДОВ ХВОИ <i>Larix sibirica</i> И <i>Larix gmelinii</i>	
<i>М.В. Иванова, Н.В. Семёнова, Г.Г. Суворова</i>	162
ЦИТОТОКСИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ПРОИЗВОДНЫХ 6-ИМИНО-2,7-ДИОКСАБИЦИКЛО[3.2.1]ОКТАН-4,4,5-ТРИКАРБОНИТРИЛА	
<i>М.Ю. Иевлев, С.И. Павлова, Н.А. Андреева, А.Г. Миловидова, О.В. Ершов</i>	165
ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СМЕШАННОЛИГАНДНЫХ КОМПЛЕКСОВ МАРГАНЦА	
<i>Ш.И. Кахраманова, Ф.Ф. Джалаладдинов, У.А. Каримова, З.С. Караева, Т.О. Гахраманов</i>	166
ЦИТОТОКСИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ НЕКОТОРЫХ ПРЕДСТАВИТЕЛЕЙ 2-ОКСОПИРИДИН-3,4-ДИКАРБОНИТРИЛОВ	
<i>К.В. Липин</i>	168
СИНТЕЗ ПРОИЗВОДНЫХ УРАЦИЛОВ С АНТИБАКТЕРИАЛЬНЫМИ СВОЙСТВАМИ	
<i>Эл.Ш. Мамедов, Д.С. Велиева, Т.Н. Кулибекова, С.Э. Гусейнова, З.С. Сафаралиева, С.Д. Дадашева</i>	170
АНТИОКСИДАНТНАЯ АКТИВНОСТЬ ЭКСТРАКТОВ ЛЕКАРСТВЕННЫХ РАСТЕНИЙ	
<i>Н.Е. Москвитина, С.В. Садловский, Б.Н. Баженов</i>	172
СИНТЕЗ И БИОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА 5-МОДИФИЦИРОВАННЫХ 2-ТИО-6-АЗА-2'-ДЕЗОКСИУРИДИНОВ	
<i>С.Д. Негря, О.В. Ефременкова, И.Л. Карпенко, С.Н. Кочетков, Л.А. Александрова</i>	175
ПОСТАНОВКА МЕТОДА ФЛУОРЕСЦЕТНОГО МЕЧЕНИЯ МОДИФИЦИРОВАННОГО МОНОНУКЛЕОТИДА 5-(АМИНАЛЛИЛ)-2'-ДЕЗОКСИУРИДИН-5'-ТРИФОСФАТА АКТИВИРОВАННЫМ N-ГИДРОКСИСУКЦИМИДНЫМ ЭФИРОМ	
<i>А.В. Панфилов, Ю.М. Константинов, М.В. Кулинченко</i>	177
БИОЛОГИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ НАНОКОМПОЗИТОВ СЕЛЕНА И АРАБИНОГАЛАКТАНА	
<i>А.И. Перфильева, И.В. Клименков, И.А. Граскова, Б.Г. Сухов</i>	179
ВОДОРАСТВОРИМЫЕ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ КЛАСТЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ МОЛИБДЕНА	
<i>Е.В. Свежнецова, Ю.А. Воротников, А.О. Соловьева, М.А. Шестопалов, Ю.В. Миронов</i>	181
ФИТОСТЕРИНОВЫЙ ПРОФИЛЬ ТКАНЕЙ <i>IN VITRO</i> НЕКОТОРЫХ ХВОЙНЫХ	

<i>Н.В. Семёнова, В.Н. Шмаков, Л.В. Дударева</i>	183
СИНТЕЗ И БИОРАСПРЕДЕЛЕНИЕ ГЕТЕРОГЕННЫХ СТРУКТУРНО-ОРГАНИЗОВАННЫХ ГЛИКОКОНЬЮГАТОВ	
<i>Р.Р. Сибгатуллина, Л.З. Латыпова, А. Огура, К. Фуджики, А.М. Хабибрахманова, Т. Тахара, С. Нозаки, С. Урано, Х. Оное, Я. Ватанабе, К. Танака, А.Р. Курбангалиева</i>	185
СИНТЕЗ НОВЫХ БИОЛОГИЧЕСКИ-АКТИВНЫХ СТРУКТУР, СОДЕРЖАЩИХ 3-ФЕНОКСИФЕНИЛЬНЫЙ ФРАГМЕНТ	
<i>М.В. Синюк, Ю.В. Попов, Т.К. Корчагина, В.С. Лобасенко, С.В. Аникеева</i>	188
СИНТЕЗ НОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ НУКЛЕОЗИДОВ С АКТИВНОСТЬЮ ПРОТИВ ВИЧ И ДРУГИХ ВИРУСОВ ЧЕЛОВЕКА	
<i>П.Н. Сольев, М.К. Куханова, М.В. Ясько, С.Н. Кочетков</i>	189
АДДИТИВНОЕ ВЛИЯНИЕ ЭКОЛАРИКСА И ТМ НА УДЕЛЬНУЮ АКТИВНОСТЬ РИБОНУКЛЕАЗ КУЛЬТУРНОЙ СОИ	
<i>О.А. Терехова, Л.Е. Иваченко, С.И. Лаврентьева</i>	192
НОВЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ α-ТОКОФЕРИЛ СУКЦИНАТА КАК ПОТЕНЦИАЛЬНЫЕ АНТИОКИСЛИТЕЛЬНЫЕ АГЕНТЫ	
<i>Т.С. Фролова, О.И. Синицина, Т.Г. Толстикова, Ю.В. Юшкова</i>	194
ЗАВИСИМОСТЬ АНТИОКСИДАНТНОЙ АКТИВНОСТИ ДИГИДРОКВЕРЦЕТИНА И АСКОРБИНОВОЙ КИСЛОТЫ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ	
<i>О.В. Шабалина, А.С. Облизанова, Б.Н. Баженов</i>	195
КОНЬЮГАТЫ КСИМЕДОНА С НЕКОТОРЫМИ БИОГЕННЫМИ КИСЛОТАМИ: СИНТЕЗ И ГЕПАТОПРОТЕКТОРНЫЕ СВОЙСТВА	
<i>М.С. Шагин, И.В. Галяметдинова, В.Э. Семенов, В.В. Зобов, А.Б. Выштакалюк, Л.Ф. Гумарова, А.Т. Губайдуллин, Ш.К. Латыпов</i>	196
СИНТЕЗ И АНТИМИКРОБНАЯ АКТИВНОСТЬ 5-(АРИЛМЕТИЛИДЕН)-2,4,6-ПИРИМИДИН-2,4,6(1H,3H,5H)-ТРИОНОВ	
<i>Е.А. Юртаева, А.Г. Тырков, С.А. Луэжнова, Н.М. Габитова</i>	198
СИНТЕЗ ИОННЫХ ГИБРИДНЫХ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ СОЕДИНЕНИЙ НА ОСНОВЕ СУКЦИНАТОВ ТРОЛОКСА	
<i>Ю.В. Юшкова, Е.И. Черняк, С.В. Морозов, И.А. Григорьев</i>	200
СИНТЕЗ И СРАВНИТЕЛЬНАЯ ОЦЕНКА АНТИ-ВИЧ-1-АКТИВНОСТИ НОВЫХ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ИЗОЦИТОЗИНА И 2-ТИОТИМИНА	
<i>А.С. Яблоков, М.Б. Навроцкий, А.С. Бабушкин, А.А. Вернигора, А.С. Мкртчян, А. Mai, D. Schols, J.A. Esté, И.А. Новаков, D. Rotili, G. Maga</i>	202
THE USE OF ANTIOXIDANTS IN ARTIFICIAL REPRODUCTION OF FISH	
<i>А.Д. Осипова, V.P. Osipova, N.T. Berberova, S.A. Nurmuhambetova</i>	203

Секция 3. Физическая химия

НОВЫЕ ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫЕ ПАЛЛАДИЕВЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ДЛЯ СЕЛЕКТИВНОГО ГИДРОАМИНИРОВАНИЯ СТИРОЛА	
<i>Д.О. Арентов, М.В. Быков, Д.С. Сулов</i>	206
ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ НИКЕЛЬСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ В ПРОЦЕССЕ РАЗЛОЖЕНИЯ МЕТАНА	
<i>М.В. Архипова, М.В. Попов, Г.Г. Кувишинов</i>	209
НУКЛЕОФИЛЬНОЕ ПРИСОЕДИНЕНИЕ АЦЕТОФЕНОНА К МЕТИЛПРОПАРГИЛОВОМУ И МЕТИЛАЛЛЕНИЛОВОМУ ЭФИРАМ: КВАНТОВОХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ	
<i>А.С. Бобков</i>	211
СТАБИЛИЗАЦИЯ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫМИ СИСТЕМАМИ НА ОСНОВЕ АМФИФИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ И ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТОВ	
<i>А.М. Бекмухаметова, Р.Р. Кашапов, Э.А.Васильева, Л.Я. Захарова</i>	214
МИЦЕЛЯРНЫЙ КАТАЛИТИЧЕСКИЙ МИКРОРЕАКТОР ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ	

ТРАНСФОРМАЦИИ УГЛЕВОДОРОДОВ И РАЗЛОЖЕНИЯ ГИДРОПЕРОКСИДОВ <i>Н.М. Гасангулиева, А.М. Каикай, О.Т. Касаикина</i>	216
ПОВЕДЕНИЕ БИНАРНЫХ СМЕСЕЙ НПАВ И АПАВ НА РАЗЛИЧНЫХ ГРАНИЦАХ РАЗДЕЛА ФАЗ <i>А.П. Дремук</i>	218
ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ (TiCr_{1,8})₈₀V₂₀ И (TiCr_{1,8})₈₀V₂₀+Zr₇Ni₁₀ СПЛАВОВ В РЕАКЦИИ ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА <i>М.В. Ерженков, А.А. Миронова, Н.А. Медведева, Н.Е. Скрыбина, D. Fruchart</i>	220
КВАНТОВОХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КОНКУРИРУЮЩИХ РЕАКЦИЙ ПРИСОЕДИНЕНИЯ ЭТИНИД- И ЕНОЛЯТ-ИОНОВ К α,β-НЕНАСЫЩЕННЫМ КЕТОНАМ <i>Д.В. Занков, В.Б. Орел</i>	222
КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ МЕДНО-ПОЛИМЕРНОГО НАНОКОМПОЗИТА В СИНТЕЗЕ 1,4-ДИФЕНИЛБУТАДИИНА-1,3 <i>А.В. Зураев, Ю.В. Григорьев, П.О. Дудченко</i>	225
КОМПЛЕКСЫ АЛКИЛИРОВАННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ 1,4-ДИАЗАБИЦИКЛО[2.2.2]ОКТАНА С НИТРАТОМ ЛАНТАНА. СИНТЕЗ И СВОЙСТВА <i>М.Р. Ибатуллина, Е.П. Жильцова, С.С. Лукашенко, М.М. Ануар, Л.Я. Захарова</i>	227
ОСОБЕННОСТИ МИЦЕЛЛООБРАЗОВАНИЯ И СОЛЮБИЛИЗАЦИИ В ИНДИВИДУАЛЬНЫХ И СМЕШАННЫХ РАСТВОРАХ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ <i>Е.П. Илютикова, А.П. Дремук</i>	229
ИЗУЧЕНИЕ МЕЖФАЗНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В МАГНИТОПОЛНЕННЫХ КОМПОЗИТАХ НА ОСНОВЕ ЭПОКСИДНОЙ СМОЛЫ <i>Р.В. Крехно, А.П. Сафронов, А.И. Бекетова, И.В. Бекетов</i>	231
ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ МНОГОКОМПОНЕНТНОЙ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ ВАНАДАТА ВИСМУТА <i>А.А. Крылов, Ю.В. Емельянова, Е.С. Буянова</i>	233
ОКИСЛЕНИЕ ЯБЛОЧНОГО ПЕКТИНА ОЗОН-КИСЛОРОДНОЙ СМЕСЬЮ. МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ <i>Г.Г. Кутдугильдина, Ю.С. Зимин</i>	236
ИССЛЕДОВАНИЕ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНОЙ СЕЛЕКТИВНОСТИ РЕАКЦИИ ПРЯМОГО АРИЛИРОВАНИЯ ИНДОЛА ИОДБЕНЗОЛОМ <i>Е.В. Ларина, Е.В. Ярош, Н.А. Лагода, Д.А. Шарипова, А.А. Курохтина, А.Ф. Шмидт</i>	237
СУЛЬФОНИЛИРОВАНИЕ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ КАК ФУНКЦИЯ МОЛЕКУЛЯРНОГО ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКОГО ПОТЕНЦИАЛА РЕАКЦИОННОГО ЦЕНТРА <i>С.В. Маслова, Е.Н. Крылов</i>	239
СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ НАНОКОНТЕЙНЕРЫ ДЛЯ НОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ХИНОКСАЛИНА <i>А.Б. Миргородская, Ф.Г. Валеева, Л.В. Мустакимова, М.Р. Ибатуллина, Л.Я. Захарова, В.А. Мамедов, О.Г. Синяшин</i>	242
ГИДРОЛИЗ АРИЛСУЛЬФОНИЛХЛОРИДОВ КАК ФУНКЦИЯ КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ РЕАКЦИОННОГО ЦЕНТРА <i>А.И. Морарь, Е.Н. Крылов</i>	244
ВЛИЯНИЕ ГОМОГЕННОГО И ГЕТЕРОГЕННОГО ДОПИРОВАНИЯ НА ПРОВОДИМОСТЬ ФАЗ СЕМЕЙСТВА LAMOX <i>Г.С. Партин, И.Е. Анимича</i>	247
ИССЛЕДОВАНИЕ РЕОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ОБРАТНЫХ ЭМУЛЬСИЙ В ПРИСУТСТВИИ КАЛЬЦИЕВЫХ МЫЛ ЖИРНЫХ КИСЛОТ <i>Д.Р. Садыкова, Е.А. Шабаловская, Н.Н. Томчук</i>	249
АНТАГОНИСТИЧЕСКОЕ ВЛИЯНИЕ ИОННЫХ ПАР И ВОДОРОДНЫХ СВЯЗЕЙ НА	

СОЛЬВАТАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ПРОТОННЫХ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ <i>И.А. Седов, Т.И. Магсумов, Т.М. Саликов</i>	250
ПОДБОР ОПТИМАЛЬНОГО СООТНОШЕНИЯ СМЕШАННОГО СТАБИЛИЗАТОРА МОДЕЛЬНОЙ КОСМЕТИЧЕСКОЙ ЭМУЛЬСИИ <i>Е.В. Толмачева, А.П. Дремук</i>	252
ИССЛЕДОВАНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК ПОРИСТЫХ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ СУПЕРКОНДЕНСАТОРОВ <i>М.С. Тоцевикова, М.В. Попов, А.Г. Баннов, С.И. Юсин, В.В. Коробочкин, Нгуен Мань Хиеу</i>	255
КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА, ХИМИЧЕСКАЯ ДЕФОРМАЦИЯ И НИЗКОТЕМПЕРАТУРНАЯ АБСОРБЦИЯ КИСЛОРОДА СЛОЖНЫХ ОКСИДОВ $YBaCo_{4-x}Zn_xO_{7+\delta}$ ($x = 0-3$) СО СТРУКТУРОЙ СВЕДЕНБОРГИТА <i>Н.С. Цветкова, Д.С. Цветков, И.Л. Иванов, А.Ю. Зуев</i>	257
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТРЕХМЕРНЫХ КАРКАСНЫХ ФОСФАТОВ $C_5-Co-Zr_2(PO_4)_3$ ТИПА NASICON В ПРЕВРАЩЕНИЯХ ИЗОБУТАНОЛА <i>М.Н. Чернышева, Л.Д. Колева, А.И. Пылинина</i>	260
АМПЛИТУДЫ ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНЫХ КОЛЕБАНИЙ И ЧЕТНО-НЕЧЕТНЫЙ ЭФФЕКТ В П-Н-АЛКИЛОКСИБЕНЗОЙНЫХ КИСЛОТАХ <i>К.Е. Шпилевая, Н.И. Гиричева</i>	261
КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНЫХ И СПЕКТРАЛЬНЫХ СВОЙСТВ КОМПЛЕКСОВ АМИНОКИСЛОТ И ФОСФОЛИПИДОВ С КАТИОНАМИ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ <i>А.С. Щетин, Н.Н. Огурцов, А.К. Уфимова</i>	264
КОМПЛЕКСНОЕ КИНЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ПРЕВРАЩЕНИЯ КАТАЛИЗАТОРА В РЕАКЦИИ ХЕКА С АНГИДРИДАМИ АРОМАТИЧЕСКИХ КИСЛОТ <i>Е.В. Ярош, Д.А. Шарипова, Н.А. Лагода, Е.В. Ларина, А.А. Курохтина, А.Ф. Шмидт</i>	266
Секция 4. Неорганической и аналитической химии	
ОПРЕДЕЛЕНИЕ МИКРОКОЛИЧЕСТВ ЖЕЛЕЗА В ФРУКТАХ С 3-((2-ГИДРОКСИФЕНИЛ)ДИАЗЕНИЛ)ПЕНТАДИОНОМ-2,4 И ГИДРОФОБНЫМИ АМИНАМИ <i>А.Ю. Абиева, Х.Д. Нагиев, Р.А. Алиева, Г.Г. Гюллерли, М.Ф. Мамедова</i>	268
СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ МЕДИ (II) И ЖЕЛЕЗА (III) С 1-ФЕНИЛ-2-[2-ГИДРОКСИ-3-СУЛЬФО-5-НИТРОФЕНИЛАЗО] БУТАДИОН-1,3 И 1-ФЕНИЛ-2-[2-ГИДРОКСИ-ФЕНИЛАЗО] БУТАДИОН-1,3 В ПРИСУТСТВИИ ТРЕТЬЕГО КОМПОНЕНТА <i>Р.А. Алиева, Ф.М. Чырагов, А.В. Айвазова, Г.Г. Гюллерли</i>	270
ДВОЙНОЕ ДОПИРОВАНИЕ МОЛИБДАТА ВИСМУТА: СИНТЕЗ И АТТЕСТАЦИЯ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $Bi_{13-x}A_xMo_{5-y}B_yO_{34\pm\delta}$ (A – Ba, Mn; B – V, Co, W, Fe) <i>К.В. Аришина, А.А. Никитина, А.В. Климова, З.А. Михайловская</i>	272
ПРЕПАРАТИВНОЕ ВЫДЕЛЕНИЕ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЦИНКА И КАДМИЯ С ДИАНТИПИРИЛМЕТАНОМ <i>Ю.Е. Бурцева, Е.Н. Аликина</i>	275
НОВЫЙ МЕТОД СИНТЕЗА БОРСОДЕРЖАЩИХ ИМИНОВ <i>В.В. Воинова, А.П. Жданов, К.Ю. Жижин</i>	277
МЕХАНОХИМИЧЕСКОЕ УДАЛЕНИЕ НАКИПНЫХ ОТЛОЖЕНИЙ <i>Е.С. Волчкова, В.М. Никольский</i>	278
ЭКСПРЕССНЫЙ СПОСОБ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СЕРНОГО АНГИДРИДА В ПОРТЛАНДЦЕМЕНТЕ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЭЛЕМЕНТНОГО CHNS-АНАЛИЗАТОРА <i>Д.Л. Воровцов, М.В. Подгузкова</i>	279
ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА РАСТИТЕЛЬНЫХ ПОЛИСАХАРИДОВ <i>А.С. Гашевская, Е.В. Дорожко</i>	281

СОЗДАНИЕ ГАЗОВЫХ СРЕД С ВАРЬИРУЕМЫМ И КОНТРОЛИРУЕМЫМ СОДЕРЖАНИЕМ КОРРОЗИОННО-АГРЕССИВНЫХ ИОНОВ <i>В.А. Голованова, Е.А. Новикова, Е.Н. Тупикова</i>	284
ПРИМЕНЕНИЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ЭЛЕКТРОДОВ НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДНЫХ ЧЕРНИЛ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ ХОЛЕСТЕРИНА В ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТАХ <i>К.В. Дёрина, Е.К. Тайшибекова</i>	286
СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ СОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ НЕОРГАНИЧЕСКОГО ПОЛИМЕРА НА ОСНОВЕ ОКСИДА ЦИРКОНИЯ <i>Л.М. Димова, Д.А. Захарова, Т.И. Дмитриева</i>	289
ДИНАМИЧЕСКОЕ КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ ИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫМ ПОЛИСИЛОКСАНОМ <i>Е.С. Дмитриева, Н.В. Лакиза</i>	292
ДУГОВОЙ АТОМНО-ЭМИССИОННЫЙ СПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ КАРТОФЕЛЯ И СУБЛИМИРОВАННЫХ ПРОДУКТОВ НА ОСНОВЕ КАРТОФЕЛЯ <i>В.А. Долбич, С.С. Савинов</i>	294
АНАЛИЗ ШЕРСТИ СЕЛЬСКОХОЗЯЙСТВЕННЫХ ЖИВОТНЫХ МЕТОДОМ ИСП-АЭС <i>А.И. Дорогина</i>	297
ДЕРИВАТИЗАЦИЯ КАРБОНИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ С ВВЕДЕНИЕМ ФИКСИРОВАННОГО ЗАРЯДА ДЛЯ ПОСЛЕДУЮЩЕГО АНАЛИЗА МЕТОДОМ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ МАЛДИ <i>Д.И. Жиляев, Р.С. Борисов</i>	299
ЭКСТРАКЦИЯ ИОНОВ МЕТАЛЛОВ О-ФЕНАНТРОЛИНОМ В РАССЛАИВАЮЩИХСЯ СИСТЕМАХ НА ОСНОВЕ АПАВ И НЕОРГАНИЧЕСКИХ КИСЛОТ <i>С.А. Заболотных</i>	301
НОВЫЙ ПОДХОД К АНАЛИЗУ ПАРАЛИТИЧЕСКИХ ТОКСИНОВ МОЛЛЮСКОВ В БИОЛОГИЧЕСКИХ ОБЪЕКТАХ МЕТОДАМИ MALDI И LC/MS <i>И.Н. Зубков, Г.А. Федорова, А.В. Кузьмин, О.И. Белых</i>	304
РЕНТГЕНОКОНТРАСТНЫЕ ВОДОРАСТВОРИМЫЕ ОКТАЭДРИЧЕСКИЕ КЛАСТЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ РЕНИЯ <i>А.А. Иванов, К.А. Брылёв, В.Ю. Тани, М.А. Шестопалов, Ю.В. Миронов</i>	306
КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ КРЕМНИЕВЫХ ФАЗ ПРИ ВВЕДЕНИИ МОДИФИЦИРУЮЩЕЙ СМЕСИ В РАСПЛАВ СИЛУМИНА <i>Л.А. Казанцева, М.П. Калашников, И.А. Курзина</i>	308
ПРИМЕНЕНИЕ ХРОМАТО-ДЕСОРБЦИОННЫХ МИКРОСИСТЕМ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ АЦЕТОНА В ВЫДЫХАЕМОМ ВОЗДУХЕ <i>Д.Д. Карапетян, А.Э. Игитханян, И.А. Платонов, И.Н. Колесниченко</i>	310
ИЗУЧЕНИЕ СОСТАВА ВОДНОЙ ВЫТЯЖКИ ГУБКИ ЛИСТВЕННИЧНОЙ <i>К.А. Кислова, Н.Ф. Апрелькова</i>	312
СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СУЛЬФОНАМИДОВ В АПРОТОННОМ ДИПОЛЯРНОМ РАСТВОРИТЕЛЕ ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДЕ <i>О.В. Клоос, Г.Б. Недвецкая, Ю.А. Айзина</i>	314
ИССЛЕДОВАНИЕ ДИСУЛЬФОНИЕВЫХ СОЛЕЙ НА ОСНОВЕ ТИАЦИКЛАНОВ МЕТОДОМ ТАНДЕМНОЙ ЭЛЕКТРОРАСПЫЛИТЕЛЬНОЙ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ <i>А.В. Козлов, Р.С. Борисов, В.Г. Заикин</i>	317
ВЛИЯНИЕ СОСТАВА РАСТВОРА И ПОТЕНЦИАЛА АНОДНОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ ТИТАНОВОГО ЭЛЕКТРОДА НА ЕГО ИМПЕДАНСНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ <i>Е.А. Корнюшова, А.В. Кашевский, А.Ю. Сафронов</i>	319
ВЛИЯНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ КИСЛОТ НА СОРБЦИОННУЮ СПОСОБНОСТЬ ФОСФАТА ТИТАНА <i>Е.Ю. Куни, А.В. Попова, Л.М. Димова</i>	321

ТРЕХЪЯДЕРНЫЕ СУЛЬФИДНЫЕ КЛАСТЕРЫ МОЛИБДЕНА И ВОЛЬФРАМА С ЛИГАНДАМИ НА ОСНОВЕ БИПИРИДИНА — ПОТЕНЦИАЛЬНЫЕ КОНТРАСТИРУЮЩИЕ АГЕНТЫ	
<i>Ю.А. Ларичева, А.Л. Гуцин, И.С. Довыденко, Е.К. Апарцин, Е.И. Рябчикова, А.Е. Григорьева</i>	324
ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СОРБЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ МЕТАЛЛОРЕЗИНЫ ДЛЯ КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ МАЛОЛЕТУЧИХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ	
<i>А.Н. Лебедев, А.С. Карсункина, Е.А. Новикова, И.А. Платонов</i>	326
ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ АДСОРБЦИИ ПАРОВ ВОДЫ НА ОБРАЗЦАХ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ЩЕЛОЧНЫМИ ИОНАМИ	
<i>А.В. Ливанова, Е.П. Мецераков, И.А. Курзина</i>	329
АТТЕСТАЦИЯ, ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И АПРОБАЦИЯ СЛОЖНЫХ ОКСИДОВ В ИОНОМЕТРИИ	
<i>В.О. Мальцева, В.А. Халилов, О.В. Вольхина, А.Л. Тимофеев, А.Л. Подкорытов, С.А. Штин</i>	332
ИЗУЧЕНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ ЖЕЛЕЗА (III) С 3-((E)-2-ГИДРОКСИБЕНЗИЛИДЕН)ГИДРОЗОНОИНДОЛИН-2-ОНОМ	
<i>Ч.А. Мамедова, Ф.С. Алиева, Н.Н. Эфендиева, Н.Г. Шыхалиев, Ф.М. Чырагов</i>	334
НОВЫЙ ПОДХОД К ОПРЕДЕЛЕНИЮ АНТИОКСИДАНТНЫХ ПАРАМЕТРОВ КОЖИ	
<i>М.Г. Маркина, Т.А. Гютрюмова, Н.Ю. Стожко, Х.З. Брайнина</i>	336
КООРДИНАЦИЯ ТИОЛАТНЫХ И ИЗОНИТРИЛЬНЫХ ЛИГАНДОВ К ОКТАЭДРИЧЕСКИМ КЛАСТЕРАМ МОЛИБДЕНА, ВОЛЬФРАМА И РЕНИЯ	
<i>А.Д. Миронова, М.А. Михайлов, М.Н. Соколов</i>	337
ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ СУБСТАНЦИЙ ИЗ КОРНЕЙ И НАДЗЕМНОЙ ЧАСТИ ЦИКОРИЯ ОБЫКНОВЕННОГО	
<i>Г.Г. Молдагали, А.Е. Нурхайдарова, Г.Е. Жусупова</i>	339
ОПРЕДЕЛЕНИЕ СИНТЕТИЧЕСКИХ ПИЩЕВЫХ АЗОКРАСИТЕЛЕЙ E102, E110, E122, E124 В ПРОДУКТАХ ПИТАНИЯ МЕТОДОМ ФЛУОРИМЕТРИИ	
<i>А.А. Николаева</i>	341
СПОСОБ ОПРЕДЕЛЕНИЯ РОДИЯ МЕТОДОМ ИНВЕРСИОННОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ	
<i>Ю.А. Оськина, Н.А. Колпакова</i>	344
КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫХ ПОЛИЭТИЛЕНИМИНОВ	
<i>Е.А. Полужанова, Н.В. Лакиза, А.В. Пестов</i>	346
ВЛИЯНИЕ СОЛЕЙ НА СОРБЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ НЕОРГАНИЧЕСКОГО ИОНООБМЕННИКА	
<i>А.В. Попова, Е.Ю. Куни, Л.М. Димова</i>	348
НОВЫЕ ПОДХОДЫ К СИНТЕЗУ КЛАСТЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ РЕНИЯ	
<i>А.С. Пронин, А.И. Смоленцев, Ю.В. Миронов</i>	351
КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ВИСМУТ-ДОПИРОВАННЫХ СОЕДИНЕНИЙ НА ОСНОВЕ МОЛИБДАТА КАЛЬЦИЯ	
<i>Д.В. Пьянкова, З.А. Михайловская</i>	352
ОПРЕДЕЛЕНИЕ АЛКАЛОИДОВ В ШОКОЛАДЕ МЕТОДОМ ВЫСОКОЭФФЕКТИВНОЙ ЖИДКОСТНОЙ ХРОМОТОГРАФИИ	
<i>А.А. Ряхина, Г.Н. Королева</i>	354
ИЗВЛЕЧЕНИЕ ХЛОРИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ ПЛАТИНЫ И ПАЛЛАДИЯ КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИМ СОРБЕНТОМ НА ОСНОВЕ ВИНИЛТРИАЗОЛА	
<i>Ю.А. Солдатова, А.С. Голубева, Л.П. Шаулина, Н.П. Кузнецова</i>	356
РАЗРАБОТКА МЕТОДИКИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МИКРО- И МАКРОЭЛЕМЕНТОВ ГОРНЫХ ПОРОД С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ АТОМНО-ЭМИССИОННОГО СПЕКТРОМЕТРА «СПАС-01»	
<i>А.А. Томшина, Е.А. Воронкова</i>	357

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПАЛЛАДИЯ МЕТОДОМ ИНВЕРСИОННОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ГРАФИТОВОГО ЭЛЕКТРОДА, МОДИФИЦИРОВАННОГО ВИСМУТОМ <i>Ж.К. Сабитова, Н.А. Колпакова</i>	360
ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ 2,4- И 2,5-ДИНИТРОФЕНОЛОВ НА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ЭЛЕКТРОДАХ <i>И.К. Ускова, С.С. Верхотурова, Н.В. Иванова, О.Н. Булгакова</i>	361
КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ РОДИЯ(III) С 6-ФЕНИЛ-1,11-ДИОКСА-4,8-ДИТИА-6-АЗАЦИКЛОТРИДЕКАНОМ <i>Е.С. Федотова, Н.Г. Афзалетдинова, Г.Р. Хабибуллина, А.Г. Ибрагимов</i>	363
ПОЛУЧЕНИЕ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ НА МЕТАЛЛИЧЕСКИХ НОСИТЕЛЯХ <i>Д.С. Хабарова, Е.Н. Тутикова</i>	365
ВЫСОКОУСТОЙЧИВЫЕ КОМПЛЕКСЫ ЗОЛОТА(I) С СЕРОСОДЕРЖАЩИМИ ЛИГАНДАМИ В РАСТВОРЕ <i>В.Ю. Харламова, И.В. Миронов</i>	367
ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОТЕОМА ПЛОДОВ <i>JUGLANS REGIA L.</i>, КУЛЬТИВИРУЕМОГО В КРЫМУ, С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЭЛЕКТРОФОРЕЗА, ГЕЛЬ-ПРОНИКАЮЩЕЙ ХРОМАТОГРАФИИ И MALDI-TOF/TOF МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ <i>С.Ю. Хохлов, А.А. Вытовтов, И.С. Горбунов, В.В. Васипов, Е.Г. Чупахин</i>	368
ВЫБОР УСЛОВИЙ ДЛЯ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ВЕЩЕСТВ, РЕКОМЕНДОВАННЫХ ДЛЯ ТЕРАПЕВТИЧЕСКОГО ЛЕКАРСТВЕННОГО МОНИТОРИНГА <i>М.Г. Чукавина, Г.Н. Королева</i>	371
ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ЗОЛОТА В ЭЛЕКТРОННОМ ЛОМЕ <i>С.Е. Чулкова, В.М. Никольский</i>	373
СИНТЕЗ КОМПЛЕКСА МЕДИ С КВЕРЦЕТИНОМ <i>Н.С. Шатохина, А.И. Вильмс</i>	375
СИНТЕЗ КОМПЛЕКСНОЙ СОЛИ $Co(II)$ С ТРИПТОФАНОМ В ЖИДКОЙ ФАЗЕ <i>С.К. Шарифова, Э.Р. Гусейнов, С.Б. Зейналов, Ф.А. Абдуллаева, И.С. Лютвализаде</i>	377
ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ИОНА-КОМПЛЕКСООБРАЗОВАТЕЛЯ НА СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННОГО ПОЛИЭТИЛЕНИМИНА <i>И.С. Щемелев, Н.В. Лакиза</i>	379
АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ	381

Уважаемые участники Всероссийской Байкальской школы-конференции по химии!

Иркутский государственный университет, основанный в 1918 г., является старейшим вузом Восточной Сибири, родоначальником большинства вузов региона и основой для формирования Иркутского научного центра Сибирского отделения Академии наук. Приказами Минобрнауки России в 2014-2016 гг. к Иркутскому государственному университету были присоединены два ранее независимых вуза – Восточно-Сибирская государственная академия образования (ранее – Иркутский государственный педагогический университет) и Иркутский государственный лингвистический университет. В результате ИГУ стал лидирующим вузом региона по количеству студентов; единственным вузом региона, осуществляющим полномасштабную подготовку педагогических кадров для системы среднего и дошкольного образования; единственным вузом, осуществляющим полноценную лингвистическую подготовку, основным вузом, готовящим кадры для институтов СО РАН (14 базовых кафедр СО РАН успешно работают в ИГУ), безусловным лидером в регионе по числу публикуемых статей и их цитируемости. Иркутский государственный университет входит в топ-150 лучших университетов стран БРИКС по версии международного консалтингового агентства Quacquarelli Symonds (QS), опережая ряд федеральных и национальных исследовательских университетов.

В составе ИГУ работают и его химические подразделения – химический факультет и НИИ нефте- и углехимического синтеза. Являясь одним из старейших и богатых традициями подразделений университета, химический факультет совместно с НИИ нефте- и углехимического синтеза обеспечивает практически треть всех публикаций университета, индексируемых в базах данных Web of Science и Scopus, сотрудники факультета и института ежегодно публикуют статьи в химических журналах, входящих в первые квартили по цитируемости. В этих подразделениях ведутся работы в рамках большого количества грантов РФФИ, РФФИ, РНФ, конкурсной части Государственного задания в сфере науки.

От имени коллектива химфака и НИИНУС, а также всего многотысячного коллектива преподавателей, сотрудников и обучающихся Иркутского государственного университета желаю вам плодотворной работы в рамках нашей школы-конференции, жарких научных дискуссий, новых знакомств с коллегами, объединенных любовью к химии.

проректор по научной работе
и международной деятельности
Иркутского государственного
университета, доктор химических наук, профессор

А.Ф. Шмидт

Акционерное общество «Башкирская содовая компания»

Башкирская содовая компания (БСК) - одно из крупнейших предприятий химической промышленности, широко известное на российском и мировом рынках. В ассортименте выпускаемой продукции - около ста наименований. Компания занимает лидирующие позиции по производству кальцинированной, пищевой и каустической соды, ПВХ, кабельных пластикатов, является единственным в России производителем терефталатоилхлорида, анодов с рутений - иридиевым покрытием, флокулянта полиэлектrolита катионного.

В 2016 год сразу два рейтинговых агентства России – Эксперт 400 и РБК 500, включили БСК в число крупнейших предприятий РФ. И это неслучайно, ведь предприятие не только традиционно занимает первое место в России по производству кальцинированной и пищевой соды, второе по выпуску ПВХ, а также находится в тройке крупнейших производителей каустической соды. Сегодня БСК является крупнейшим по мощности производителем кальцинированной соды в Европе и совместно с АО «БСЗ» выпускает более 65% от всей российской соды. Сотни предприятий зависят от поставок продукции БСК.

Продукция предприятия востребована в России, странах СНГ, Балтии, Европы, Ближнего Востока, Северной и Южной Америки

Внедрение новейших технологий и инновационных решений на всех стадиях производства позволяют компании на протяжении десятилетий получать высококачественную, конкурентоспособную продукцию и удерживать лидерство в стране по производству стратегических продуктов.

Внедрение новейших технологий и инновационных решений на всех стадиях производства позволяют компании на протяжении десятилетий получать высококачественную, конкурентоспособную продукцию и удерживать лидерство в стране по производству стратегических продуктов.

Новые технические решения и реализация крупномасштабных природоохранных мероприятий являются приоритетными направлениями деятельности компании. Все проекты по модернизации производства – свидетельство бережного отношения к окружающей среде.

В АО «БСК» создан и успешно работает Инженерно-производственный центр (ИПЦ). Ученые и специалисты сопровождают цеха на всех этапах производства продукции, совместно с технологами и инженерами производств решают технические и технологические задачи любой сложности, разрабатывают и внедряют новые продукты и технические решения.

БСК предъявляет высокие требования к выпускаемой продукции, ее качество соответствует требованиям Европейского рынка и Таможенного Союза, подтверждено сертификатами соответствия в системах сертификации ГОСТ Р, СовАсК, ТЭКСЕРТ, в системе качества безопасности пищевой продукции НАССР, FEMAS. Часть продукции зарегистрирована в рамках Европейского Регламента REACH.

Производство продукции высокого качества – одна из основных целей компании. На протяжении многих лет БСК является активным участником конкурсов «Лучшие товары Башкортостана», «100 лучших товаров России», «Всероссийская марка III тысячелетие. Знак качества XXI века». Основная продукция компании имеет звание Лауреатов и Дипломантов.

Интегрированная система менеджмента БСК сертифицирована на соответствие требованиям международных стандартов ISO 9001, ISO 14001, BS OHSAS 18001, ISO 22000, FEMAS.

Компания не только входит в число лидеров российского бизнеса, но и активно участвует в общественной жизни города и региона, вкладывая сотни миллионов рублей в благотворительность и социальные проекты.

БСК принимает участие в образовательных программах, оказывает не только спонсорскую помощь, но и помогает студентам определиться с будущей специальностью, обеспечив многоуровневую практику в цехах предприятия и возможность профессионального роста.

Стабильное производство продукции высокого качества, доверие потребителей, укрепление статуса надежного поставщика, снижение воздействия на окружающую среду, создание безопасных условий труда, оказание благотворительной помощи – основные приоритетные направления деятельности Башкирской содовой компании.

Компания «ГалаХим» предлагает все необходимое для успешной работы в лаборатории!



Реактивы

Реактивы по каталогам Sigma-Aldrich, Merck, ABCR, Alfa-Aesar, Honeywell, Fluorochem, TCI, Acros, Toronto Research Chemicals, Strem



Все для ЯМР

Растворители, ампулы, крышки, пипетки, очистители со склада в Москве

Лабораторное оборудование и расходные материалы

- Мешалки, насосы, сушильные шкафы, центрифуги, испарители и многое другое
- Лабораторное стекло и пластик



Все для хроматографии

Колонки для ГХ и ВЭЖХ, растворители, сорбенты, виалы, крышки, шприцевые фильтры

Диаэм ООО

Адрес для писем: 129346, г. Москва, Россия, а/я 100.

Телефон: (495) 745-05-08 (многоканальный)

Факс: (495) 745-05-09

www.dia-m.ruinfo@dia-m.ru

Компания Диаэм – крупнейший поставщик инновационного лабораторного оборудования и реагентов на Российском рынке. Каталог компании насчитывает более 400 производителей, 500 000 наименований приборов, реагентов и расходных материалов.

Печатный "Каталог Диаэм: оборудование, пластик, стекло, принадлежности, реактивы, наборы", содержит 1554 страниц, с подробными описаниями и спецификациями как оборудования, так и реактивов, что позволяет пользователю определиться с выбором необходимой продукции для удобной работы.



В каталоге компании представлены направления:

- микрофлюидные технологии для получения микроструктур Dolomite
- химические реакторы, как настольного, так и пилотного формата Buchi, IKA, Heidolph
- эмульгаторы, инкапсуляторы и распылительные сушилки Buchi, IKA, Heidolph
- гомогенизаторы «френч-пресс» и липосоматоры Avestin
- анализаторы размера частиц Beckman Coulter
- аналитические электрохимические приборы и весы Mettler Toledo
- роторные испарители Buchi, IKA, Heidolph
- климатическое и испытательное оборудование Binder
- реагенты ведущих производителей, таких как Sigma-Aldrich, Panreac, MP Biomedicals.



ООО «Диаэм»

Москва
ул. Магаданская, 7/3
тел./факс:
(495) 745-0508
sales@dia-m.ru

Новосибирск
пр. Акад.
Лаврентьева, 6/1
тел./факс:
(383) 328-0048
nsk@dia-m.ru

Казань
ул. Парижской
Коммуны, д. 6
тел./факс:
(843) 210-2080
kazan@dia-m.ru

С.-Петербург
ул. Профессора
Попова, 23
тел./факс:
(812) 372-6040
spb@dia-m.ru

Ростов-на-Дону
пер. Семашко, 114
тел./факс:
(863) 250-0006
rnd@dia-m.ru

Пермь
Представитель
в УФО
тел./факс:
(342) 202-2239
perm@dia-m.ru

www.dia-m.ru

Воронеж
Представитель
тел./факс:
(473) 232-4412
voronezh@dia-m.ru

Армения
Представитель
тел.
094-01-01-73
armenia@dia-m.ru

СОЗДАВАЯ ЛЕКАРСТВА, СОХРАНЯЕМ ЖИЗНИ



ФАРМАСИНТЕЗ



20 лет

на фармацевтическом
рынке

1 место

по темпу роста
среди
фармацевтических
компаний в России

52 млн.

упаковок в год

10 млрд

Более 10 млрд. руб.
годовой оборот

50

Более
50 трейдеров

ГРУППА КОМПАНИЙ «ФАРМАСИНТЕЗ»

- ▶ Заводы в Иркутске, Уссурийске, Тюмени, Санкт-Петербурге и Братске
- ▶ Производство лекарственных препаратов для лечения социально значимых заболеваний: туберкулез, ВИЧ/СПИД, онкология, гепатит, сахарный диабет, заболевания крови.
- ▶ Крупнейший производитель антибиотиков в России
- ▶ 113 продуктов различных лекарственных форм и дозировок: капсулы, таблетки, гранулы, инфузионные растворы, сухие стерильные порошки, растворы для инъекций и лиофилизаты.
- ▶ Представительства во всех регионах России
- ▶ 1500 высококвалифицированных специалистов
- ▶ Передовые технологии производства и управления
- ▶ Фармацевтическая система качества в соответствии со стандартами GMP
- ▶ Инвестиции в исследования и разработки составляют более 500 млн. рублей в год, в развитие собственных производственных мощностей - более 5 млрд. рублей в год.

Телефон для звонков по России: 8-800-100-15-50

www.pharmasyntez.com



ПРОЕКТИРОВАНИЕ И СТРОИТЕЛЬСТВО ЛАБОРАТОРИЙ РАЗЛИЧНОГО ПРОФИЛЯ, ПОЛНОЕ ОСНАЩЕНИЕ И ОБЕСПЕЧЕНИЕ РАСХОДНЫМИ МАТЕРИАЛАМИ

ПРОДУКЦИЯ:

- химические реактивы со склада и на заказ по каталогам;
- лабораторное оборудование;
- аналитические приборы, хроматография;
- биохимия;
- собственное производство органических растворителей различной степени очистки для использования в химическом производстве, в лабораторной практике, растворителей высокой степени очистки для хроматографии;
- химикаты и оборудование для микроэлектроники.

НАШИ ПОСТАВЩИКИ:



**Поставка реактивов ACROS ORGANICS (www.acros.com) за 3 недели плюс скидки!
Обратитесь на почту: 12@chimmed.ru, чтобы узнать какие условия для Вас!**

Компания «Химмед» успешно работает более 25 лет. Собственная сеть логистики компании позволяет без временных затрат осуществлять регулярные поставки грузов между складом в Германии и складами в Москве и Подмосковье.

Строительное подразделение компании «Химмед» предлагает комплексные решения по строительству и ремонту лабораторий 2-го, 3-го, 4-го классов опасности, начиная с подбора или изготовления проекта, согласования построенного сооружения и лаборатории, заканчивая комплектацией лаборатории оборудованием и мебелью по заданию заказчика.

В настоящее время построена и сдана в эксплуатацию Белгородская МВЛ, строятся Тверская и Краснодарская МВЛ (готовность 90%). В г. Ярославль строится лабораторный комплекс по контролю качества лекарственных средств ФГБУ «Информационно-методический центр по экспертизе, учёту и анализу обращения средств медицинского применения» (готовность 20%). Все проекты лабораторий получили положительное заключение ГЭЭ России.

Москва, 115230, Каширское шоссе, д. 9, корп. 3.
Тел.: +7 (495) 728 4192, факс: 742 8341, e-mail: mail@chimmed.ru

Санкт-Петербург, 195248, просп. Энергетиков, д. 19, оф. 314.
Тел./факс: +7 (812) 605 0061, e-mail: spb@chimmed.ru

Казань, 420081, ул. Седова, д. 22.
Тел./факс: +7 (843) 273 6761, 272 9786, e-mail: kazan@chimmed.ru

Новосибирск, 630090, просп. Академика Лаврентьева, 6/1.
Тел./факс: +7 (383) 335 6108, e-mail: sibir@chimmed.ru





Компания «Альбион» работает на рынке более 17 лет и за эти годы зарекомендовала себя как ответственный поставщик промышленной химии отечественного и импортного производства. Мы поставляем более 170 номенклатурных групп различного сырья в 16 отраслей промышленности, таких как нефтедобыча и золотодобыча, пищевая химия, металлургия, сырье для лаков и красок, в косметическую промышленность и другие отрасли. Нашими партнерами являются крупные промышленные предприятия, находящиеся как на территории Российской Федерации, так и за ее пределами. Мы сотрудничаем более чем с 4000 партнерами из 26 стран мира.

Деятельность компании также тесно связана с различными отраслями промышленности, но основной фундамент взаимодействия построен на знании различных сфер применения химического сырья. Именно поэтому в штате компании работает более 130 высококвалифицированных сотрудников, которые являются профессионалами своего дела. Мы стремимся развивать своих сотрудников, а также помогаем развиваться молодым специалистам. Мы принимаем участие в различных профессиональных выставках и конференциях, поддерживаем развитие и начинание молодых специалистов и ученых.

Ежегодно в штате нашей компании проходят ознакомительную, учебную, производственную и преддипломную практики более 60 студентов различных специальностей и курсов, мы обеспечиваем наших практикантов всеми необходимыми условиями для успешного прохождения практики и делимся самым ценным – опытом. Для талантливых студентов последних курсов мы предоставляем возможность последующего трудоустройства.



Мы приглашаем молодых, талантливых профессионалов и будущих специалистов для прохождения практик и трудоустройства в следующих областях:

- международная логистика;
- промышленное снабжение;
- маркетинг и реклама;
- экономика и финансы;
- программная инженерия;
- управление и организация сбытом;
- и в других областях.

«Альбион» – ваш первый шаг к успеху!

КАТАЛИЗ В ОРГАНИЧЕСКОМ СИНТЕЗЕ

И.П. Белецкая

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет
Российская Федерация, 119991, г. Москва, Ленинские Горы, д. 1, стр. 3
e-mail: beletskaja@org.chem.msu.ru*

В докладе будут рассмотрены современные каталитические методы, применяемые в органическом синтезе, основное внимание будет уделено иммобилизованным на полимерных носителях наночастицам палладия и меди, катализу с использованием кислот Льюиса и Бренстеда, асимметрическому варианту катализа.

The report will deal with the modern catalytic methods used in the organic synthesis, mainly the following aspects will be discussed: polymer-supported Pd and Cu nanoparticles, Lewis and Bronsted acids in the catalysis, asymmetric version of catalysis.

В области нанокатализа нами были исследованы основные реакции образования связи C(sp²)-C(sp²), C(sp²)-C(sp), катализируемые нанопалладиевыми катализаторами (PdNPs). Исследованы реакции Хека, Сузуки, карбонилирования, цианирования при катализе PdNPs, стабилизированными двумя типами полимеров, сополимером винилстирола с этиленоксидом (PS-PEO) и сополимером винилимидазола с винилкапролактама (PVI-PVC). Нам удалось показать, что PdNPs могут быть не менее, а иногда и более активными катализаторами, чем гомогенные комплексы палладия с дорогими и токсичными лигандами. Предложено объяснение данному явлению. С другой стороны, на примере реакции Сузуки с использованием палладиевой черни, имеющей наноструктуру, мы показали, что реальный механизм заключается в гетерогенном окислительном присоединении ArX к PdNPs, а далее образующийся “ArPdX” участвует в обычном гомогенном каталитическом цикле.

В области катализа, в том числе, асимметрического, с участием кислот Льюиса и их хиральных комплексов, проведен большой цикл работ по изучению реакции Фриделя-Крафтса между индолом и акцепторами Михаэля. Показано, что в этих реакциях прекрасные каталитические свойства проявляют соли магния и кальция. Очевидно, что замена солей переходных металлов и лантанидов на соли металлов главной группы представляет собой важное явление в данной области.

Осуществлена иммобилизация на полимер Меррифилда хирального бисоксазолинового (BOX) лиганда, на его примере была осуществлена оптимизация условий для получения максимального выхода и энантиоселективности в реакциях присоединения индола к акцепторам Михаэля, достигнуты высокие выходы и энантиоселективность, данные параметры сохраняются после рециклизации. Исследовано влияние заместителей в индоле и ароматическом кольце замещенного олефина и показано, что введение заместителей в каждый из реагентов сильно влияет как на выход, так и на энантиоселективность. Для изучения каталитического энантиоселективного присоединения терминальных алкинов к имидам синтезирован иммобилизованный на полиэтиленгликоль лиганд РуВОХ. Получен новый органокатализатор – производное пролинола, иммобилизованного на полистирол, который был изучен в реакции α-аминирования насыщенных альдегидов и в реакции Михаэля коричневого альдегида с дибензилмалонатом, при этом в обоих случаях получена отличная энантиоселективность процесса – до 99% ee. Продемонстрирована возможность использования гетерогенного катализатора в 3 циклах без заметного падения энантиоселективности присоединения.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ 14-23-00186.

УДК 282.256.341

СТОЙКИЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ ЗАГРЯЗНИТЕЛИ В ВОДНОЙ ЭКОСИСТЕМЕ оз. БАЙКАЛ

А.Г. Горшков

ФГБУН Лимнологический институт Сибирского отделения Российской академии наук
 Российская Федерация, 664033, Иркутск, ул. Улан-Баторская, 3.
 e-mail: gorchkov_ag@mail.ru

Дана оценка содержания стойких органических загрязнителей (СОЗ) - фталатов, полициклических ароматических углеводородов (ПАУ), полихлорированных бифенилов (ПХБ) и хлорорганических пестицидов (ДДТ и ДДЕ) - в водах озера Байкал на современном этапе. Установлена пространственная неоднородность распределения СОЗ и временная изменчивость их концентраций в верхних и глубинных горизонтах пелагиали озера, в поверхностной воде прибрежной зоны. В качестве опорных точек мониторинга СОЗ предложены станции реперного разреза в трех котловинах озера (верхний водный слой, 5-200 м); в качестве биомониторов СОЗ - байкальские виды рыб: Большая и Малая голомянки (*S. baicalensis*, Pallas, 1776, *S. dybowski*, Korotneff, 1905), омуль (*S. migratorius* Georgi, 1775). Снежный покров и хвоя сосны (*Pinus sylvestris*, L.) исследованы как индикаторы загрязнения атмосферы, феномен нефтен проявлений - как природный источник СОЗ.

The content of persistent organic pollutants (POPs) - phthalates, polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH), polychlorinated biphenyls (PCBs) and organochlorine pesticides (DDT and DDE) - was estimated in the waters of Lake Baikal at the modern period. The spatial heterogeneity of POP distribution and the temporal variability of their concentrations in the uppermost and deep waters of the pelagic zone and in the surface waters of the littoral zone of the lake were established. As reference points for monitoring POPs in the Baikal water ecosystem, stations of the reference section are proposed in the three basins of the lake (the upper water layer, 5-200 m); as biomonitors of POPs - Baikal fish species: Big and Small golomyanka (*S. baicalensis*, Pallas, 1776, *S. dybowski*, Korotneff, 1905), omul (*S. migratorius* Georgi, 1775). Snow cover and pine needles (*Pinus sylvestris*, L.) are studied as indicators of atmospheric pollution, the phenomenon of oil seeps is a natural source of POPs.

Впервые в пелагиали Байкала, в верхних (5 м) и глубинных горизонтах, проведен комплексный мониторинг четырех классов СОЗ: фталатов, ПАУ, ПХБ и ДДТ и его метаболитов ДДЕ и ДДД. Ряд СОЗ, выбранный для мониторинга, включал поллютанты приоритетные в водной экосистеме Байкала и был обнаружен в широком диапазоне концентраций от 10 мкг/л (фталаты) до 10 пг/л, (ДДТ). Отмечена высокая неоднородность распределения поллютатов в воде Байкала, значимая межгодовая и межсезонная изменчивость измеряемых концентраций. Дана оценка средних уровней содержания СОЗ в трех котловинах Байкала.

Суммарное содержание фталатов (Σ ФТ), мкг/л: Южный Байкал – 0.03-3.7, Средний Байкал – <0.03-2.4, Северный Байкал – <0.03-0.86. Содержание ди-(2-диэтилгексил)фталата (ДЭГФ) не превышает ПДК_{ПВ} (6 мкг/л, питьевая вода). Отмечено превышение ПДК_{РХ} (1 мкг/л, вода в водоемах рыбохозяйственного назначения) содержания ди-н-бутилфталата (ДБФ) в Южном Байкале в весенний период.

Суммарное содержание ПАУ (Σ ПАУ), нг/л: Южный Байкал – 25-36, Средний Байкал – 11-15, Северный Байкал – 8.5-16. Бенз[а]пирен не обнаружен выше уровня нижней границы определяемых концентраций (0.1 нг/дм³). Суммарное содержание ПАУ, контролируемых в питьевой воде стран ЕЭС, ниже на три порядка величины ПДК_{ЕЭС} (200 нг/дм³). Суммарная токсичность обнаруженных ПАУ оценена диапазоном от <0.01 до 0.02 ПДК_{ПВ} в эквивалентах бенз[а]пирена.

Суммарное содержание ПХБ (Σ ПХБ), нг/л: Южный Байкал – 2.8-7.2, Средний Байкал – 1.7-4.3, Северный Байкал – 2.3-3.9. Установленные диапазоны концентраций Σ ПХБ не превышают ПДК_{ХБ}, установленную для водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования (1000 нг/л), в водоемах, имеющих рыбохозяйственное значение, содержание ПХБ не допускаяется.

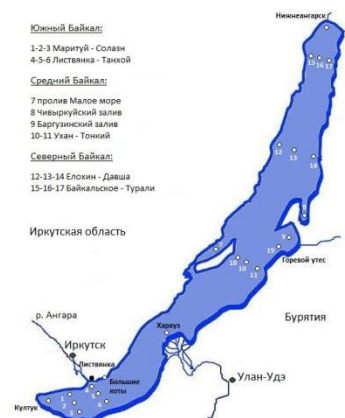


Рис. 1. Карта-схема отбора проб воды в пелагиали Байкала. Горизонт 5 м - 22 станции, глубинные горизонты до ≤ 1600 м - 3 станции.

Среднее суммарное содержание ДДТ (Σ ДДТ), нг/л: Южный Байкал – 0.24, Средний Байкал – 0.15, Северный Байкал – 0.13. Обнаруженные концентрации ДДТ ниже ПДК_{ХБ}, установленные для водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования – 100 мкг/л, на пять порядков величины.

Присутствие в водной экосистеме Байкала исследованного ряда СОЗ характеризуется рядом общих признаков, в частности:

- максимальный уровень содержания в южной котловине и максимальное загрязнение верхнего водного слоя (до 300 м) озера, отражающего современный уровень содержания СОЗ в водах озера;

- проведение контроля СОЗ, присутствующих на ультра-следовом уровне концентраций в водном объекте, отличающимся низким уровнем минерализации и взвешенного вещества.

Одновременно индивидуальные свойства СОЗ – растворимость в воде и гидрофобность, источники поступления и уровень содержания в воде, скорость биodeградации и сезонная изменчивость регистрируемых концентраций, дают возможность оценить экологическое состояние водной экосистемы Байкала с максимальной информативностью при рассмотрении отдельных классов поллютантов на конкретных примерах.

Полихлорированные бифенилы

В группе СОЗ, приоритетных в водной экосистеме Байкала, ПХБ выделяются максимальной устойчивостью, период их полураспада достигает десятки лет, поэтому эти поллютанты наиболее ярко отражают процесс распределения СОЗ по глубинным горизонтам. Как представлено на рис. 2 в пробах с горизонтов 800-1600 м содержание в ПХБ ниже до трех раз, чем в верхнем водном слое. К одному из феноменов Байкала относят процессы вертикального обмена водных масс, обозначенные как «возраст» воды. Возраст воды - время, которое требуется для перемещения воды из верхних в нижние горизонты водного тела. Для средней самой глубокой котловины озера это время оценено интервалом от 10 до 12 лет. На этом основании может быть сделано предположение, что при проведении настоящего исследования в глубинной «старой» воде были измерены ПХБ, которые были ранее зафиксированы на водной поверхности в конце прошлого века.

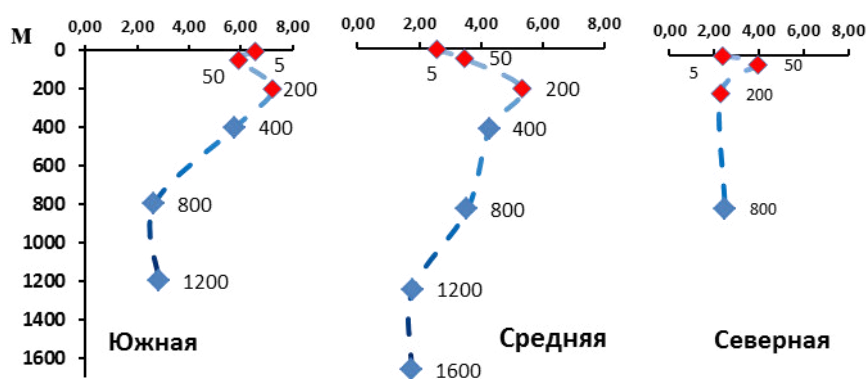


Рис. 2. Вертикальные профили ПХБ (сумма обнаруженных конгенов, нг/л) в озере Байкал. Отбор проб май-июнь 2015 г.

В последующие годы произошло увеличение концентрации ПХБ в верхнем водном слое озера – до трех раз по максимальным обнаруженным значениям и до 70 раз - по минимальным. Факт увеличения концентрации ПХБ в воде Байкала подтвержден результатами исследований двух независимых экспедиций: в 2014 г. НПО «Тайфун» и в 2015 г. ЛИН СО РАН.

Фталаты

Фталаты важнейшие продукты химической промышленности с широким спектром применения: в обычных бытовых изделиях, косметике, моющих средствах, пластмассах, красках и продуктах медицинского назначения. В полимерных материалах фталаты используются в качестве пластификаторов, которые химически не связаны с полимерной матрицей, поэтому непосредственно или косвенно - в процессе производства, эксплуатации и утилизации пластмасс,

поступают в окружающую среду. Поэтому рекреационные зоны Байкала - заливы озера и его прибрежная полоса, отличаются повышенным уровнем содержания фталатов в байкальской воде.

Результаты мониторинга фталатов в заливе Лиственничный (~ 100 м от берега), проведенного с марта по сентябрь, представлены на рис. 3. Установлено, что содержание ДБФ в прибрежной воде характеризуется двумя максимумами – в мае и августе, в то время как высокая концентрация ДЭГФ отмечена только в марте, в период ледяного покрова на озере. ДБФ и ДЭГФ, как пластификаторы широко используются в химической промышленности России и поэтому, должны иметь, очевидно, один техногенный источник в окружающей среде. Тем не менее, обнаружение максимальных концентраций ДБФ и ДЭГФ в разные временные интервалы дают основание для предположения о разных источниках этих поллютантов. Например, обнаружение ДБФ может быть результатом техногенного загрязнения вод залива - сброса в озеро талых снеговых вод и фталата, накопленного в снежном покрове побережья в течение зимнего сезона, поступления из атмосферы с атмосферными осадками в Прибайкалье в летний период года. В то время как поступление ДЭГФ в воды озера в марте-апреле может быть связано с биогенным источником – с периодом подледного цветения диатомовых водорослей.

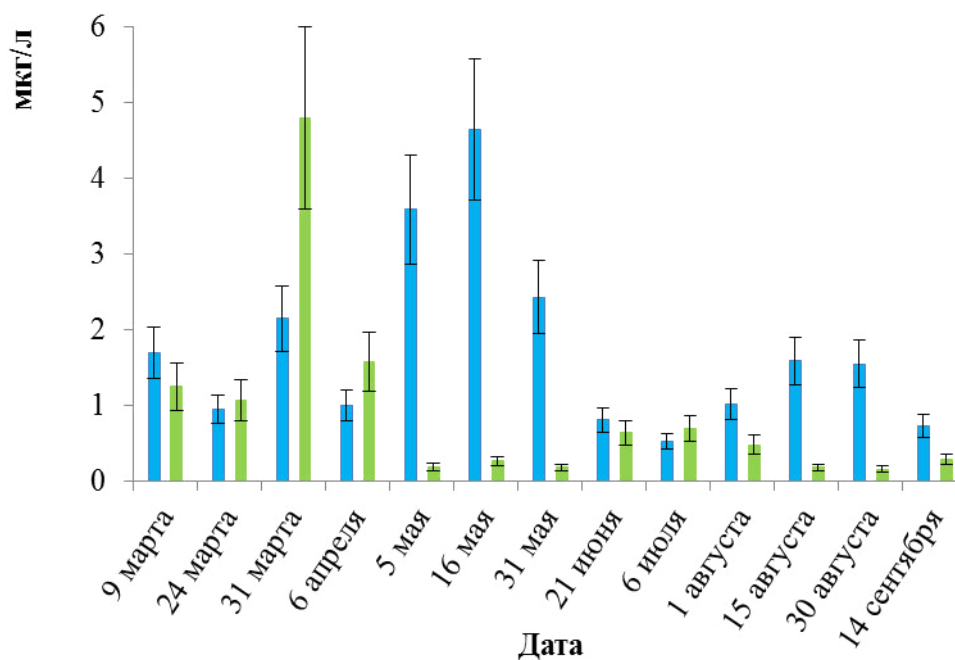


Рис. 3. Концентрации ДБФ - ■ и ДЭГФ - ■ в течение сезона 2016 г. на станции залив Лиственничный (горизонт 0 м).

Полициклические ароматические углеводороды

ПАУ в водной экосистеме Байкала отличаются наличием установленных природных источников – лесные пожары и естественные нефтепроявления. В результате загрязнения воздушных масс дымами лесных пожаров высокомолекулярные ПАУ, поступающие из атмосферы в воды озера, концентрируются в поверхностном водном слое на частицах взвешенного вещества и переходят преимущественно в донные отложения, низкомолекулярные ПАУ сохраняются в воде растворенной форме.

Осенью 2016 г. было отмечено резкое увеличение содержания Σ ПАУ в поверхностной воде южной котловины озера, до 120 нг/л, причем рост количества ПАУ был определен высокими концентрациями фенантрена, флуоратена и пирена (суммарное содержание трех аренов достигало 75 % от Σ ПАУ). В то время как содержание указанных аренов в байкальской воде весной 2015-2016 гг. не выходило за пределы диапазона от 1.5 до 8.1 нг/л. Увеличение ПАУ в воде Байкала осенью 2016 г связано, очевидно, с интенсивными лесными пожарами в Прибайкалье. Следует констатировать, что экстремальные количества аренов в поверхностной воде не привело увеличению токсичности фракции ПАУ, их содержание не превысило 0.02 ПДК_{ПВ} (в эквивалентах БаП).

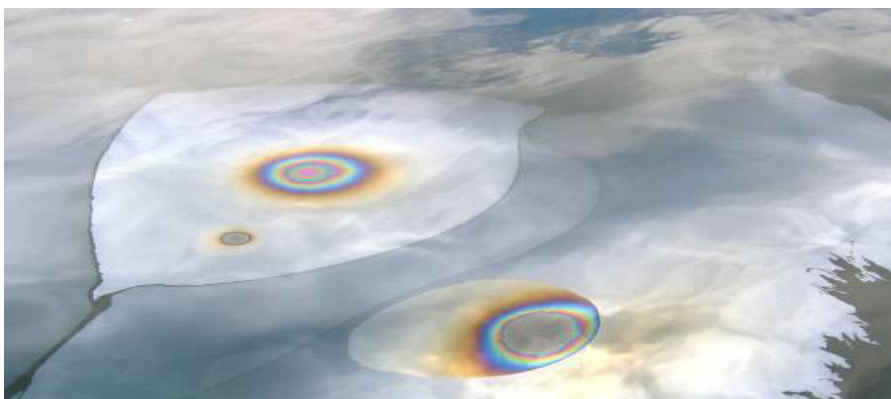


Рис.4. Нефтяные пятна на водной поверхности Байкала (до 1 м в диаметре) на площади ~ 1 км². Район – мыс Горевой Утес.

В 2005 г. на траверсе у м. Горевой Утес (Средний Байкал) было открыто новое нефтепроявление, которое по всем параметрам отличалось от известных ранее. Это был глубоководный выход, разгрузка нефти происходила на глубине 870–920 м. В момент своего обнаружения выход нефти проявлялся нефтяными пятнами с диаметром до 1 м² на водной поверхности с площадью около 1 км². При обследовании с помощью глубоководных обитаемых аппаратов «Мир» на дне Байкала были обнаружены постройки высотой до 10 м и диаметром до 10 м, сложенные из парафинового нефтяного битума. Мощность поток нефти была оценена диапазоном от 3.6 до 4 т/год.

На основании анализа свежей нефти, поступившей на водную поверхность, и из нефтяных пятен, нефти из лакун кернов донных отложений, материала битумных построек, образцов воды с различных водных горизонтов было сделано следующее заключение. При разгрузке нефти на глубоководных участках Байкал происходит ее фракционирование – отделение тяжелых фракций, образующих битумные постройки на дне озера, и обогащение нефти, поступающей в воды озера, *n*-алканами. Нормальные углеводороды, в свою очередь, как установлено в модельных экспериментах, легко биodeградируются сообществом байкальских микроорганизмов. Высокомолекулярные ПАУ нефти, поступающей в воды озера и обладающие максимальной токсичностью – дибенз[а,h]антрацен и бенз[а]пирен, аккумулируются в битумных постройках. ПАУ, имеющие три-пять конденсированных циклов в структуре, могут накапливаться в липидных телах диатомовых водорослей *Sydnera acus subsp. radians*, которые в свою очередь переходят в донные отложения в конце жизненного цикла. Этот феномен Байкала – фракционирование нефти при ее разгрузке на глубоководных участках, биodeградация *n*-алканов, аккумуляция ПАУ в битумных постройках и липидах диатомовых водорослей, отнесен к природному механизму сохранения чистоты его вод.

СОЗ в образцах воды, биоты, нефти определяли с применением хромато-масс-спектрометрии в режимах селективного детектирования выбранных ионов или мониторинга выбранных реакций. Методики определения СОЗ, апробированные при выполнении настоящего исследования, могут быть положены в основу современной системы контроля СОЗ в водной экосистеме Байкала.

Работа выполнена в Байкальском аналитическом центре коллективного пользования СО РАН в рамках базового бюджетного финансирования (проект: № 0345–2014–0007, № гос. рег. 01201353446).

Автор выражает искреннюю благодарность сотрудникам лаборатории хроматографии ЛИИ СО РАН: вед. инженеру О.В. Кустовой, инженеру Т.А. Шишлянниковой, аспирантам Т.А. Бабенко, О.Н. Изосимовой; сотрудникам ЛИИ СО РАН: с.н.с., к.г.н. В.А. Оболкину, с.н.с., к.б.н С.М. Шишлянникову, с.н.с., к.б.н. Ю.Р. Захаровой, м.н.с., к.б.н. И.С. Михайлову, сотруднику ИГУ: н.с., к.х.н. В.А. Хуторянскому за проведение хроматографического анализа и за помощь в отборе проб воды и биоты Байкала.

О ВОЗМОЖНОСТИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ИЗ СПЕКТРОВ ЯМР ^1H АРОМАТИЧНОСТИ НЕФТИ И ЕЁ ФРАКЦИЙ

Н.А. Комаров¹, Г.А. Калабин²

¹ООО «Ильский НПЗ»

²ФГАОУ ВО «Российский университет дружбы народов»

Спектроскопия ЯМР - общепризнанный лидер среди инструментальных методов установления структурных формул, пространственного и электронного строения синтезируемых или выделенных из природного сырья индивидуальных органических соединений. В случае нефти и нефтепродуктов, содержащих множество соединений, в основном углеводородов, более важна другая уникальная особенность метода - строгая линейная связь интегральных интенсивностей отдельных групп сигналов анализируемого объекта (аналита) в определенных областях химических сдвигов спектров ЯМР ^1H и ^{13}C с содержанием соответствующих молекулярных фрагментов, определяющих их свойства.

Все широко применяемые для нефтехимических объектов методы анализа — элементного (рентгенофлуоресцентная, абсорбционная и эмиссионная оптическая спектроскопия), фрагментного (ИК-спектроскопия) и компонентного (масс-спектрометрия, хроматография) не являются прямыми и первичными, т.к. требуют для количественных определений использования стандартных образцов. Спектроскопия ЯМР является экологически дружелюбным методом, не требующим, стандартных образцов, а также разрушения, модификации или фракционирования аналита.

Одна из важнейших характеристик нефти и нефтепродуктов - относительное содержание в них ароматических атомов углерода (C_{Ar}). Этот параметр, называемый ароматичностью, помимо технической и технологической значимости имеет экологическую важность ввиду повышенной токсичности ароматических углеводородов. С 2007 года ввоз в ЕС нефтепродуктов строго квотирован по содержанию ароматических соединений регламентом REACH [1].

Единственный метод прямого измерения содержания C_{Ar} в углеводородах - количественная спектроскопия ЯМР ^{13}C . Общепринятой методикой его определения в различных нефтепродуктах является протокол ASTM D 5292-99 в редакции 2009 г. (ASTM — «Standard Test Method for Aromatic Carbon Contents of Hydrocarbon Oils by High Resolution Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy»), который содержит строгие правила проведения измерений количественных спектров ЯМР ^1H и ^{13}C объекта анализа. Выполняя следуемые им измерения C_{Ar} в различных нефтях и нефтепродуктах, мы выявили ряд недостатков этой методики, существенно ограничивающие ее применение:

- 1) Необходимость высокочувствительного исследовательского спектрометра ЯМР ^{13}C , что неудобно в промышленных условиях;
- 2) Длительность измерительного цикла одного значения содержания C_{Ar} занимает несколько часов вследствие низкого природного содержания изотопа ^{13}C (1.1%);
- 3) Высокий предел обнаружения C_{Ar} (>0.5%) и критерия допустимой погрешности ($\pm 4\%$ для одного измерения из двадцати);
- 4) Необходимость регистрации дополнительно спектра ЯМР ^1H раствора аналита с концентрацией меньшей на порядок, для выявления присутствия сигналов олефиновых фрагментов, которые в спектре ЯМР ^{13}C совпадают с ароматическими;
- 5) Оценка погрешности определения C_{Ar} основана на отношении сигнал/шум сигнала растворителя CDCl_3 , а не интересующего сигнала ЯМР ^{13}C .

Перечисленные выше замечания мотивировали нас как на оптимизацию методики ASTM для упрощения ее использования, так и создание новой методики расчета C_{Ar} из спектра ЯМР ^1H , что наиболее важно.

Ранее для определения C_{Ar} углеводородов путем измерения содержания H_{Ar} из спектра ЯМР ^1H было предложено [2] уравнение (1):

$$C_{Ar} = 100 - (100 - H_{Ar})(H/C)/z, \quad (1)$$

где H и C — содержание этих элементов в образце (из элементного анализа), а z - среднее атомное отношение H/C во фрагментах C_nH_n , отличных от ароматических.

Хотя эта методика используется до настоящего времени, ее главный недостаток — произвольность выбора значения z .

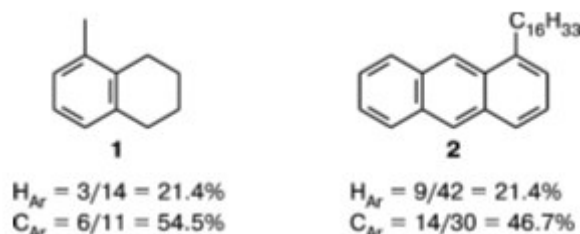
На основе анализа более трёхсот образцов угольных дистиллятов и некоторых нефтепродуктов методом количественного ЯМР 1H в строго подобранных условиях для расчета C_{Ar} предложено [2] нелинейное полуэмпирическое уравнение (2), которое успешно предсказывает C_{Ar} для дистиллятов, >50% объема которых имеют температуры кипения <320 °С:

$$C_{Ar} = \{0.282 [(H_{Ar})-1 - 0.01] + 0.01\}-1 \quad (2)$$

Стандартное отклонение рассчитанных значений C_{Ar} от истинных составляет 1.8%. Уравнение неприменимо для тяжелого нефтяного сырья и высококипящих фракций. Другими авторами [3] предложена квадратичная зависимость иного вида:

$$C_{Ar} = -0.23878276 + 4.581846H_{Ar} - 0.1(H_{Ar})^2 \quad (3)$$

Очевидным недостатком всех рассмотренных подходов является то, что из спектров ЯМР 1H используются данные только по относительному содержанию в анализе ароматических атомов водорода без учета характера распределения атомов водорода по алифатическим фрагментам - не менее информативным структурным дескрипторам. Отсюда следуют неминуемые погрешности прогноза C_{Ar} , которые будут возрастать с ростом сложности молекул. Например, для существенно разных соединений 1 и 2 доли H_{Ar} равны, т.е. рассчитанные по уравнениям (2) или (3) значения C_{Ar} будут одинаковыми, хотя реальные значения различаются на 7.8%.



В спектрах ЯМР 1H нефти, ее любых фракций и вторичных продуктов помимо H_{Ar} легко могут быть измерены интегральные интенсивности сигналов протонов всех других фрагментов: H_{ol} (олефиновых) в диапазоне $\delta = 4.5-6.0$ м.д.; H_{α} (атомы водорода фрагментов C_nH_n , непосредственно связанных с ароматическим кольцом) при $\delta = 2.0-4.0$ м.д.; H_{β} (атомы водорода β -метильных, β - и далее метиленовых и метиновых фрагментов относительно ароматического кольца, а также всех метиленовых и метиновых фрагментов насыщенных соединений) при $\delta = 1.0-2.0$ м.д.; H_{γ} (атомы водорода метильных групп насыщенных соединений или находящихся в γ -положении и далее от ароматического кольца) при $\delta \leq 1.0$ м.д. [4]. Разделение спектра на указанные диапазоны следует осуществлять не по приведенным точно фиксированным величинам химических сдвигов, а по минимумам спектральной плотности, близким к указанным значениям. Это позволяет учесть их возможные небольшие вариации из-за условий регистрации спектров, концентрации в растворителе, ароматичности анализата. Если интенсивность сигнала H_{Ar} характеризует только незамещенные ароматические фрагменты, то интенсивность сигнала протонов фрагментов в α -положении к бензольному кольцу отражает степень замещения C_{Ar} углеродными атомами, имеющими sp^3 -гибридизацию. Определенную информацию дают также интегральные интенсивности сигналов H_{β} и H_{γ} . Нами ранее были определены из количественных спектров ЯМР 1H и ^{13}C величины C_{Ar} для 17 образцов бензинов, дизельных и печных топлив,

мазатов и гудронов [5]. Взаимосвязь C_{Ar} из спектров ЯМР ^{13}C с дескрипторами N_{Ar} , N_{α} , N_{β} и N_{γ} из спектров ЯМР 1H наиболее статистически надежна при использовании аргументов N_{Ar} , N_{α} и N_{β} :

$$C_{Ar} = -11.5(\pm 2.4) + 3.766(\pm 0.338)N_{Ar} + 0.407(\pm 0.169)N_{\alpha} + 0.188(\pm 0.042)N_{\beta} \quad (4)$$

$$R^2 = 0.985, S = 0.0102, n = 17$$

Расширение списка аналитов до 70 путем включения в него данных для около 50 нефтей несколько изменило коэффициенты уравнения (4):

$$C_{Ar} = -10.5(\pm 1.6) + 3.455(\pm 0.202)N_{Ar} + 0.503(\pm 0.092)N_{\gamma} + 0.178(0.025)N_{\beta} \quad (5)$$

$$R^2 = 0.969, S = 0.009, n = 70$$

Сравнение показателей уравнений (4) и (5) позволяет отметить, что, хотя значение R^2 для последнего несколько ниже, коэффициенты уравнения (5) изменились в пределах допустимых погрешностей и все без исключения являются статистически значимыми. Несколько неожиданным оказался знак “+” у дескриптора N_{β} , который должен характеризовать фрагменты не увеличивающие, а уменьшающие ароматичность.

Полученные результаты инициировали рассмотрение вопроса о возможности адаптации предлагаемого метода оценки C_{Ar} к наиболее простым серийным спектрометрам ЯМР 1H с постоянными магнитами и рабочими частотами 40-80 МГц, т.е. индустриальным спектрометрам ЯМР 1H , разнообразие которых в последние годы возрастает («PicoSpin-45», «PicoSpin-80», «Magritek», «NMReady», «Pulsar»). С этой целью на предоставленном нам на апробацию спектрометре «Pulsar» с рабочей частотой 60 МГц зарегистрированы спектры ЯМР 1H для новой серии из 20 существенно различных образцов, включающих нефть, бензин, керосин, дизельное топливо, газойль, мазут. Значения интегральных интенсивностей сигналов N_{Ar} , N_{α} , N_{β} и N_{γ} , измеренные по точкам минимумов интегральных плотностей, в пределах 2.0% совпали с таковыми, измеренными на частоте 600 МГц. Хотя для 60 МГц перекрытие сигналов фрагментов N_{α} , N_{β} и N_{γ} более значительное, минимумы спектральной плотности не смещаются.

Между значениями C_{Ar} , измеренным непосредственно на спектрометре ЯМР со сверхпроводящим магнитом на частоте 150 МГц и фрагментным составом из спектра ЯМР 1H на частоте 60 МГц наиболее статистически значимой оказалась следующая полилинейная связь:

$$C_{Ar} = 8.3(\pm 4.9) + 2.15(\pm 0.69)N_{Ar} + 0.62(\pm 0.20)N_{\alpha} - 0.18(\pm 0.09)N_{\gamma} \quad (6)$$

$$R^2 = 0.990, S = 0.005, n = 20$$

Его статистические показатели оказались лучше предыдущих. Включение в это уравнение значений всех полученных нами ранее опубликованных данных из [4-6] для дескрипторов C_{Ar} , N_{Ar} , N_{α} , N_{β} и N_{γ} , измеренных на частотах 125 или 150 МГц для ^{13}C , 500 и 600 МГц для 1H приводит к некоторому ухудшению качества полилинейной взаимосвязи:

$$C_{Ar} = 7.0(\pm 0.9) + 3.06(\pm 0.17)N_{Ar} + 0.42(\pm 0.09)N_{\alpha} - 0.17(\pm 0.02)N_{\gamma} \quad (7)$$

$$R^2 = 0.974, S = 0.008, n = 102$$

Это очевидно, т.к. не только частоты ЯМР, но и конкретные условия приготовления аналитов и регистрации спектров, часть которых получена около 30 лет назад, были существенно разными. Полученное соотношение для столь представительной серии образцов рекомендовано нами для быстрой полуэмпирической оценки C_{Ar} на любом спектрометре 1H , имеющем разрешающую способность не ниже 0,5 Гц.

Из количественных спектров ЯМР 1H в режиме измерения абсолютных интенсивностей или с использованием стандартов можно также определять с высокой точностью общее содержание атомов водорода в анализе и его распределение в различных фрагментах, содержание атомов углерода (при независимом определении содержания серы) без регистрации спектра ЯМР ^{13}C . Анализ функции распределения интенсивности сигнала N_{Ar} в диапазоне $\delta = 6.3-9.0$ м.д. позволяет

оценить относительное содержание в анализе моно-, би- и полициклических ароматических фрагментов основываясь на значительном влиянии магнитной анизотропии бензольных колец на экранирование соответствующих ароматических протонов.

Заключение.

Предложена полуэмпирическая методика определения содержания ароматических атомов углерода в нефти и нефтепродуктах на основе их спектров ЯМР ^1H , которая превосходит по своим статистическим показателям аналогичные методики, известные ранее. Проведение более детальной оценки границ ее использования для различных нефтей и нефтепродуктов позволит выяснить целесообразность введения в предлагаемые расчетные соотношения дополнительных аргументов, распределение H_{Ar} по моно-, би- и полициклическим системам, которые могут быть получены из количественных спектров ЯМР ^1H .

Установлено, что использование настольного спектрометра Pulsar (Oxford Instruments Ltd) для регистрации спектров ЯМР ^1H на рабочей частоте 60 МГц позволяет определять содержание ароматических атомов углерода в нефти и ее фракциях первичной переработки с погрешностью не более 2% в промышленных условиях за несколько минут. Более того, путём регистрации спектров ЯМР ^1H на этом спектрометре возможно измерение или расчет многих других важных характеристик нефти и нефтепродуктов, контролируемых ныне по более сложным, менее точным или менее экологически дружелюбным методикам. В частности, легко могут быть адаптированы разработанные нами на частотах 400 и 600 МГц методики определения фракционного состава нефти и общего содержания в ней атомов водорода [7].

Литература

1. Regulation (EC) no 1907/2006 of the European Parliament and of the Council, Official J. Eur. Union, 2006, 12, L 396.
2. D.J. Cookson, P. Liold, Fuel, 1986, 65, 1247-1253.
3. [http://www.process\\$nmr.com/carbon%20aromaticity.htm](http://www.process$nmr.com/carbon%20aromaticity.htm).
4. Г.А. Калабин, Л.В. Каницкая, Д.Ф. Кушнарв. Количественная спектроскопия ЯМР природного органического сырья и продуктов его переработки, Химия, Москва, 2000, 408с.
5. Г.А. Калабин, Б.Р. Садыков, Д.Ф. Кушнарв. Новое полуэмпирическое соотношение для определения «ароматичности» нефти и нефтепродуктов на основе спектров ЯМР ^1H . // [Известия Академии наук. Серия химическая](#). 2014. № 8. С. 1774.
6. Д.Ф. Кушнарв, Т.В. Афолина, Г.А. Калабин, Р.Н. Преснова, Н.И. Богданова // Нефтехимия, 1989, 29, 435-442 [Petroleum Chem. (Engl. Transl.), 1989, 29, No. 4].
4. J.K. Brown, W.R. Ladner, Fuel, 1960, 39, 87.
7. Б.Р. Садыков, В.П. Стариков, Р.Х. Садыков, Г.А. Калабин // Нефтехимия, 2012, 52, 1-6 [Petroleum Chem. (Engl. Transl.), 2012, 52, No. 1].

СБОРКА АЗОТСОДЕРЖАЩИХ ГЕТЕРОЦИКЛОВ, ИНИЦИИРУЕМАЯ АЗА-РЕАКЦИЕЙ МИХАЭЛЯ

А.Ю. Рулёв

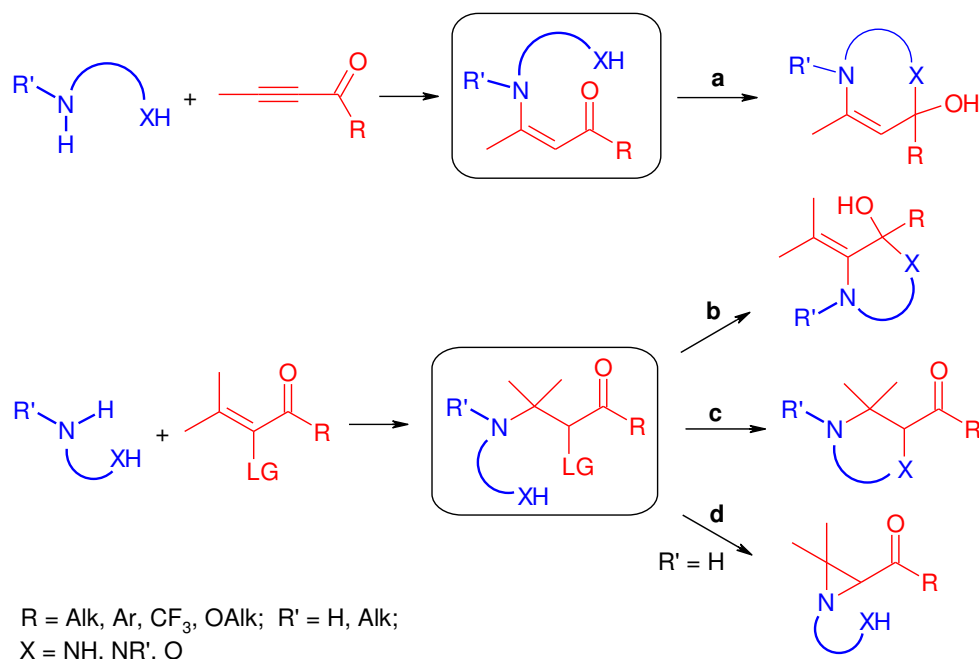
Иркутский институт химии им. А. Е. Фаворского Сибирского отделения РАН
Российская Федерация, 664033 Иркутск, ул. Фаворского, д.1.

Аза-реакция Михаэля – один из наиболее популярных методов создания связи углерод – азот и кратчайший путь к β -аминокарбонильным соединениям, в том числе β -аминокислотам и их производным. Нередко сопряжённое присоединение азот-центрированных нуклеофилов к активированной кратной связи начинает серию каскадных превращений, завершающихся образованием гетероциклов. В докладе обобщены важнейшие достижения в иницируемом аза-реакцией Михаэля синтезе азотсодержащих гетероциклов на основе непредельных кетонов и еноатов.

Aza-Michael reaction is one of the most widely used reactions for creation of the carbon – nitrogen bond and the shortest way to β -amino carbonyl compounds including the β -amino acids and their derivatives. Sometimes, the conjugate addition of nitrogen nucleophiles to activated double or triple bond often initiates the transformations cascade leading to heterocyclic compounds. The lecture focuses on the recent major achievements in the synthesis of nitrogen-bearing heterocycles initiated by aza-Michael addition of bidentate N-nucleophiles to unsaturated ketones and esters.

В последние десятилетия особое внимание уделяется одnoreакторной каскадной сборке гетероциклического каркаса, позволяющей минимизировать число синтетических операций, сократить время синтеза, уменьшить количество растворителей и отходов. Один из наиболее популярных методов получения аза-гетероциклов основан на взаимодействии бидентатных электрофилов с гетероатомными бинуклеофилами, например, диаминами или аминспиртами. Будучи атом-экономным, такой подход предполагает использование, как правило, недорогих и легкодоступных исходных реагентов и по праву считается фундаментальным методом создания связи углерод – гетероатом. В этом случае весь каскад сборки остова гетероцикла начинается с аза-реакции Михаэля – сопряжённого присоединения азотцентрированных нуклеофилов к активированным алкенам и алкинам. Последующая внутримолекулярная циклизация завершает сборку гетероциклического ядра. Замыкание кольца может произойти в результате как внутримолекулярного нуклеофильного присоединения к электрофильному центру аддукта (Схема 1, пути **a**, **b**), так и нуклеофильного замещения уходящей группы LG (Схема 1, пути **c**, **d**). Формирование гетероцикла может протекать и через промежуточное образование капто-дательной системы (Схема 1, путь **b**).

Схема 1.



Ненасыщенные кетоны или эфиры, а также их производные являются прекрасными исходными для сборки аза-гетероциклов. Различная природа электрофильных *sp*- и *sp*²-центров ионов и полифункциональность галогенсодержащих енонов и еноатов делает их особенно ценными в селективном гетероциклическом синтезе [1-3].

В докладе будут обсуждены подходы к пяти-, шести- и семичленным гетероциклам на основе реакции галогенсодержащих енонов и еноатов с N,N- и N,O-содержащими нуклеофилами. Изучены механизмы реакций.

Литература

1. Аза-реакция Михаэля: достижения и перспективы / А.Ю. Рulёв // Успехи химии. – 2011. – Т. 80. – №3. – С. 211–232.
2. Unsaturated polyfluoroalkyl ketones in the synthesis of nitrogen-bearing heterocycles / A.Yu. Rulev, A. R. Romanov // RSC Advances. – 2016. – V. 6. – P. 1984–1998.
3. Сборка азотсодержащих гетероциклов, инициируемая аза-реакцией Михаэля / А.Ю. Рulёв // Изв. АН. Сер. Хим. – 2016. – №7. – С. 1687–1699.

НИЗШИЕ ИОДИДЫ МОЛИБДЕНА И ВОЛЬФРАМА: НЕЗАСЛУЖЕННО «ЗАБЫТЫЙ» КЛАСС СОЕДИНЕНИЙ

М.Н. Соколов, М.А. Михайлов, А.Д. Миронова

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

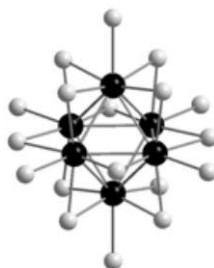
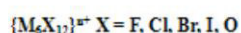
Российская Федерация, 630090, Новосибирск, Проспект Академика Лаврентьева, 3.

Октаэдрические иодидные кластеры молибдена и вольфрама $\{Mo_6I_8\}$ и $\{W_6I_8\}$ обладают рекордными люминесцентными характеристиками, что может найти различное практическое применение (каталитическое фотоокисление различных органических субстратов, бактерицидное действие, уничтожение раковых клеток).

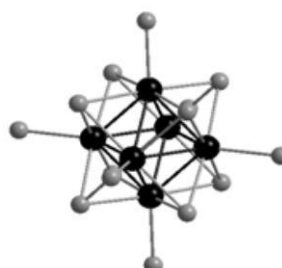
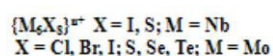
Octahedral iodide clusters of molybdenum and tungsten $\{Mo_6I_8\}$ and $\{W_6I_8\}$ possess record luminescent characteristics. This opens wide prospects for possible practical use (for catalytic photo-oxidation of organic substrates, as antibacterial agents, as anticancer agents in photodynamic therapy).

Химия кластерных соединений находится на пересечении ряда наук: неорганической, органической, элементоорганической, коллоидной химии, физики ультрадисперсных систем, химии поверхности, материаловедения. Кластерные соединения металлов (M = Mo, W, Re, Ta, Nb) характеризуются наличием полиэдров (октаэдры, призмы, пирамиды, тетраэдры), образованных атомами металла, которые экранированы от внешних воздействий атомами неметаллов, выступающих в качестве или входящих в состав лигандов, что обуславливает стабильность этих наноразмерных молекул и специфические магнитные, электронные, оптические, каталитические, фотокаталитические свойства вследствие сильной делокализации валентных электронов в кластерном ядре [1].

Октаэдрические кластеры Nb, Ta, Mo, W



основной тип для Nb, Ta
редко - W



основной тип для Mo, W
редко - Nb

Рис. 1. Типы октаэдрических кластеров. Атомы металла (M) показаны черным цветом, мостиковые атомы (X) галогена или халькогена и терминальные лиганды – серым.

Наибольший интерес на данный момент времени представляют октаэдрические иодидные кластерные комплексы молибдена и вольфрама из-за их способности ярко люминесцировать красным (Mo) или оранжевым (W) светом при облучении в ультрафиолетовой области. Всплеск интереса к таким соединениям обозначился после нашей публикации 2011 года (55 цитирований), в которой впервые было сообщено об обнаружении интенсивной и долгоживущей люминесценции комплекса $(Bu_4N)_2[\{Mo_6I_8\}(OOC_3F_7)_6]$ с очень высоким квантовым выходом – 60 % [2]. Особенность долгоживущей интенсивной люминесценции комплексов $\{Mo_6I_8\}$ такова, что она может быть поглощена триплетным дикислородом с превращением последнего в синглетный, который обладает повышенной окислительной способностью, что может найти различное практическое применение. Используя кластерный комплекс $[Mo_6I_{14}]^{2-}$ в качестве

исходного, нами было получено несколько типов новых люминесцентных комплексов: карбоксилатные комплексы с общей формулой $[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{OOCR})_6]^{2-}$ ($\text{R} = \text{C}_5\text{H}_3\text{O}$ (α -фурил), C_{10}H_7 (α -нафтил), C_6H_5 , C_6F_5), нитрофенолатные комплексы $[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{OR})_6]^{2-}$, ($\text{R} = -\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$, $-\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2$), тиофенолятный комплекс $[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{SR})_6]^{2-}$ ($\text{R} = \text{C}_6\text{F}_4\text{H}$) и ацетиленидный комплекс $[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{CCR})_6]^{2-}$ ($\text{R} = \text{CO}_2\text{CH}_3$) [3-6]. Ацетиленидный комплекс $(\text{Ph}_4\text{P})_2[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{C}_2\text{CO}_2\text{CH}_3)_6]$, содержащий шесть лигандов депротонированного метилпропиолата, представляет собой первый пример гомолептического металлорганического комплекса для всего семейства октаэдрических кластеров $\{\text{M}_6\text{Q}_8\}$. Получен ряд фосфоресцентных кластерных комплексов вольфрама $[\text{W}_6\text{I}_8(\text{RCOO})_6]^{2-}$ ($\text{R} = \text{CH}_3$, C_6H_5 , $\alpha\text{-C}_{10}\text{H}_7$, C_2F_5 , C_3F_7 , C_6F_5), а также смешанные цианидно-карбоксилатные комплексы $[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{CH}_3\text{COO})_x(\text{CN})_{6-x}]^{2-}$ ($x = 0-6$). Изучены фотофизические свойства новых соединений – все комплексы испускают долгоживущую красную (молибден) и оранжевую (вольфрам) фосфоресценцию. Квантовые выходы и времена жизни фосфоресценции зависят от внешних лигандов в следующем порядке: карбоксилат > фенолят > тиофенолят > ацетиленид. Среди карбоксилатов введение фторированных или ароматических групп улучшает фотофизические характеристики, при этом комплексы с фторкарбоксилатами демонстрируют рекордные квантовые выходы (0.48–0.73). Установлены линейные корреляции между константой диссоциации карбоновой кислоты и такими параметрами как потенциал волны окисления кластера и длина волны эмиссии. Это открывает возможности получения карбоксилатных кластерных комплексов с регулируемыми окислительно-восстановительными свойствами (в зависимости от константы диссоциации карбоновой кислоты) и связанными с ними спектроскопическими и фотофизическими свойствами [6]. В настоящее время разрабатываются способы генерации и использования синглетного кислорода на основе этих комплексов с целью применения в медицине и органическом синтезе. Достигнута иммобилизация $[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{CH}_3\text{COO})_6]^{2-}$ в матрице полистирола. Полученные материалы оказались эффективными фотосенсибилизаторами-катализаторами в реакциях окисления органических соединений синглетным кислородом. Показана возможность полного фотодинамического уничтожения колоний золотистого стафилококка в присутствии кластера, иммобилизованного в полистирольную матрицу [7]. Найдены условия стабилизации $[\text{Mo}_6\text{I}_{14}]^{2-}$ в качестве преобладающей формы в водных растворах триблок-сополимеров. Анализ динамического светорассеяния и фотофизических измерений в этих растворах показывает, что размер супрамолекулярных агрегатов (10^1 – 10^2 нм, их кинетическая устойчивость и фотофизические свойства $[\text{Mo}_6\text{I}_{14}]^{2-}$, расположенных внутри супрамолекулярных ансамблей, определяются типом триблок-сополимеров. Полученные системы могут быть использованы как люминесцентные пробы на присутствие различных веществ в растворе. Значительное увеличение интенсивности стационарного состояния и времени жизни возбужденных состояний является результатом ионного спаривания внешней сферы $[\text{Mo}_6\text{I}_{14}]^{2-}$ с положительно заряженными фрагментами фторхинолоновых антибиотиков, примером которых служит дифлоксацин, причем наблюдается линейный отклик интенсивности люминесценции в зависимости от концентрации антибиотика [8,9].

Литература

1. Prokopuk N., Shriver D.F. The octahedral M_6Y_8 and M_6Y_{12} clusters of group 4 and 5 transition metals // *Advances in Inorganic Chemistry*. – 1998. – № 46. – P. 1–49.
2. Sokolov M.N., Mikhailov M.A., Peresyphina E.V. et al. Highly luminescent complexes $[\text{Mo}_6\text{X}_8(\text{n-C}_3\text{F}_7\text{COO})_6]^{2-}$ ($\text{X} = \text{Br}, \text{I}$) // *Dalton Trans.* - 2011. - V 40. - P. 6375-6377.
3. Соколов М.Н., Михайлов М.А., Вировец А.В. и др. Синтез, строение и люминесцентные свойства октаэдрического кластерного комплекса молибдена $[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H})_6]^{2-}$ // *Известия Академии наук. Серия химическая*. - 2013. - № 8. – С. 1764-1767.
4. Sokolov M.N., Mikhailov M.A., Brylev K.A. et al. Alkynyl Complexes of High-Valence Clusters. Synthesis and Luminescence Properties of $[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{C}\equiv\text{CC}(\text{O})\text{OMe})_6]^{2-}$, the First Complex with Exclusively Organometallic Outer Ligands in the Family of Octahedral $\{\text{M}_6\text{X}_8\}$ Clusters // *Inorg. Chem.* – 2013. – V.52. – P.12477–12481.
5. Mikhailov M.A., Brylev K.A., Virovets A.V. et al. Complexes of $\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}$ with nitrophenolates: synthesis and luminescence // *New J. Chem.* – 2016. – V. 40. - P.1162-1168.
6. Mikhailov M.A., Brylev K.A., Abramov P.A. et al. Synthetic Tuning of Redox, Spectroscopic, and Photophysical Properties of $\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}^{4+}$ Core Cluster Complexes by Terminal Carboxylate Ligands // *Inorg. Chem.* - 2016. - V. 55. - P. 8437–8445.

7. Beltran A., Mikhailov M.A., Sokolov M.N. *et al.* A photobleaching resistant polymer supported hexanuclear molybdenum iodide cluster for photocatalytic oxygenations and photodynamic inactivation of *Staphylococcus aureus* // J. Mater. Chem. B. – 2016. V. 4. – P.5975-5979.

8. Elistratova J., Burilov V., Mustafina A. *et al.* Triblock copolymer-based luminescent organic-inorganic hybrids triggered by heating and fluoroquinolone antibiotics // Polymer. – 2015. – V. 72. – P. 98-103.

9. Elistratova J., Mikhailov M.A., Burilov V. *et al.* Supramolecular assemblies of triblock copolymers with hexanuclear molybdenum clusters for sensing antibiotics in aqueous solutions via energy transfer // RSC Advances. – 2014. – V. 4. – P. 27922-27930.

ПОРИСТЫЕ КООРДИНАЦИОННЫЕ ПОЛИМЕРЫ: ОТ СИНТЕЗА И СТРУКТУРЫ К ФУНКЦИОНАЛЬНЫМ СВОЙСТВАМ

В.П. Федин

*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН
Российская Федерация, 630090, Новосибирск, проспект академика Лаврентьева, 3.*

В докладе рассмотрены методы синтеза, строение и функциональные свойства (селективная сорбция газов, разделение органических субстратов, в том числе хиральных, люминесценция, катализ и др.) пористых металл-органических координационных полимеров.

Пористые металл-органические координационные полимеры (МОКП) являются новым классом соединений и демонстрируют уникальные свойства. Отметим, прежде всего, рекордные значения площади поверхности, возможность направленного синтеза рядов изоретикулярных соединений, хорошо развитые методы постсинтетической модификации. Пористые МОКП имеют перспективы для широкого практического применения, прежде всего для селективной сорбции газов, разработки сенсорных материалов, высокоэффективного разделения сложных смесей и катализа. В докладе будут представлены результаты, полученные в ИНХ СО РАН по синтезу, изучению строения и функциональных свойств нанопористых МОКП, построенных, в основном, на основе карбоксилатов переходных и непереходных металлов.

Будет рассмотрена химия гость-хозяин для пористых МОКП. Будут приведены примеры синтеза и результаты изучения строения новых пористых карбоксилатов металлов. Будут рассмотрены методы активации пористых каркасов, результаты изучения сорбции различных газов и других гостевых молекул, сенсорные свойства. Интересным примером является уникальное бипористое металл-органическое каркасное соединение, содержащее каналы двух типов. Помимо различных размеров, каналы принципиально отличаются внутренним функциональным окружением. Разница в размере и химической природе двух типов каналов позволяет предложить новые методы селективного разделения сложных смесей. Пористые соединения, содержащие в мостиковых органических лигандах некоординированные атомы азота или серы, демонстрируют высокую сорбционную емкость и селективность по отношению к углекислому газу. Полученные нами карбоксилаты лития и цинка сохраняют свою структуру при замене гостевых молекул, при этом происходит сильное изменение люминесцентных свойств.

Разработаны новые подходы к синтезу пористых гомохиральных МОКП, установлено их строение. Впервые получены серии изоретикулярных пористых гомохиральных МОКП (см. рисунок для камфоратов цинка). Такие материалы демонстрируют селективную сорбцию хиральных гостей и впервые были использованы для энантиоселективного разделения методом колоночной хроматографии. Методами рентгеноструктурного анализа и квантовохимических расчетов впервые изучено взаимодействие хиральный гость – хиральный МОКП и получена уникальная информация для понимания природы энантиоселективного распознавания.

УДК 614.272; 614.275; 615.01; 615.31; 615.038

БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫЕ ВЕЩЕСТВА – ОТ МОЛЕКУЛЫ ДО ПРЕПАРАТАЕ.С. Чудинова*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физиологически активных веществ Российской академии наук**Российская Федерация, 142432, Московская область, г. Черноголовка, Северный проезд, д. 1.**e-mail: chudinova.ekaterina@gmail.com*

Допуск на рынок химической продукции – лекарственных средств, ветеринарных препаратов, косметических средств, биологически активных добавок – всего, что касается здоровья человека и животных, подлежит строгому регулированию. При этом разработчик препарата при желании выпустить продукцию и получить разрешение на ее размещение на рынке должен выполнить ряд предписаний регулирующих органов по предоставлению данных о физических, химических свойствах веществ, а также данных по их безопасности для человека, животных и окружающей среды. Получить такие данные можно посредством проведения доклинических и клинических исследований, что является, как правило, длительным и дорогостоящим процессом. Соблюдение единых правил и подходов к проведению исследований с учетом международного опыта способно значительно сократить время и затраты разработчика, а также способствовать выходу российских препаратов на зарубежный рынок.

Authorization for the sale of a chemical substance as a drug, or a cosmetic, or a biologically active supplement, everything, which is concerning the human and animal health, is a subject of a strict regulation. In this case, the drug developer must comply the regulations of regulatory bodies concerning the data provision about chemical and physical properties of a substance as well as data about a substance safety for human animals and environment. These data can be obtained by currying out the preclinical and clinical testing, which is a quite long and expensive procedure. Compliance of uniform rules and methods of such an investigations together with usage of accumulated international experience can significantly decrease time and development costs and promote the entry of Russian drugs into the foreign market.

Внедрение в практику биологически активного вещества, обладающего заданными свойствами – процесс не быстрый и дорогостоящий. После научно-исследовательской лаборатории, где была установлена активность соединения, начинается долгая дорога, состоящая из большого количества этапов, на каждом из которых разработчик будет сталкиваться с определёнными правилами и требованиями, в соответствии с которыми его продукция должна быть протестирована и изготовлена.

Разработчику очень важно понимать, каким он видит свой продукт в перспективе – к биологически активным добавкам предъявляют одни требования, а если это потенциальный лекарственный препарат, то в силу вступает совсем другая нормативно-правовая база. Для выпуска биологически активных добавок на рынок регистрация не является обязательной. Что касается лекарств, то все действия, предпринимаемые в отношении разработки, тестирования, экспертиз, регистрации, реализации и уничтожения лекарственных средств регулируются Федеральным законом № 61 от 12.04.2010 [1].

Согласно этому закону лекарственными средствами являются фармакологические вещества или их комбинации, вступающие в контакт с организмом человека или животного, проникающие в органы, ткани организма, применяемые для профилактики, диагностики, лечения заболевания, реабилитации, для сохранения, предотвращения или прерывания беременности. К лекарственным средствам относятся фармацевтические субстанции (одно или несколько действующих веществ) и лекарственные препараты (готовая лекарственная форма сложного состава). Регистрация лекарственных средств в Министерстве здравоохранения РФ является уже обязательной в отличие от биологически активных добавок. Но до момента получения регистрационного удостоверения потенциальный лекарственный препарат должен пройти ряд испытаний.

Первый и основополагающий этап во внедрении оригинального лекарственного средства в клиническую практику – это **доклинические исследования** [2]. Доклинические (или еще их называют неклинические) исследования предшествуют клиническим испытаниям и относятся к *дорегистрационному* этапу внедрения лекарственного средства. Доклинические исследования направлены на подтверждение эффективности, выявление специфической фармакологической активности, на оценку безопасности применения потенциального лекарственного средства, переносимости, а также на выявление его повреждающего действия на организм.

В различной терминологии потенциальный лекарственный препарат называют исследуемым веществом или **тестируемым объектом**. Тестируемыми объектами могут выступать: потенциальные

лекарственные средства – действующие вещества и готовая лекарственная форма, косметическая продукция, ветеринарные лекарства и препараты, пищевые и кормовые добавки, промышленные химические вещества, биоцидные продукты (пестициды, фунгициды и др). Перечисленный спектр объектов довольно широк. А значит, доклинические исследования призваны доказать безопасность объекта не только для здоровья человека, но и для окружающей среды. Условно доклинические исследования можно поделить на два вида – оценку эффективности и оценку токсичности.

Оценку эффективности – специфической фармакологической активности и фармакокинетические исследования проводят в первую очередь. В этих опытах устанавливают широту терапевтического воздействия, фармакокинетические показатели, скорость метаболизма и распределение препарата в тканях, биодоступность препарата и его метаболитов. После этого переходят к оценке токсичности.

Оценку токсичности можно также разделить на два вида – общую и специфическую токсичность. Первый вид токсичности – **общая токсичность**. К ней относится оценка острой, субхронической и хронической токсичности, оценка местнораздражающего действия. На данном этапе происходит выявление токсикометрических параметров и основных органов-мишеней, подвергающихся воздействию тестируемого объекта. Первоочередной является постановка острого опыта, результаты которого позволяют рассчитать дозы для субхронической и хронической токсичности, а также выявить границы максимально переносимых доз. Исследование общей токсичности является обязательным для объектов, претендующих стать оригинальным лекарственным средством, а также для воспроизведенных лекарственных средств. Регистрация лекарственного препарата подразумевает обязательное изучение общей токсичности и для готовой лекарственной формы.

К исследованию **специфической токсичности** относится определение репродуктивной токсичности (эмбриотоксичности, тератогенности, влияния на генеративную функцию организма), аллергенности, иммунотоксичности, мутагенности и канцерогенности. Данный вид исследований инициируют только после проведения исследования на острую токсичность, которая позволяет установить оптимальную дозировку. Но в случае, если есть подозрение на мутагенность препарата, то ее рекомендуют исследовать сразу после специфической фармакологической активности. Специфические виды токсичности не являются обязательными для воспроизведенных лекарственных средств. Исключение составляют случаи, когда оригинальный лекарственный препарат обладал каким-либо видом специфической токсичности – этот вид токсичности также повторяют для воспроизведенного препарата.

Доклинические исследования проводят в испытательных лабораториях или центрах. Разрешение на проведение доклинических исследований, как и разрешение на этот вид деятельности, не требуется. Для достижения поставленных целей, в качестве субъекта, как правило, используют биологические **тест-системы**, и в подавляющем большинстве это лабораторные грызуны – мыши и крысы. Также в качестве тест-системы могут быть использованы другие виды животных – морские свинки, кролики, собаки, приматы. В связи с этим обязательным условием проведения доклинического исследования является оценка **биоэтической комиссией** манипуляций, которые предполагается проводить во время исследования. Специалисты по работе с лабораторными животными в странах Европы объединились в Федерацию по работе с лабораторными животными (FELASA), в России такое объединение представлено Некоммерческим партнерством «Объединение специалистов по работе с животными» (RusLASA). Нормативная база национального законодательства в вопросах использования лабораторных животных еще далека от совершенства и представлена Санитарно-эпидемиологическими требованиями [3], а также рекомендательной литературой по содержанию животных [4].

Нормативно-правовая база в области самих доклинических исследований в России на данный момент отличается от зарубежного законодательства в этой области. Соблюдение Приказа №199н [5] хоть и носит обязательный характер, но ключевым недостатком доклинических исследований в России остается отсутствие обязательного **менеджмента качества** проводимого исследования. Все это влечет за собой трудность или даже невозможность международного признания результатов доклинических исследований, проведенных в России. Согласно системе взаимного признания данных (**Mutual Acceptance of Data – MAD**) [6-8], все доклинические исследования должны быть проведены единообразно – а именно с соблюдением международных Принципов надлежащей лабораторной практики. Надлежащая лабораторная практика (**Good laboratory practice – GLP**) – это система обеспечения качества, имеющая отношение к процессам организации, планирования, порядку

проведения и контролю исследований в области охраны здоровья человека и безопасности окружающей среды, а также оформления, архивирования и представления результатов этих исследований. Следует отметить, что принципы GLP не касаются научного или технического содержания научно-исследовательских работ и не имеют цели оценивать научную ценность исследования. Соблюдение принципов GLP позволяет: обеспечивать сравнимое качество между странами и ограничить бессмысленное повторение одинаковых исследований в разных странах, делать возможной реконструкцию исследования, получать надежные и воспроизводимые результаты о свойствах и безопасности тестируемого вещества, которые затем будут представлены соответствующим органам (регистрирующим и др.), достигать доверия между отдельными странами при признании данных по исследованиям, оптимизировать условия содержания животных при экспериментах, сокращать время необходимое для регистрации – экономить время и деньги.

Основной документ, регламентирующий данные правила на территории РФ – ГОСТ 33044-2014 [9]. Помимо этого, существует еще ряд документов, соблюдение которых обеспечивает соответствие лабораторий и испытательных центров Принципам GLP [10]. Но на данный момент такое соответствие не является обязательным на законодательном уровне [5].

После проведения доклинических начинается проведение **клинических исследований** – исследований на людях. Результаты, полученные в этот период, будут дополнять **регистрационное досье** препарата, которое на протяжении *дорегистрационного* этапа клинических исследований находится при Министерстве здравоохранения РФ.

В соответствии с Приказом [11] проведение клинического исследования лекарственного средства в возможно только после **экспертизы регистрационного досье** (документов) на препарат. В состав досье обязательно входит отчет о результатах доклинического исследования и **брошюра исследователя**.

Экспертизу осуществляет комиссия из трех и более экспертов. По результатам экспертизы может быть рекомендовано внесение дополнительной информации в протокол клинических исследований или проект инструкции по медицинскому применению. Параллельно Совет по этике при Министерстве здравоохранения РФ проводит **этическую экспертизу** информационного листка пациента в установленном порядке [12]. По результатам экспертиз комиссии составляют заключение о возможности (или невозможности) проведения клинического исследования. Данные заключения оформляются по форме [13].

Также как и для доклинических исследований, существуют международные требования, регламентирующие проведение клинических исследований любого медицинского препарата, которые сформулированы в международном этическом и научном стандарте – Правила проведения качественных клинических испытаний (**Good clinical practice – GCP**). В нашей стране соответствующий документ утвержден Министерством здравоохранения РФ, в котором отражен порядок организации и проведения клинических испытаний, определены их правовые и этические аспекты [14, 15].

Клинические исследования лекарственных препаратов для медицинского применения проводят только в медицинских аккредитованных организациях. В зависимости от целей клинических исследований лекарственных препаратов, клинические исследования подразделяются на отдельные **фазы** [16]. Каждая фаза представляет собой самостоятельное исследование. И для каждого такого исследования должны быть получены отдельные разрешения экспертной комиссии. Клинические исследования **I, II и III** фаз проводятся в *дорегистрационный* период, а исследования **IV** фазы являются *пострегистрационными*.

Целью I фазы клинических испытаний является возможность перехода к последующим этапам испытания препарата, при этом основными задачами этой фазы является изучение безопасности и реактогенности при введении его людям. При проведении II фазы клинических испытаний специалисты клинических центров должны провести оценку не только показателей безопасности, но и эффективности препаратов. Основной задачей III фазы клинических испытаний является сравнительная оценка эффективности лечения в основной и контрольной группах. При проведении II и III фаз исследования с целью изучения эффективности и безопасности целесообразно проводить контролируемые исследования с применением препарата сравнения (референс-препарат) или плацебо. При завершении соответствующей фазы клинических исследований рекомендуется дополнять брошюру исследователя, включая в нее сводные отчеты по безопасности и эффективности изучаемых препаратов. Конечной целью клинических испытаний вновь разработанного препарата

является его регистрация в Министерстве здравоохранения РФ для медицинского применения и производства.

По окончании клинических исследований необходимо провести **экспертизу качества** лекарственного средства и **экспертизу отношения ожидаемой пользы** к возможному риску применения лекарственного препарата [13]. Экспертиза качества лекарственного средства – это экспертиза предложенных методов контроля качества лекарственного средства и качества представленных образцов лекарственного средства с использованием этих методов. В состав документов для экспертизы входят отчет о клиническом исследовании и подтверждение соответствия производителя требованиям правил организации производства и контроля качества лекарственных средств (**Good Manufacturing practice – GMP**) [17, 18].

Свои заключения экспертные комиссии оформляют в установленной форме [13] и направляют в Отдел Регистрации лекарственных средств Министерство здравоохранения РФ. Это финальный этап, после которого разработчик уже получает подтверждение или отказ в **регистрации** своего препарата.

В *пострегистрационный* период проводят IV фазу клинических исследований. Во время этого исследования изучают показатели безопасности и эффективности препаратов, внедренных в практику здравоохранения. В задачи пострегистрационных испытаний входит: выявление редких побочных эффектов от применения препаратов; расширения показаний к применению препаратов; оценка экономической эффективности применения препарата, уточнение схем введения и т.п.

Регистрационное удостоверение на впервые регистрируемые в Российской Федерации лекарственные препараты, выдается сроком действия на **пять лет**. По истечении этого срока регистрационное удостоверение выдается **бессрочно** – в случае **подтверждения регистрации** лекарственного препарата. Подтверждение регистрации, в свою очередь, становится возможным при определенных условиях: если лекарственный препарат находился в обращении последние 3 года после регистрации; при наличии документов, содержащих, результаты мониторинга эффективности и безопасности лекарственного препарата (проведение IV фазы), если у производителя лекарственного препарата имеется лицензия или копия заключения о соответствии производителя лекарственных средств требованиям Правил надлежащей производственной практики (GMP).

Несовершенство нормативной базы РФ в области доклинических и клинических исследований приводит к тому, что результаты этих исследований, проведенных в РФ, не могут быть признаны в системе MAD. А значит, выход на фармацевтический рынок лекарственных препаратов российского производства сопряжен с дополнительными вложениями разработчика на повтор доклинических и клинических исследований за пределами России. В основном благодаря этому лекарственные препараты российского производства не могут составить конкуренцию своим зарубежным аналогам, и их реализация становится возможна только внутри российского рынка. Одним из путей решения этой проблемы является приведение нормативной документации к единому соответствию с учетом международного опыта, и соблюдение этих правил в проведении как клинических, так и доклинических исследований.

Литература

1. Федеральный закон Российской Федерации «Об обращении лекарственных средств» от 12.04.2010 № 61 // Российская газета. 2010 г. № 5157. с изм. и допол. в ред. от 03.07.2016.
2. Руководство по проведению доклинических исследований лекарственных средств. Часть первая. / Под ред. Миронова А.Н. – М.: Гриф и К, 2012. – 944 с.
3. Постановление Главного государственного санитарного врача Российской Федерации «Об утверждении СП 2.2.1.3218-14 «Санитарно-эпидемиологические требования к устройству, оборудованию и содержанию экспериментально-биологических клиник (вивариев)» от 29.08.2014 № 51 // интернет-портал <http://www.rospotrebnadzor.ru>. 08.05.2015 г.
4. Руководство по лабораторным животным и альтернативным моделям в биомедицинских технологиях / Под ред. Каркищенко Н.Н., Грачева С.В. – М.: Профиль, 2010. – 358 с.
5. Приказ Министерства здравоохранения Российской Федерации «Об утверждении Правил надлежащей лабораторной практики» от 01.04.2016 №199н // СПС КонсультантПлюс // опубликован 16.08.2016 на официальном интернет-портале правовой информации <http://www.pravo.gov.ru>.
6. Decision of the Council concerning the Mutual Acceptance of Data in the Assessment of Chemicals [C(81)30(Final)] // <http://www.oecd.org> URL: <http://www.oecd.org/env/ehs/2017640.pdf> (дата обращения: 24.04.2017).
7. Decision-Recommendation of the Council on Compliance with Principles of Good Laboratory Practice [C(89)87(Final)] // <http://www.oecd.org> URL: <http://www.oecd.org/env/ehs/2017466.pdf> (дата обращения: 24.04.2017).
8. Council decision concerning the adherence of non-member countries to the Council acts related to the Mutual Acceptance of Data in the Assessment of Chemicals [C(97)144/Final] // <http://www.oecd.org> URL:

[http://www.oecd.org/officialdocuments/publicdisplaydocumentpdf/?cote=C\(97\)114/FINAL&doc](http://www.oecd.org/officialdocuments/publicdisplaydocumentpdf/?cote=C(97)114/FINAL&doc) Language=En (дата обращения: 24.04.2017).

9. ГОСТ 33044-2014. Принципы надлежащей лабораторной практики (OECD Guide 1:1998, IDT). – Введ. 2015-08-01. М.: Стандартинформ, 2015. – 16 с.

10. Распоряжение Правительства Российской Федерации от 08.11.2013 г. № 2067-р // СПС КонсультантПлюс // опубликован 12.11.2013 на официальном интернет-портале правовой информации <http://www.pravo.gov.ru>.

11. Приказ Министерства здравоохранения и социального развития Российской Федерации «Об утверждении порядка выдачи разрешения на проведение клинического исследования лекарственного препарата для медицинского применения» от 26.08.2010 № 748н // Российская газета. 2010 г. № 5285. с изм. и допол. в ред. от 13.03.2015.

12. Информация МЗ РФ от 06.12.2011 «СОП №2. «Процедура проведения этическая экспертиза информационного листка пациента» // СПС КонсультантПлюс.

13. Приказ Министерства здравоохранения и социального развития Российской Федерации "Об утверждении правил проведения экспертизы лекарственных средств для медицинского применения и форм заключения комиссии экспертов по результатам экспертизы лекарственных средств" от 26.08.2010 № 750н // Российская газета. 2010 г. № 5278. с изм. и допол. в ред. от 03.04.2014.

14. Приказ Министерства здравоохранения Российской Федерации «Об утверждении Правил надлежащей клинической практики» от 01.04.2016 №200н // СПС КонсультантПлюс // опубликован 24.08.2016 на официальном интернет-портале правовой информации <http://www.pravo.gov.ru>

15. ГОСТ Р 52379-2005. Надлежащая клиническая практика – Введ. 2006-04-01. – М.: Стандартинформ, 2006. – 34 с.

16. Руководство по проведению клинических исследований лекарственных средств (Иммунобиологические лекарственные препараты). Часть вторая. / Под ред. Миронова А.Н. – М.: Гриф и К, 2012. – 212 с.

17. Приказ Министерства промышленности и торговли Российской Федерации «Об утверждении правил надлежащей производственной практики» от 14.06.13 №916 (ред. от 18.12.15) // СПС КонсультантПлюс.

18. ГОСТ Р 52249-2009. Правила производства и контроля качества лекарственных средств. – Введ. 2010.01.01. – М.: Стандартинформ, 2010. – 134 с.

УДК 547:546.98:541.128.

ОПЕРАНДО ИССЛЕДОВАНИЯ: ИДЕНТИФИКАЦИЯ И УСТАНОВЛЕНИЕ ФУНКЦИЙ ИНТЕРМЕДИАТОВ В ХИМИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ

А.Ф. Шмидт, А.А. Курохтина

Иркутский государственный университет

Российская Федерация, 664003, г. Иркутск, ул. К. Маркса, 1.

e-mail: aschmidt@chem.isu.ru

Операндо исследования являются наиболее эффективным инструментом исследования химических систем, позволяя получать уникальные экспериментальные данные, необходимые для полного кинетического описания реакций. Однако применению кинетических методов в ходе операндо исследований обычно не уделяется достаточного внимания. В докладе обсуждаются текущее состояние, проблемы и перспективы кинетических исследований сложных каталитических реакций. Показаны различные варианты синхронизации кинетических данных, доступных в ходе операндо исследований, позволяющие получать важнейшую информацию о механизме функционирования химических систем. Разработанные подходы были использованы для изучения различных реакций кросс-сочетания

Operando studies is one of the most effective tools for investigating chemical systems, providing unique experimental data that has long been required for kinetic studies of reactions. However, the utilization of kinetic methods in operando studies is frequently not taken into account. To address this issue, this paper provides a discussion of the current status, problems, and prospects of operando kinetic studies of complex catalytic reactions. We demonstrated that different ways of synchronizing integral and differential kinetic data on the accumulation of reaction products with kinetic data on the concentrations of different intermediates can provide important information on the fundamental aspects of chemical system operation. As illustrative examples, different dependences obtained via these synchronizations were applied to cross-coupling and related reactions.

В докладе дается анализ современного состояния интенсивно развиваемого в последнее десятилетие подхода к исследованиям каталитических процессов, получившего название «операндо исследования» («операндо спектроскопия») [1]. Особенностью данного подхода является *in situ* спектроскопическое исследование интермедиатов превращений катализатора с одновременным измерением скорости и селективности реакции в реальных условиях каталитических условий. Несмотря на то, что операндо исследования, благодаря получению уникальных экспериментальных данных, открывают принципиально новые возможности для использования кинетических методов, анализ литературы в области операндо спектроскопии показывает серьезную недооценку важности их применения. Причем речь идет не только о возможностях количественных кинетических методов (кинетическом моделировании полного механизма реакции), но и о простых качественных методах интерпретации кинетических данных, базирующихся на их визуализации. В основном исследователи ограничиваются установлением состава и строения интермедиатов реакции, формулируя на основании полученных данных гипотезы о механизме реакции. Действительно, современный уровень знаний в области катализа не подвергает сомнению, что взаимодействие катализатора с реакционной средой инициирует многочисленные превращения катализатора с образованием набора интермедиатов, выполняющих разные функции в каталитической системе. Несмотря на очевидную ошибочность тезиса: “какие продукты превращения предшественника катализатора обнаружены в реакционной смеси, то и является активным катализатором”, данная логика присутствует в операндо спектроскопических исследованиях, что не может не сказаться на развитии представлений о механизме катализа многих реакций, ведь среди обнаруживаемых в ходе каталитической реакции продуктов превращений прекурсора катализатора могут присутствовать не только каталитически активные, но и неактивные интермедиаты. Неактивные специи также, как и активные, могут оказывать определяющее влияние на свойства химической(каталитической) системы через процессы (i) формирования интермедиатов, участвующих в образовании целевых продуктов (образование активных специй из неактивного предшественника катализатора), (ii) формирование интермедиатов, участвующих в побочных реакциях (деактивация/отравление активных специй с образованием неактивных). Таким образом, как с фундаментальной, так и прикладной точек зрения основной задачей операндо исследований должно являться не просто

детектирование интермедиатов и продуктов превращений катализатора, а определение их роли в химической реакции. В докладе продемонстрировано, что для решения данной задачи необходимо получение и синхронизация различных типов кинетической информации о процессах превращения интермедиатов, в то время как знание состава и структуры интермедиатов само по себе не дает никакой информации об их роли в процессе. Получение необходимых кинетических данных в операндо исследованиях не требует никаких дополнительных технических решений. Фактически, в большинстве работ эти данные были получены, но никак не использованы.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 16-29-10731).

Литература

1. Operando methodology: Combination of in situ spectroscopy and simultaneous activity measurements under catalytic reaction conditions / M.A. Banares, Catalysis Today. – 2005. –V. 100. – P. 71-77.

1H-НАФТО[1,8-de][1,2,3]ТРИАЗИН В РЕАКЦИИ С ПИРИМИДИНАМИ В ПОЛИФОСФОРНОЙ КИСЛОТЕ

К.К. Амади, С.В. Щербаков, Д.А. Лобач, А.Е. Цысь, А.В. Аксенов

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования

«Северо-Кавказский федеральный университет»

Российская Федерация, 355009, г. Ставрополь, ул. Пушкина, 1.

e-mail: denlobden@rambler.ru

Разработан метод синтеза феналено[1,9-de][1,2,3]триазинов (1,2,3-триазапиренов), основанный на реакции 1H-нафто[1,8-de][1,2,3]триазина с пириимидинами в полифосфорной кислоте с 86%-ным содержанием фосфорного ангидрида.

A method for the synthesis of phenaleno[1,9-de][1,2,3]triazines (1,2,3-triazapyrenes) based on the reaction of 1H-naphtho[1,8-de][1,2,3]triazine with pyrimidines in polyphosphoric acid with 86% phosphoric anhydride was developed.

Химия гетероциклических поликонденсированных соединений на основе азафеналенов продолжает интенсивно развиваться, что обусловлено высокой биологической активностью и важными прикладными свойствами, обнаруженными у известных аналогов подобно построенных структур. К таковым можно отнести вещества с противораковой активностью [1], а также способные выступать в роли интеркаляторов нуклеиновых кислот. В последние десятилетия в связи с бурным развитием супрамолекулярной химии дополнительный интерес к полиазапиренам связан с возможностью конструирования на их основе так называемых «молекулярных устройств» и использования их в координационной химии [2].

В сообщении [3] говорилось о найденной нами реакции рециклизации пириимидинового цикла под действием полифосфорной кислоты, в результате которой может быть осуществлено аннелирование карбоциклического ядра к производным 1H-перимидина. Так были получены 6-фенилзамещенные 1,3-диазапирены (бензо[gh]перимидины) (**3a-c**). Реакцию можно проводить при 140-150 °С с непрерывным перемешиванием смеси соответствующего 1H-перимидина (**1a-c**) с 4-фенилпириимидином (**2**) в ПФК с 86%-ным содержанием P₂O₅ (схема 1).

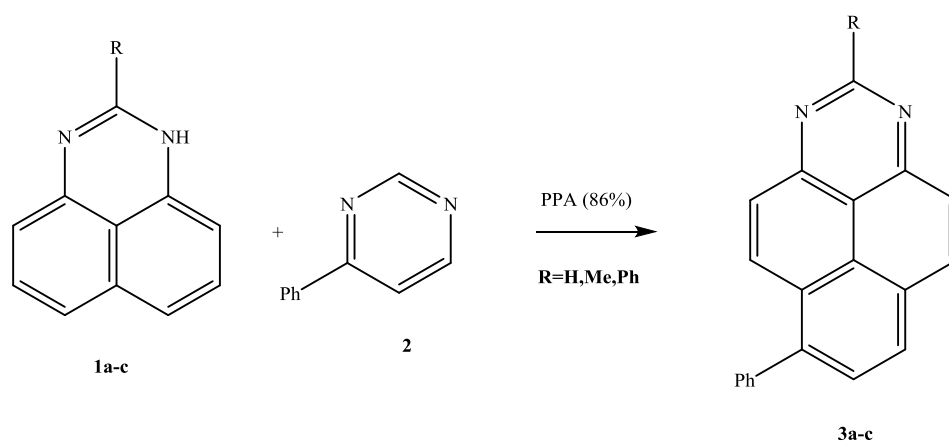


Схема 1. Синтез бензо[gh]перимидинов из 1H-перимидинов

Желая расширить границы применимости данного метода, мы предприняли попытку провести реакцию с другим набором азафеналенов и пириимидинов. Оказалось, что взаимодействие 1,2,3-триазафеналена (1H-нафто[1,8-de][1,2,3]триазина) (**4**) с 4-фенилпириимидином (**2**) и 2-амино-4-метилпириимидином (**6**) в описанных выше условиях приводит к синтезу феналено[1,9-de][1,2,3]триазинов (1,2,3-триазапиренов) (**5a,b**). Выход полученных соединений составил 55-58% (схема 2).

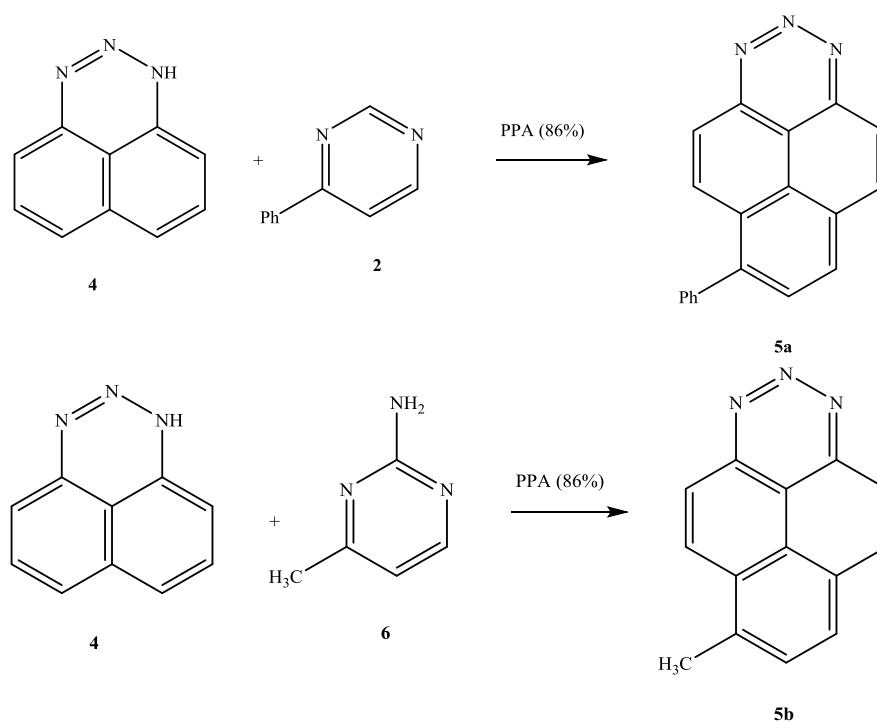


Схема 2. Синтез феналено[1,9-*de*][1,2,3]триазинов из 1*H*-нафто[1,8-*de*][1,2,3]триазина

Литература

1. Roknic S., Glavas-Obrovac L., Karner I., Piantanida I., Zinic M., Pavelic K. // *Chemotherapy*. – 2000. – V. 46. – P. 143.
2. Balzani V., Credi A., Langford S.J., Raymo F.M., Stoddart J.F., Venturi M. // *J. Am. Chem. Soc.* – 2000. – V. 122. – P. 3542.
3. Лобач И. В., Лобач Д. А., Аксенов А. В. Реакция раскрытия цикла пиримидинов при взаимодействии с 1*H*-перимидинами в ПФК // Тез. докл. 3-й Международной конференции по химии гетероциклов «Новые направления в химии гетероциклических соединений». – Пятигорск. – 2013. – С. 227.

НОВЫЕ АСПЕКТЫ ПРИМЕНЕНИЯ МИКРОВОЛНОВОЙ АКТИВАЦИИ СЕРОВОДОРОДА В СИНТЕЗЕ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

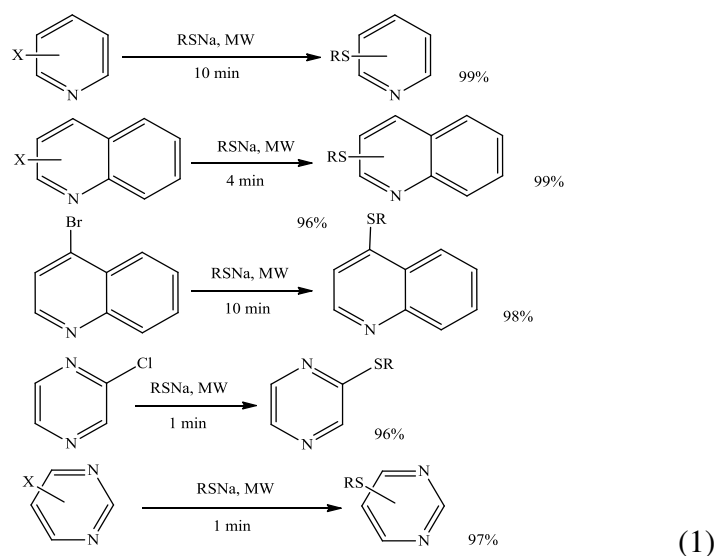
Е.Э. Анисимова, А.Д. Захаров, Е.В. Шинкарь, Н.Т. Берберова
 ФГБОУ ВО «Астраханский государственный технический университет»
 Российская Федерация, 414056, Астрахань, Татищева, 16.
 e-mail: anisimova_zakharov@mail.ru

В работе рассмотрены реакции сероводорода с пятичленными O-, S-содержащими гетероциклическими соединениями в условиях микроволнового инициирования. Ключевой стадией при формировании C-S связи в данных субстратах является гомолиз реагента под действием микроволнового облучения. Разработанный подход позволил получить тиопроизводные фурана и тиофена, которые широко применяют в качестве лекарственных препаратов, оптических материалов, отбеливающих веществ, пищевых ароматизаторов.

The reaction of hydrogen sulfide with five-membered O-, S-containing heterocyclic compounds under microwave initiation conditions is considered in this work. The key stage in the formation of the C-S bond in these substrates is the homolysis of the reagent under the action of microwave irradiation. The developed approach allowed to obtain of furan and thiophene thioderivatives, which are widely used as medicines, optical materials, bleaching agents, food flavors.

Серосодержащие гетероциклические соединения занимают важное место в органической химии, они находят широкое применение в органическом синтезе, сельском хозяйстве, различных областях промышленности, особенно фармацевтической [1-3]. Как известно, получение данных соединений проблематично, особенно введение в их структуру тиогруппы.

Основным моментом использования микроволнового облучения (МВО) для проведения трудноосуществимых органических реакций и увеличения их скорости является возможность активации инертных реагентов с целью функционализации органических соединений. Большинство имеющихся работ аналогичной тематики посвящено изучению реакций гетероциклических соединений в условиях МВО (схема 1), направленных на получение органических производных серы с участием различных сернистых реагентов, исключая сероводород [4].



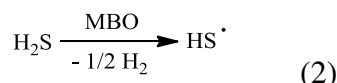
Распространенными агентами для тиолирования пиридина, хинолина и пиримидина являются меркапиды щелочных металлов. Условия МВО значительно сокращают время синтеза продуктов реакции по сравнению с классическими синтетическими методами.

Ранее мы для повышения реакционной способности H₂S в реакциях с S-, O-, N-содержащими пятичленными гетероциклическими соединениями использовали редокс-активацию реагента [5]. Различные способы редокс-активации H₂S позволили провести реакции S-рецикликации фурана, 2,5-диметилфурана и пиррола, а также тиолирование фурана и тиофена при 25 °С. Однако редокс-активация H₂S до нестабильной ион-радикальной формы протекает только в неводной

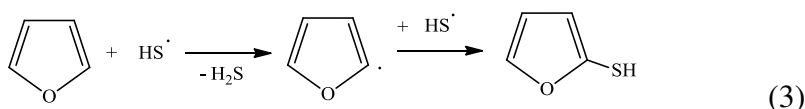
среде. Нами успешно проведена SH-функционализация циклоалканов C₅-C₈ с участием H₂S в условиях МВО без использования органических растворителей и получены циклоалкантиолы, (дициклоалкил)ди-, три- и полисульфиды [6]. Способы получения производных тиофена являются, как правило, высокотемпературными или каталитическими [7, 8].

В настоящей работе изучена возможность микроволнового инициирования взаимодействия фурана, тиофена с H₂S при мощности МВО – 700 Вт. Время МВО варьировали от 3 до 30 мин для достижения умеренного выхода продуктов моно- и дитиолирования субстратов. Реакции проводили при соотношении субстрат/реагент 1:5.

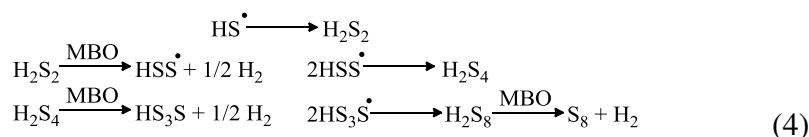
Первой стадией превращений является гомолиз связи S-H в молекуле сероводорода; в результате генерируется тиильный радикал (схема 2).



Далее протекает реакция тиозамещения атома водорода в O-, S-содержащих гетероциклических соединениях. Фуран реагирует с сероводородом в условиях МВО по схеме 3:



В качестве побочных превращений протекают радикальные реакции полимеризации, приводящие к образованию серы по схеме 4:



Известно, что сера в условиях термоллиза или электрохимического окисления H₂S способствует увеличению скорости образования тиильных радикалов из сероводорода [5, 8]. В связи с этим для повышения выхода 2-фурантиола реакцию проводили при МВО в присутствии растворенной серы.

При времени МВО 20 мин выход продукта тиолирования фурана составил 62,1 %, а степень превращения субстрата – 57,6%. Синтезированные продукты реакции идентифицировали методом циклической вольтамперометрии (рис. 1).

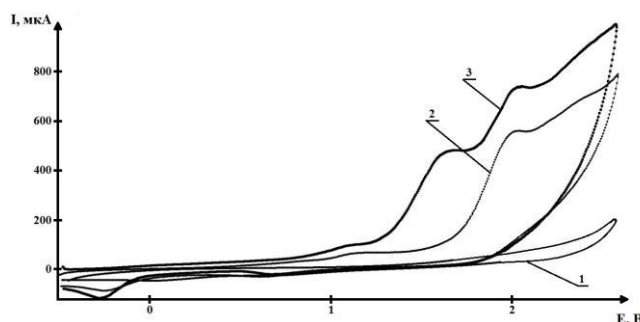
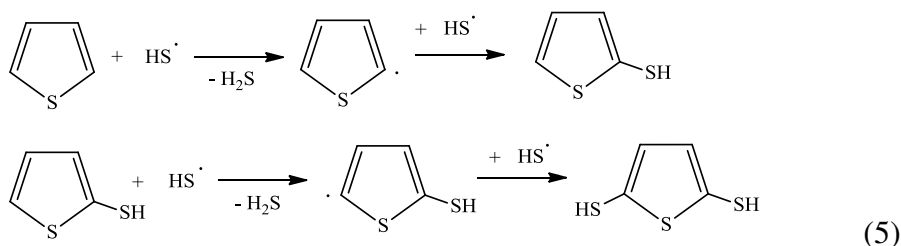


Рис.1. ЦВА окисления: фонового электролита (1); продуктов реакции H₂S+S₈+фуран (мощность МВО – 700 Вт): τ = 15 мин (2); τ = 20 мин (3) (CH₃CN, Pt-анод, Ag/AgCl, 0,1М n-Bu₄NClO₄, ν = 0,2 В/с)

В отличие от фурана (2,0 В), полученное соединение – 2-фурантиол (1,56 В) окисляется при менее положительном анодном потенциале ввиду введения донорного заместителя.

При увеличении продолжительности МВО 2-фурантиол и 2-тиофентиол способны в рассматриваемых условиях ко второй стадии тиолирования с образованием 2,5-дитиозамещенных субстратов по схеме 5:



В случае взаимодействия тиофена с H_2S соотношение продуктов – 2-тиофентиол/2,5-тиофендитиол составило 1:2 при времени МВО 20 мин.

Таким образом, в работе удалось получить тиопроизводные фурана и тиофена в условиях МВО, причем продолжительность микроволнового инициирования реакции влияет не только на выход, но и на соотношение продуктов тиолирования субстратов. Растворенная сера положительно влияет на эффективность превращений сероводорода в присутствии пятичленных O, S-содержащих гетероциклических соединений.

Работа выполнена при поддержке РФФ (грант №17-13-01168)

Литература

1. Беленький Л.И., Захаров Е.П., Калик М.А. и др. Новые направления химии тиофена / Под ред. Гольдфарба Я.Л. – М.: Химия, 1976. – 424 с.
2. Альфонсов В.А., Беленький Л.И., Власова Н.Н. и др. Получение и свойства органических соединений серы. Под ред. Беленького Л.И. – М.: Химия, 1998. – 560 с.
3. Шрот В. Аспекты и перспективы химии органических гетероциклов // ХГС, 1985. – № 11. – С. 1443-1470.
4. Романова Н.Н., Кудан П.В., Гравис А.Г., Бундель Ю.Г. Применение микроволновой активации в химии гетероциклических соединений // ХГС, 2000. – №10. – С.1308-1320.
5. Берберова Н.Т., Шинкарь Е.В., Смолянинов И.В., Охлобыстин А.О. Вовлечение сероводорода, тиолов и полисульфанов в синтез органических соединений серы. Монография, Ростов-на-Дону: ЮНЦ РАН, 2009. – 256 с.
6. Шинкарь Е.В., Берберова Н.Т., Анисимова Е.Э., Захаров А.Д. Новый метод формирования C-S связи и синтез циклоалкантиолов в условиях микроволновой активации сероводорода // Тез. докл. XX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии (в 5 т.), Екатеринбург: УрО РАН, 2016. – Т. 1. – С. 375.
7. Воронков М.Г., Дерягина Э.Н., Первалова В.И. Новый метод синтеза тетрахлортиофена// ХГС, 1980. – №3. – С.310-311
8. Дерягина Э. Н., Паперная Л. К. Термическое взаимодействие фенилацетилен и 2,5-дихлортиофена с системой сера – сероводород // ЖОрХ, 1997. – Т. 33, Вып 8. – С. 1189-1191.

ГЕТЕРОЦИКЛИЗАЦИЯ 2-АЛЛИЛСУЛЬФАНИЛ-5-ФЕНИЛ-1,3,4-ОКСАДИАЗОЛА ПОД ДЕЙСТВИЕМ ГАЛОГЕНОВ

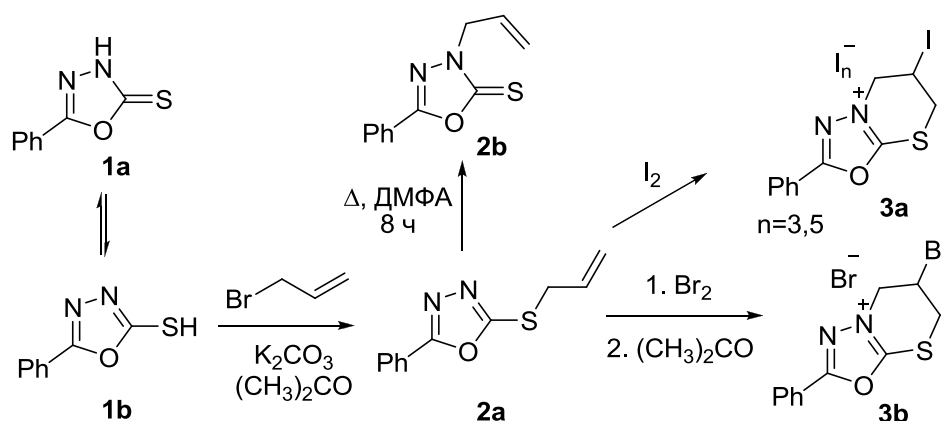
К.К. Бакина, Н.М. Тарасова, Д.Г. Ким
Южно-Уральский государственный университет
Российская Федерация, 454080, г. Челябинск, просп. Ленина, 76.
e-mail: kсениya.bakina@mail.ru

Гетероциклизацией 2-(аллилсульфанил)-5-фенил-1,3,4-оксадиазола под действием галогенов получены неизвестные ранее галогениды 6-галоген-2-фенил-6,7-дигидро-5H-[1,3,4]оксадиазоло[2,3-b][1,3]тиазиния.

The heterocyclization of 2-(allylsulfanyl)-5-phenyl-1,3,4-oxadiazole under the action of halogens leads to formation of previously unknown 6-halogen-2-phenyl-6,7-dihydro-5H-[1,3,4]oxadiazolo[2,3-b][1,3]thiazinium halides.

1,3,4-оксадиазолы представляют собой важный класс гетероциклических соединений, которые имеют широкий диапазон биологической активности. Поэтому разработка новых методов синтеза производных 1,3,4-оксадиазола является актуальной задачей.

Нами алкилированием 5-фенил-1,3,4-оксадиазол-2-тиона (**1**) аллилбромидом в присутствии основания синтезирован 2-(аллилсульфанил)-5-фенил-1,3,4-оксадиазол (**2a**). Впервые показано, что аллилсульфид **2a** подвергается гетероциклизации под действием галогенов. Реакция протекает преимущественно с аннелированием тиазинового цикла и образованием галогенидов 6-галоген-2-фенил-6,7-дигидро-5H-[1,3,4]оксадиазоло[2,3-b][1,3]тиазиния (**3a,b**).



Найдено, что при кипячении аллилсульфида **2a** в ДМФА в течение 8 ч происходит перегруппировка Кляйзена с образованием 3-аллил-5-фенил-1,3,4-оксадиазол-2(3H)-тиона (**2b**).

Строение всех полученных соединений подтверждено методами хромато-масс-спектрометрии и ЯМР ^1H .

СИНТЕЗ НОВЫХ 3*H*-ПИРРОЛОВ СО СЛОЖНОЭФИРНЫМИ ГРУППАМИ

М.Ю. Беликов

ФГБОУ ВО «Чувашский государственный университет имени И.Н. Ульянова»

Российская Федерация, 428015, г. Чебоксары, Московский просп., 19.

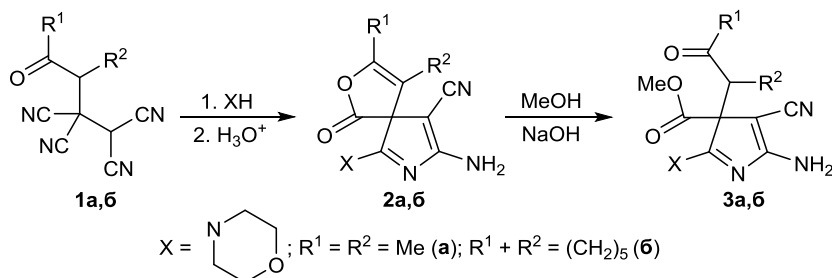
e-mail: belikovmil@mail.ru

Взаимодействие 8-амино-6-морфолино-1-оксо-2-окса-7-азаспиро[4.4]нона-3,6,8-триен-9-карбонитрилов с метанолом в щелочной среде приводит к раскрытию γ -лактонного фрагмента и образованию метил 5-амино-2-морфолино-4-циано-3-(1,2-диалкил-2-оксоэтил)-3*H*-пиррол-3-карбоксилатов.

The interaction of the 8-amino-6-morpholino-1-oxo-2-oxa-7-azaspiro[4.4]nona-3,6,8-triene-9-carbonitrile with methanol in an alkaline medium leads to the opening of the γ -lactone fragment and the formation of methyl 5-amino-4-cyano-2-morpholino-3-(1,2-dialkyl-2-oxoethyl)-3*H*-pyrrole-3-carboxylates.

Неароматические соединения 3*H*-пиррольного ряда являются изомерами намного более распространенных ароматических 1*H*-пирролов. Данные производные обладают высокой реакционной способностью, что связано с наличием в их структуре азициклопентадиенового фрагмента, а также его влиянием на функциональные группы при 3*H*-пиррольном цикле. Основные подходы, используемые в последние годы для синтеза 3*H*-пирролов, описаны в обзоре [1]. Одним из вариантов синтеза 3*H*-пирролов является использование взаимодействия тетрацианоэтилированных кетонов типа **1** с N-нуклеофилами.

В данном исследовании демонстрируется возможность синтеза 3*H*-пирролов, имеющих при цикле сочетание нитрильной, amino- и сложноэфирной групп. Выяснено, что при взаимодействии спиранов **2**, синтезируемых из кетонитрилов **1**, с метанолом в присутствии водного раствора NaOH образуются с выходом 54-60% метил-5-амино-2-морфолино-4-циано-3-(1,2-диалкил-2-оксо)-3*H*-пиррол-3-карбоксилаты **3**.



Сложноэфирный фрагмент соединений **3** формируется в результате дециклизации γ -лактонного цикла под действием метанола, выступающего в качестве нуклеофильного реагента.

Строение синтезированных соединений **3** подтверждено с использованием данных комплекса физических методов, включая ИК-, ЯМР-спектроскопию, масс-спектрометрию. Полученный результат демонстрирует возможность использования превращений лактонного цикла спиранов **2** под действием нуклеофилов в синтезе производных 3*H*-пиррола с различными функциями в третьем положении цикла.

Работа выполнена при поддержке стипендии Президента РФ для молодых ученых и аспирантов № СП-2501.2016.4.

Литература

1. Synthesis of 3*H*-pyrroles (microreview) / M.Yu. Belikov, O.V. Ershov // Chem. Heterocyclic Compd. – 2016. – Vol. 52, iss. 5. – P. 279–281. – doi: 10.1007/s10593-016-1877-8.

УДК 665.9

ВЛИЯНИЕ ТИПА ОТВЕРДИТЕЛЯ НА ТВЕРДОСТЬ УГЛЕРОД - ЭПОКСИДНЫХ КОМПОЗИТОВ

И.С. Бердюгина, А.Г. Баннов

Новосибирский государственный технический университет
Российская Федерация, 630073, г. Новосибирск, пр К. Маркса, 20.
e-mail: irina_berdugina@mail.ru

В данной статье рассмотрено влияния типа отвердителя на твердость углерод - эпоксидных композитов. Измерение твердости проводилось на твердомере по методу Шора Д.

In this article the influences of type of a hardener on the hardness of carbon - epoxy composites is considered. The measurement of hardness was carried out by the Shore D method.

В настоящее время композиционные материалы имеют широкое применение во многих областях промышленности в качестве клеев, защитных покрытий, а также в качестве конструкционных материалов. Большой популярностью обладают композиты на базе эпоксидных смол (ЭС). Области применения композитов определяются их механическими характеристиками. Значимую роль при эксплуатации полимеров играет их твердость, так, например, композиты с низким значением твердости используются в качестве клеящих компонентов, а с высокой твердостью при изготовлении конструкций деталей. Твердость эпоксидных композитов (ЭК) зависит от ряда факторов: от типа эпоксидной матрицы, отвердителя, типа и концентрации наполнителя, температуры отверждения и других. Цель данной работы заключалась в определении влияния типа отвердителя на твердость углерод – эпоксидных композитов.

Было получено шесть образцов на базе эпоксидной смолы D.E.R. 331 (DOW Chemicals Co), являющаяся аналогом ЭС ЭД-20. ЭС DER-331 содержит 22,4 – 23,6% эпокси-групп, а средняя молекулярная масса смолы 340г/моль [1]. В качестве наполнителя использовали следующие углеродные наполнители – многостенные углеродные нанотрубки (МУНТ), представляющие собой длинные углеродные нанотрубки с диаметром 40-100 нм, с большим количеством стенок и полым каналом малого диаметра. Также использовали полученный путем термического расширения в муфельной печи терморасширенный графит (ТРГ) с размером частиц менее 80 мкм, дополнительно обработанный 0,1 н раствором HNO₃. В качестве отвердителя использовали полиэтиленполиамин (ПЭПА) и триэтилентетрамин (ТЭТА). Соотношение ЭС и отвердителя во всех исследуемых образцах составляло 6:1 в массовом соотношении, содержание наполнителя было постоянным – 0,5 % от массы ЭС. Введение МУНТ в эпоксидную матрицу осуществлялось путем механического перемешивания с предварительно нагретой до 40 °С ЭС, с последующим добавлением отвердителя. Для гомогенизации смеси ЭС/ТРГ проводилось ультразвуковое диспергирование ТРГ в смеси ЭС/ацетон (частота озвучивания 22 кГц, мощность генератора 85 Вт, температура 60 °С, время обработки 20 мин) с последующим выпариванием растворителя и введением отвердителя.

Образцам были присвоены следующие обозначения: №1 – ненаполненный, отвержденный ПЭПА; №2 – ненаполненный, отвержденный ТЭТА; №3 и №5 – отвержденные ПЭПА, наполненные ТРГ и МУНТ, соответственно; №4 и №6 –отвержденные ТЭТА, наполненные ТРГ и МУНТ, соответственно.

Измерение твердости проводилось на твердомере Automatic operating stand Shore Model: 902 В по методу Шора в соответствии с ГОСТ 24621-91 [2]. Значение твердости образцов, определяемые по шкале D, представлены на рисунке 1.

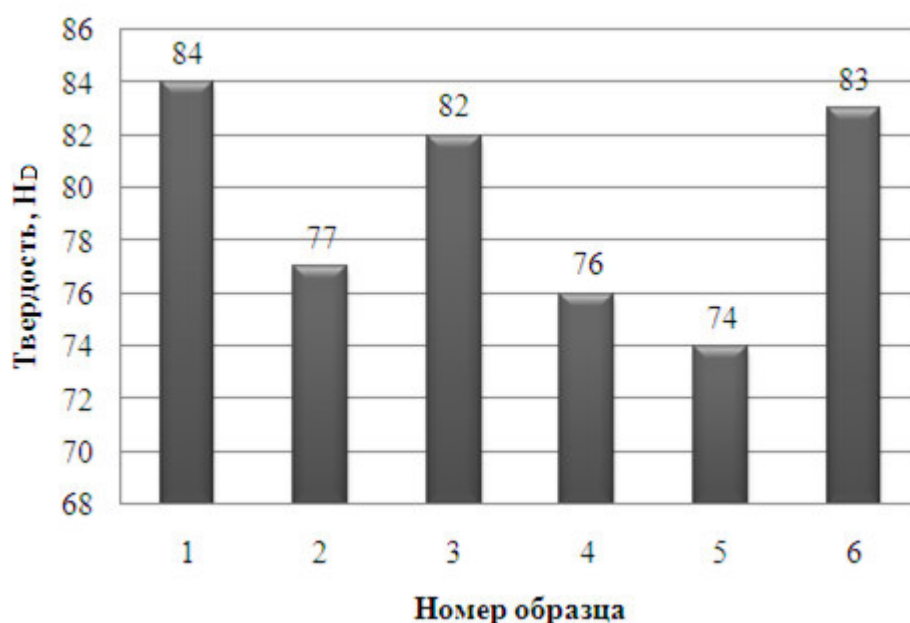


Рис. 1. Твердость углерод-эпоксидных композитов

Из рисунка 1 видно, что твердость эпоксидных композитов зависит от типа наполнителя. Так для ненаполненных образцов большее значение твердости соответствует композитам, отвержденным ПЭПА. Для образцов, наполненных обработанным терморасширенным графитом, данная закономерность сохраняется. Для образцов, приготовленных с использованием МУНТ, значение твердости для композитов ЭС+ПЭПА составляет 74 НД, а для композитов, отвержденных ТЭТА – 83 НД. Наибольшее значение твердости характерно для ненаполненного образца, отвержденного ПЭПА, что предположительно объясняется большей степенью сшивки компонентов композита.

Работа выполнена при поддержке гранта Президента Российской Федерации для молодых ученых – кандидатов наук (МК-5360.2016.8)

Литература

1. Productinformation [Электронный ресурс]. Режим доступа к ресурсу - http://www.dow.com/assets/attachments/business/pcm/der/der_331/tds/der_331.pdf.- Дата обращения (15.04.2016).
2. ГОСТ 84621-91. Пластмассы и эбонит. Определение твердости при вдавливании с помощью дюрометра. Комитет стандартизации и метрологии СССР Москва. 1991. – 9 с.

УДК 547:62.642.66.51

ЭФФЕКТИВНЫЙ СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ НОВЫХ КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИХ КРАУН-ЭФИРОВ НА ОСНОВЕ ДВУХАТОМНЫХ СПИРТОВ

Р.Н. Будагова, Г.К. Садыхова, И.С. Лютвализаде, Х.М. Абиева

Институт Катализа и Неорганической химии имени акад. М.Нагиева НАН Азербайджана

Азербайджан, г. Баку, Az 1143, пр. Г.Джавида-113.

e-mail: rahila.budagova@mail.ru

Осуществлена реакция конденсации этиленгликоля и транс-циклогександиола с оксидом этилена в присутствии щелочи. Синтезированы новые краун-эфиры. Состав и структуры полученных соединений доказаны ЯМР ^1H и ИК-спектроскопией.

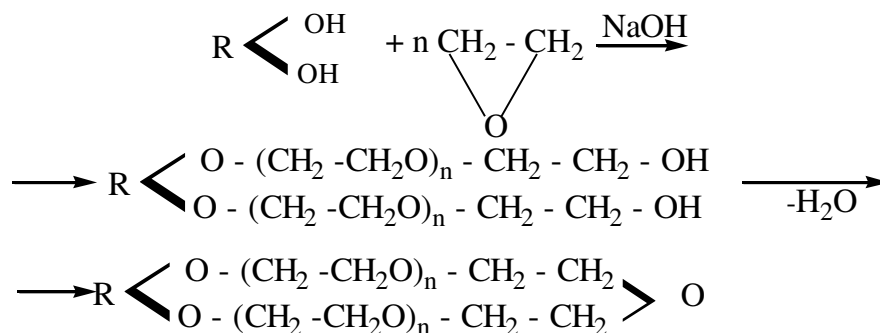
Condensation reaction of ethyleneglycole and trans-cyclehexsandiolo with ethylene oxide has been performed at the presence of alkali. New crown-ethers have been synthesized. Composition and structure of the produced compounds were confirmed by using NMR ^1H and IR-spectroscopy methods.


Краун-эфиры – это уникальные химические соединения, которые благодаря своим структурным особенностям, обладают необычными химическими свойствами образовывать устойчивые комплексы с катионами металлов. Они успешно применяются в медицине, агрохимии, тонком органическом синтезе, в аналитической химии, межфазном катализе, электрохимии, металлургии и в других областях промышленности.

Ранее нами был разработан способ получения краун-эфиров на основе алициклических и ароматических диоксимов с оксидом этилена [1,2]. Продолжая исследования в этом направлении, нами был разработан эффективный способ получения новых кислородсодержащих макроциклических полиэфиров на основе этиленгликоля и транс-циклогександиола-1,2.

Способ заключается во взаимодействии этиленгликоля или транс-циклогександиола-1,2 с избытком оксида этилена в количестве 6-18 моль на 1 моль исходных диолов в среде бензола или диоксана в присутствии катализатора NaOH при температуре 45 °С и давлении 20-30 атм, при продолжительности реакции 3 ч.

Реакция поликонденсации оксида этилена с двухатомными спиртами протекает по следующей схеме:



где R -  , - CH₂ - CH₂ - ; n=6 ÷ 18

Реакцию поликонденсации проводили до прекращения выделения воды, собираемой в ловушку Дина-Старка посредством отгонки азеотропной смеси бензол-вода. После охлаждения смеси растворитель (бензол) удаляли из реакционной массы при постоянном давлении на ротормном испарителе. Остаток подкисляли 5 мл концентрированной HCl до кислой реакции (по универсальному индикатору). Затем его промывали водой, фильтровали, далее промывали ацетоном и сушили в термостате. Аналитически чистые кислородсодержащие краун-эфиры перекристализовывали из n-гептана. Выходы краун-эфиров составляли 86-92% от теоретического.

Индивидуальные краун-эфиры получают через стадию образования двухатомных полиэфирогликолей с последующей дегидратацией последних (полиэфирспиртов) до краун-эфиров.

При избытке оксида этилена с двухатомными спиртами с участием щелочного катализатора реакция протекает с образованием полиалкилпроизводных разного молекулярного веса и последующей циклизацией с образованием различных краун-соединений.

Синтезированные краун-эфиры представляют собой вязкие маслянистые жидкости, состав и структуры которых были установлены ЯМР ^1H и ИК-спектроскопией.

ИК-спектры: присутствие полосы в области 1132 см^{-1} характерно для краун-эфирного фрагмента, для полиэфирных цепочек $1440\text{-}1480\text{ см}^{-1}$, 1450 см^{-1} , $1354\text{ (}\nu_{\text{CH}}\text{)}$, $1120\text{ (}\nu_{\text{CO}}\text{)}\text{ см}^{-1}$.

Спектры ЯМР ^1H , м.д.: 8.2-7.0, 3.52 (с), 3.16-3.90 (м.), 4.44 (с), 7.20 (м); сигналы протонов краун-эфира проявляются в виде мультиплетов в области – 4.2 – 2.6 м.д.

Некоторые физико-химические показатели полученных макроциклических полиэфиров представлены в табл.1.

Таблица

Физико-химические показатели краун-эфиров

Название	T кип. °C/ 1мм.рт.ст.	n_D^{20}	d_4^{20}	T пл. °C
Циклогексано-18-краун-6	175-177/1	1,6720	1,1202	30
18-краун-6	133-135/1	1,46950	1,0945	22

Предварительные испытания полученных краун-эфиров показали выраженную способность их к комплексообразованию и высокоселективную избирательность при экстракции металлов в различных средах.

Литература

1. Будагова Р.Н., Зейналов С.Б., Касумова Н.А. Синтез краун-эфиров – экстрагентов металлов // XIX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии: сб. науч. тр.- Волгоград, 2011, с.484.
2. Будагова Р.Н., Зейналов С.Б., Краун-эфиры альфа-фурилдиоксима // Международный конгресс по химии гетероциклических соединений. KOST-2015, Москва, 2015. с.321

ГЕТЕРОЦИКЛИЗАЦИЯ 2-ЦИКЛОГЕКСЕНИЛСУЛЬФАНИЛТИАЗОЛОВ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ГАЛОГЕНОВ

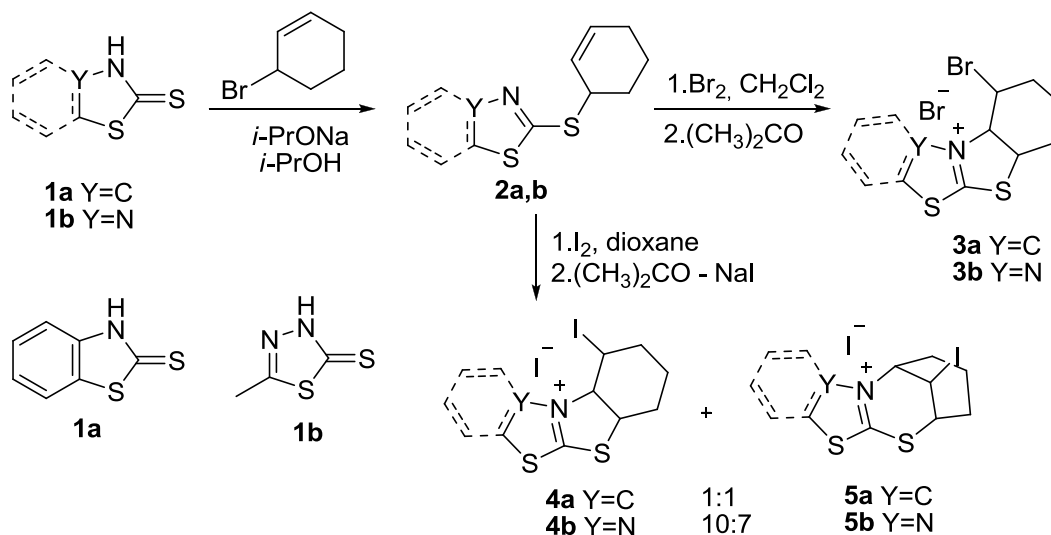
А.С. Валиулина, Н.М. Тарасова, Д.Г. Ким
Южно-Уральский государственный университет
Российская Федерация, 454080, г. Челябинск, просп. Ленина, 76.
e-mail: alena.valiulina@mail.ru

Взаимодействие 2-циклогексенилсульфанилпроизводных бензотиазола и 1,3,4-тиадиазола с иодом и бромом протекает в направлении электрофильной внутримолекулярной циклизации с образованием конденсированных систем 1,2,3,4,4а,11а-гексагидро[1,3]бензотиазоло[2,3-*b*][1,3]бензотиазолия, 3,4,5,6-тетрагидро-2Н-2,6-метано[1,3]тиазино[2,3-*b*][1,3]бензотиазолия, 4а,5,6,7,8,8а-гексагидро[1,3,4]тиадиазоло[2,3-*b*][1,3]бензотиазолия и 6,7,8,9-тетрагидро-5Н-5,9-метано[1,3,4]тиадиазоло[2,3-*b*][1,3]тиазиоциния.

Interaction of 2-cyclohexenylsulfanyl derivatives of benzothiazole and 1,3,4-thiadiazole with iodine and bromine proceeds in the direction of electrophilic intramolecular cyclization with formation of condensed system of 1,2,3,4,4а,11а-hexahydro[1,3]benzothiazolo[2,3-*b*][1,3]benzothiazolium, 3,4,5,6-tetrahydro-2H-2,6-methano[1,3]thiazocino[2,3-*b*][1,3]benzothiazolium, 2-methyl-4а,5,6,7,8,8а-hexahydro[1,3,4]thiadiazolo[2,3-*b*][1,3]benzothiazolium and 6,7,8,9-tetrahydro-5H-5,9-methano[1,3,4]thiadiazolo[2,3-*b*][1,3]thiazocinium.

Соединения рядов бензотиазола и 1,3,4-тиадиазола вызывают большой интерес как с точки зрения использования в качестве синтонов в тонком органическом синтезе, так и с точки зрения практического применения, в связи с ярко выраженной биологической активностью [1-3]. Таким образом, разработка методов синтеза новых производных данных гетероциклических систем остается актуальной задачей.

Нами осуществлен синтез 2-(2-циклогексенилсульфанил)бензотиазола (**2а**) и 2-(2-циклогексенилсульфанил)-5-метил-1,3,4-тиадиазола (**2б**) алкилированием 3-бромциклогексеном бензотиазол-2-тиона (**1а**) и 5-метил-1,3,4-тиадиазол-2-тиона (**1б**).



Впервые показано, что при взаимодействии циклогексенилпроизводных **2а,б** с бромом в дихлорметане в результате региоселективного протекания реакции образуются продукты гетероциклизации. Таким образом, нами были получены соответствующие бромиды 1-бromo-1,2,3,4,4а,11а-гексагидро[1,3]бензотиазоло[2,3-*b*][1,3]бензотиазолия (**3а**) и 5-бromo-2-метил-4а,5,6,7,8,8а-гексагидро[1,3,4]тиадиазоло[2,3-*b*][1,3]бензотиазолия (**3б**). Сигналы протонов ⁺NCH- групп расположены в характерной области 6.11 м.д. и 5.38 м.д., соответственно, для бромидов **3а** и **3б**.

При взаимодействии соединения **2а** с иодом в диоксане образуется смесь двух продуктов в соотношении 1:1, нерастворимых в ацетоне при комнатной температуре. Согласно данным ЯМР ¹H, первый продукт образуется в результате аннелирования тиазолового цикла и

представляет собой иодид 1-иод-1,2,3,4,4а,11а-гексагидро[1,3]бензотиазоло[2,3-*b*][1,3]бензотиазолия (**4a**), сигнал протона ⁺NCH-группы расположен при 6.11 м.д. Второй продукт, по-видимому, является результатом аннелирования тиазинового цикла и представляет собой иодид 13-иод-3,4,5,6-тертагидро-2*H*-2,6-метано[1,3]тиазино[2,3-*b*][1,3]бензотиазолия (**5a**), сигнал протона ⁺NCH-группы расположен при 5.46 м.д. В случае иодирования соединения **2b** аналогичным производному **2a** образом происходит аннелирование тиазолового и тиазинового циклов в процессе гетероциклизации. Продукты реакции были выделены в виде смеси иодидов 5-иод-2-метил-4а,5,6,7,8,8а-гексагидро[1,3,4]тиадиазоло[2,3-*b*][1,3]бензотиазолия (**4b**) и 11-иодо-2-метил-6,7,8,9-тетрагидро-5*H*-5,9-метано[1,3,4]тиадиазоло[2,3-*b*][1,3]тиазоциния (**5b**) в соотношении 10:7, сигналы протонов ⁺NCH-групп расположены при 5.38 м.д. и 5.18 м.д. для иодидов **4b** и **5b**, соответственно.

Строение полученных соединений подтверждено методами хромато-масс-спектрометрии и ЯМР ¹H.

Работа выполнена при поддержке Правительства РФ (Постановление №211 от 16.03.2013 г.), соглашение № 02.A03.21.0011.

Литература

1. Chen H.S., Li Zh. M., Han Y.F., Wang Zh. W. New Fungicidally Active Pyrazolyl-Substituted 1,3,4-Thiadiazole Compounds and Their Preparation // Chinese Chem. Lett. – 1999. – V. – 10. – № 5. – P. 365–366.
2. Патент А.М. Assignee: Merc & Co Inc. Methods and compositions for thrombolytic therapy. *Claremon, D.A., Friedman, P.A., Remy, D.C., Stern* US Pat. 4,968,494. Nov, 6. 1990. 10 p.
3. Peng X., Xie G., Wang Z., Lin H., Zhou T., Xiang P., Jiang Y., Yang S., Wei Y., Yu L., Zhao Y. SKLB-163, a new benzothiazole-2-thiol derivative, exhibits potent anticancer activity by affecting RhoGDI/JNK-1 signaling pathway // Citation: Cell Death and Disease. 2014. 5. P. 1143.

НОВЫЕ АМФИФИЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ НА ОСНОВЕ ПРОИЗВОДНЫХ 3,7-ДИАЗАБИЦИКЛО[3.3.1]НОНАНА КАК МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ НАНОКОНТЕЙНЕРОВ

П.Н. Веремеева, И.В. Гришина, Е.М. Бовина, О.В. Заборова,
А.В. Сыбачин, В.Л. Лаптева, В.А. Палюлин

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет
Российская Федерация, 119991, Москва, Ленинские горы, д.1, стр.3.

e-mail: alimeriya@yandex.ru

В настоящей работе описывается синтез липидоподобных амфифильных соединений на основе 3,7-диазабицикло[3.3.1]нонанов, способных встраиваться в липосомальную мембрану, претерпевать конформационные перестройки, тем самым повышая проницаемость липидного бислоя. В результате получают стимул-чувствительные липосомальные контейнеры, представляющие интерес для инкапсулирования и последующего высвобождения биологически активных соединений под действием таких внешних факторов, как изменение pH среды и комплексообразование с ионами металлов.

In the present article synthesis of lipid-like amphiphilic compounds based on 3,7-diazabicyclo[3.3.1]nonanes is being described, capable of incorporating into the lipid bilayer and further undergoing conformational reorganization, this is accompanied by formation of defects in the lipid packing and a sharp increase in the permeability of liposomal membrane. Such liposomal containers with stimulus-sensitive "molecular switchers" can be applied for encapsulation/release of drugs under external factors as pH changes and complexation with metal cations.

Одним из многообещающих направлений в современной науке является применение нанотехнологий. Хорошо изученными наночастицами являются липосомы. Липосомальные системы доставки обладают рядом преимуществ: меньшая токсичность, возможность адресной доставки лекарственного средства, меньший риск развития нежелательных реакций, что особенно актуально для лекарственных средств, используемых для химиотерапии [1]. Перспективными соединениями для модификации липосом, как нами показано в текущих исследованиях, являются производные 3,7-диазабицикло[3.3.1]нонана. Ранее было показано, что его производные с двумя алкильными радикалами при атомах азота в нейтральной или слабощелочной среде принимают конформацию кресло-ванна (КВ), а в кислой среде или при образовании комплексов с дикатионами – конформацию кресло-кресло (КК) с другой ориентацией заместителей [2]. Естественно было ожидать, что такие же конформационные перестройки будут характерны и для производных 3,7-диазабицикло[3.3.1]нонана с более длинными алкильными заместителями. Синтезированные производные 3,7-диазабицикло[3.3.1]нонана с длинными липофильными заместителями могут выполнять роль «молекулярных переключателей», которые будучи встроенными в липидный бислой липосом, при его взаимодействии с катионами металлов и протонировании способны стимулировать быстрый выход водорастворимых соединений из липосомальных контейнеров [3]. Была получена серия 3,7-диацилпроизводных 3,7-диазабицикло[3.3.1]нонан-9-она с различными липофильными заместителями у атома азота, серия 3,7-диалкилпроизводных 3,7-диазабицикло[3.3.1]нонан-9-она, серия S-содержащих производных 3,7-диазабицикло[3.3.1]нонан-9-она, изучены физико-химические параметры модифицированного синтезированными производными липидного бислоя.

Литература

1. The next generation of liposome delivery systems: recent experience with tumor-targeted, sterically-stabilized immunoliposomes and active-loading gradients / *Abra R. M., Bankert R. B., Chen F. et al.* // *J. Liposome Res.* — 2002. V. 12. — P. 1-3.
2. Topics in Stereochemistry / *Zefirov N.S., Palyulin V.A.* // *Topics in Stereochemistry.* -1991. V.20. -P. 171-230.
3. Bispidone-based switches for construction of stimulus-sensitive liposomal containers / *Veremeeva P.N., Lapteva V.L., Palyulin V.A., Sybachin A.V., Yaroslavov A.A., Zefirov N.S.* // *Tetrahedron.* -2014. -V.70. -P. 1408-1411.

УДК 54.05

НЕПРЕРЫВНЫЙ МАГНИЙОРГАНИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ МОНОМЕРОВ

А.В. Веселов, М.Ю. Филатов, К.Д. Магдеев, В.И. Ширяев

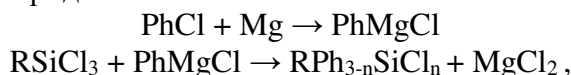
*Акционерное общество Государственный Научный Центр Государственный Научно-Исследовательский
Институт Химии и Технологии Элементоорганических соединений
Российская Федерация, 105118, Москва, Шоссе Энтузиастов, д. 38.
e-mail: xandrvt777@mail.ru*

Разработан высокоэффективный и малоопасный непрерывный магнийорганический синтез фенил(метил)хлорсиланов и фенил(метил)этоксисиланов – исходных мономеров для получения разнообразных термостойких жидкостей.

A highly effective and low-risk continuous organomagnesium synthesis of phenyl (methyl) chlorosilanes and phenyl (methyl) ethoxysilanes - the starting monomers for the preparation of a variety of heat-resistant liquids - has been developed.

Метилфенилсилоксаны различного строения нашли широкое применение в промышленности в качестве термостойких веществ с низкой упругостью паров и высокой химической инертностью [1].

Исходными мономерами для получения метилфенилсилоксанов являются метилфенилхлорсиланы, которые получают периодическим магнийорганическим методом из хлорсиланов и фенилмагнийхлорида.

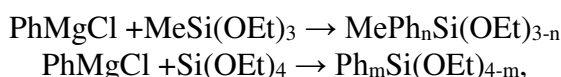


где R – Me, Ph; n = 1,2.

Однако в периодическом магнийорганическом синтезе не достигается высокая селективность процесса, так как образуются мономеры различной степени замещения [2]. Непрерывный магнийорганический синтез обладает рядом преимуществ по сравнению с периодическим синтезом: большая возможность влиять на селективность процесса подачей реагентов в реакционную зону, более высокая удельная производительность (моль*ч/ ед.об.), снижение пожароопасности (образовавшийся реактив Гриньяра почти сразу вступает в реакцию с хлорсиланом). Ранее в ГНИИХТЭОС был разработан высокоэффективный и малоопасный непрерывный синтез различных магнийорганических соединений [3]. В связи с потребностью в многотоннажном производстве метилфенилсилоксанов, непрерывный метод предпочтительнее периодического.

Используя фенилирование RSiCl_3 реактивом Гриньяра (PhMgCl), нами был разработан магнийорганический синтез дифенил-, метилфенил-, метилдифенил- и трифенилхлорсиланов. Работы проводили на установке, представленной на рис.1. Изменяя параметры процесса и соотношение реагентов, удалось значительно повысить селективность и удельную производительность процесса (примерно в 3 раза). Из фенилхлорсиланов нами были получены соответствующие фенилэтоксисиланы.

Те же фенилэтоксисиланы были синтезированы реакцией PhMgCl (получен непрерывным методом на той же установке) с $\text{MeSi}(\text{OEt})_3$ или с $\text{Si}(\text{OEt})_4$.



где n=1,2, а m=1-3.

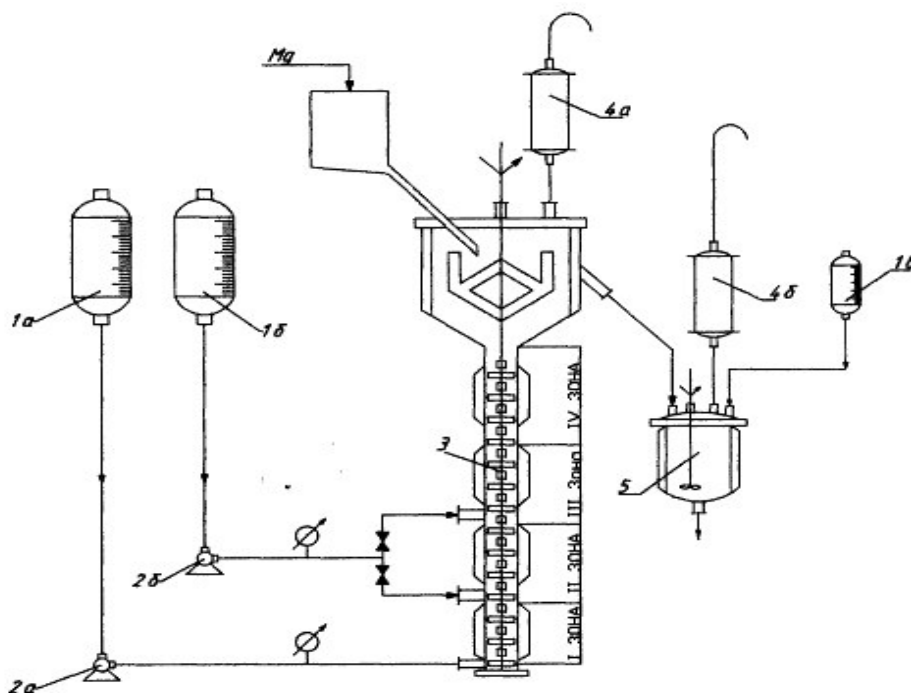


Рис.1. Принципиальная схема установки непрерывного магнийорганического синтеза
1а,б – расходные емкости; 2а,б – насосы; 3 – реактор; 4 – а,б – холодильники; 5 – сборник-реактор.

Из полученных образцов фенилалкоксисиланов методом управляемой ацидогидролитической поликонденсации синтезированы олиго(метил)фенилсилоксаны [4]. Образцы олиго(метил)фенилсилоксанов соответствовали нормам технических условий.

Литература

1. Хананашвили Л.М. Химия и технология элементоорганических мономеров и полимеров. М.: Химия. 1998. 528с.
2. Шелудяков В.Д., Соколов Н.М., Жунь В.И., Жаркова Н.М. и др. Получение метилдифенилхлорсилана. // Хим. Пром., 1983, № 6, с. 332-334.
3. Грачев А.А., Клочков А.О., Ширяев В.И. Непрерывный синтез магнийорганических соединений. //ЖПХ. 2012. т.85, № 4, с. 613-622.
4. Иванов А.Г. Управляемая ацидогидролитическая поликонденсация алкокси(органо)силанов и силоксанов. Автореферат канд. дисс., М., 2013, 25 с.

УДК 546.77:546.151:691.175: 535.37

ВЫСОКОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА И КЛАСТЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ МОЛИБДЕНА

Ю.А. Воротников¹, К.А. Брылев^{1,2}, М.А. Шестопапов^{1,2}, Ю.В. Миронов²¹ Институт неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН

Российская Федерация, 630090, г. Новосибирск, просп. ак. Лаврентьева, 3.

² Новосибирский государственный университет

Российская Федерация, 630090, г. Новосибирск, ул. Пирогова, 2.

e-mail: vorotnikov@niic.nsc.ru

Целью данной работы является получение высоколюминесцентных материалов на основе матрицы полиметилметакрилата (ПММА) и октаэдрических галогенидных кластерных комплексов молибдена $[\{Mo_6X_8\}L_6]$ (где X – Cl, Br или I и L – ароматические сульфонатные лиганды: пара-толуилсульфонат (OTs^-) и бензосульфонат ($PhSO_3^-$)).

The purpose of this work is to obtain highly luminescent materials based on polymethylmethacrylate (PMMA) and octahedral molybdenum cluster complexes $[\{Mo_6X_8\}L_6]$ (where X is Cl, Br or I and L is aromatic sulfonate ligands: p-toluenesulfonate (OTs^-) and benzenesulfonate ($PhSO_3^-$)).

Октаэдрические кластерные комплексы молибдена $[\{Mo_6X_8\}L_6]$ (где X – это внутренние лиганды Cl, Br или I и L – внешние органические или неорганические лиганды) активно исследуются в течение последних десятилетий благодаря наличию большого количества интересных свойств. Например, ярко выраженные люминесцентные свойства, а также способность выступать в роли сенситизатора в процессах генерации синглетного кислорода позволяют говорить о возможном применении комплексов в качестве допантов для получения люминесцентных материалов. В настоящее время большой популярностью пользуются различные органические полимеры, такие как полистирол, полиуретан, фторопласт, полиметилметакрилат и т.д. благодаря их оптической прозрачности, устойчивости и относительно невысокой цене. Кроме того, матрица прекрасно защищает допант от воздействия окружающей среды. Люминесцентные материалы на их основе в настоящее время находят ряд применений в таких областях, как лазерные технологии, световоды, люминесцентные солнечные концентраторы и др. Таким образом, включение комплексов в полимерную матрицу с целью получения функциональных материалов является крайне интересной задачей. В данной работе в качестве полимерной матрицы был выбран полиметилметакрилат (ПММА).

Относительно недавно в литературе было показано, что использование в качестве лигандов остатков сильных кислот значительно повышает люминесцентные свойства кластерных комплексов молибдена [1], поэтому на первом этапе был получен ряд комплексов с сильными анионами сульфокислот состава $(Bu_4N)_2[\{Mo_6X_8\}L_6]$, где X = Cl, Br или I; L = пара-толуилсульфонат (OTs^-) и бензосульфонат ($PhSO_3^-$). (Рисунок 1)

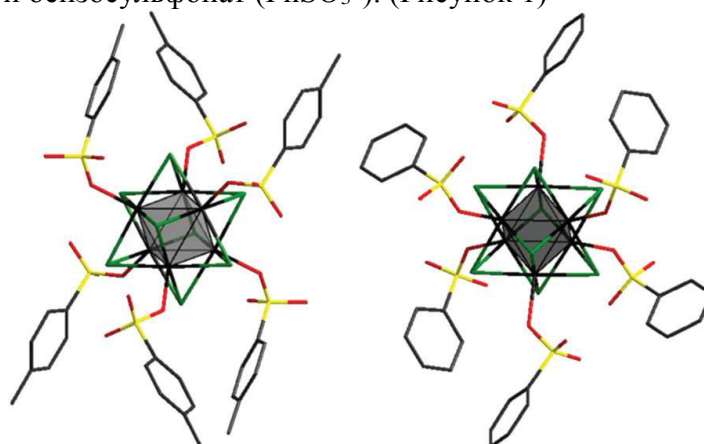


Рис. 1. Структура анионов кластерных комплексов $[\{Mo_6X_8\}(OTs)_6]^{2-}$ (слева) и $[\{Mo_6X_8\}(PhSO_3)_6]^{2-}$ (справа)

Изучение люминесцентных свойств комплексов показало, что наиболее высокими фотофизическими характеристиками обладает комплекс $(Bu_4N)_2[\{Mo_6I_8\}(OTs)_6]$: квантовый

выход ($\Phi_{эм}$) – 65%, время жизни люминесценции – 305 мкс. Таким образом, данный комплекс оказался наиболее предпочтительным кандидатом для дальнейшего включения в полимерную матрицу.

Следующим этапом работы стало получение материала на основе выбранного комплекса и ПММА. В качестве метода получения материала был выбран метод сополимеризации метилметакрилата и кластерного комплекса. При этом в составе катиона комплекса присутствует способная к полимеризации С=С связь, наличие которой также увеличивает растворимость комплекса в мономере. Для этого был получен кластерный комплекс состава $(dMDAEMA)_2[\{Mo_6I_8\}(OTs)_6]$, где $dMDAEMA = [2-(метакрилоилокси)этил]диметилдодециламмоний$. Наличие катиона в комплексе было доказано методом 1H ЯМР. Полученный комплекс действительно растворяется в мономере, однако максимально достигнутая концентрация составила 4 мг/мл. Вследствие этого было выбрано два метода полимеризации, а именно: полимеризация в чистом мономере и свободно-радикальная полимеризация в растворе хлорбензола. Проведение полимеризации в растворе хлорбензола позволило значительно увеличить концентрацию кластерного комплекса (4 мг/мл для полимеризации в чистом мономере и 100 мг/мл для свободно-радикальной полимеризации в растворе хлорбензола). В качестве инициатора полимеризации был использован азобисизобутиронитрил. Обоиими методами был получен ряд материалов с различным содержанием кластерного комплекса. Состав всех материалов был исследован методом 1H ЯМР. На спектрах всех материалов отсутствуют сигналы, относящиеся к связи С=С, что позволяет сделать вывод о полном протекании полимеризации и включении катиона в цепь полимера. Также все образцы были изучены методом гелепроникающей хроматографии. Было обнаружено, что включение комплекса в полимер вызывает умеренное снижение его молекулярной массы, что, по-видимому, связано со способностью комплекса выступать в роли ингибитора полимеризации. Изучение люминесцентных свойств показало, что при включении комплекса в матрицу люминесцентные свойства несколько уменьшаются, но все же остаются весьма высокими ($\Phi_{эм} \sim 20\%$ для обоих методов получения) в большом диапазоне концентраций. Методом электроспиннинга из материалов были получены волокна. Морфология волокон была изучена с помощью СЭМ и конфокальной микроскопии (Рисунок 2).

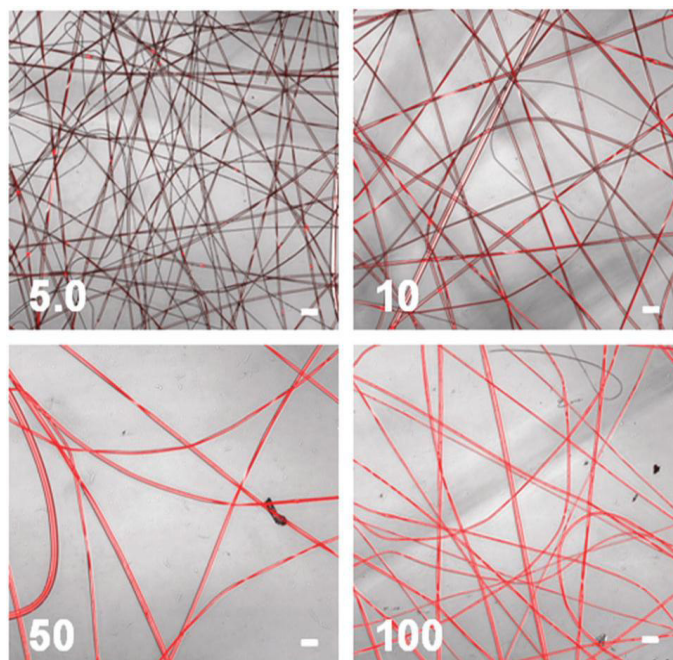


Рис.2. Фотографии волокон, полученные методом просвечивающей конфокальной микроскопии

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ №17-03-00140

Литература

1. М. А. Mikhailov, К. А. Brylev, Р. А. Abramov, Е. Sakuda, S. Akagi, A. Ito, N Kitamura, M. N. Sokolov, *Inorg. Chem.*, **2016**, *55*, 8437.

ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ОРГАНИЧЕСКИХ МАТРИЦ И КЛАСТЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ МОЛИБДЕНА

Н.А. Воротникова¹, А.А. Рядун¹, А.Ю. Алексеев², М.А. Шестопапов^{1,2}

¹ Институт Неорганической Химии им. А.В. Николаева Сибирского Отделения
Российской Академии Наук

Российская Федерация, 630090, Новосибирск, пр. академика Лаврентьева, 3.

² Научный Исследовательский Институт Экспериментальной и Клинической Медицины
Российская Федерация, 630117, Новосибирск, ул. Тимакова, 2.

e-mail: vorotnikova@niic.nsc.ru

Данная работа направлена на получение люминесцентных органических материалов различной морфологии, содержащих октаэдрические галогенидные кластерные комплексы молибдена общего состава $[\{Mo_6X_8\}L_6]$ ($X = Cl, Br$ или I, L – внешний лиганд, который может быть как органической, так и неорганической природы). Как для кластерных комплексов, так и для содержащих их материалов были изучены люминесцентные свойства. Кроме того, для многих материалов были изучены биологические свойства.

This work is aimed obtaining luminescent organic polymeric materials doped by octahedral molybdenum clusters $[\{Mo_6X_8\}L_6]$ ($X = Cl, Br$ or I, L – organic or inorganic apical ligand). Luminescent properties were studied both for new clusters and materials. Also biological testes were carried out for materials.

Октаэдрические галогенидные кластерные комплексы молибдена $[\{Mo_6X_8\}L_6]$ ($X = Cl, Br$ или I, L – внешний лиганд, который может быть как органической, так и неорганической природы) широко известны своими высокими показателями люминесценции с временами жизни люминесценции до нескольких сотен микросекунд. В литературе известно большое количество кластерных комплексов, у которых внешний лиганд представлен остатками кислот.

Основная задача, на выполнение которой направлена данная работа сводится к получению люминесцентных материалов на основе различных органических матриц и люминесцентных кластерных комплексов. Сейчас данная область химии переживает ренессанс ввиду открытия широчайшего спектра применений в областях медицины, биологии, электроники, оптики и т.д. В представленной работе основной упор сделан на био-медицинское применение.

Кластерные комплексы проявляют ярко-выраженную красную флуоресценцию при фотовозбуждении. Однако в присутствии молекулярного кислорода наблюдается резкое снижение эффективности свечения. Данное явление связано с тем, что при возбуждении комплекс способен передавать энергию триплетной форме кислорода и, как следствие, переводить его в активную синглетную форму. Однако кластерные комплексы молибдена зачастую нерастворимы либо неустойчивы в водных средах, в связи с чем возникла необходимость помещать комплексы в матрицы. Такой подход обоснован, во-первых, экранированием кластера от окружающей среды, а во-вторых, тем, что в случае получения частиц есть возможность получения устойчивых дисперсий.

В данной работе кластерные комплексы были помещены в различные органические матрицы, такие как полистирол, полиметилметакрилат, полимолочная кислота и фторопласты. На первом этапе в качестве модельной матрицы был взят полистирол (PS), который впоследствии был допирован (методом пропитки и методом синтеза «one pot» при помощи радикальной полимеризации) кластерным комплексом $[\{Mo_6X_8\}(NO_3)_6]^{2-}$ [1, 2]. Однако, должного эффекта по сохранению люминесцентных показателей кластерных комплексов и их способности генерировать синглетный кислород не было достигнуто.

В условиях дисперсионной радикальной сополимеризации стирола с метакриловой кислотой (PS-COOH) или с 4-винилпиридином (PS-Py) было изучено влияние кластерного комплекса $(Bu_4N)_2[\{Mo_6I_8\}(NO_3)_6]$ на рост полимерных цепей. Выявлено, что кластер выступает в роли ингибитора. Получены материалы $\{Mo_6X_8\}@PS-COOH$ и $\{Mo_6X_8\}@PS-Py$ со средним диаметром 600 нм (Рисунок 1). Изучены люминесцентные свойства. Полученные материалы не влияют на жизнедеятельность клеточных культур Нер-2.

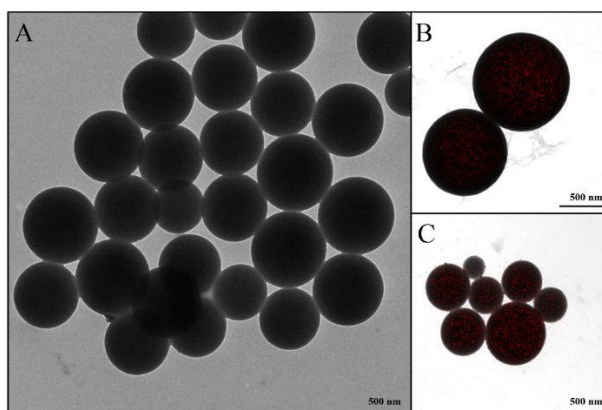


Рис. 1. Изображение ПЭМ для полимерных материалов PS-Py (A), $\{Mo_6I_8\}@PS-COOH$ (B) и $\{Mo_6I_8\}@PS-Py$ (C)

Далее в рамках нового этапа работы был впервые получен и охарактеризован кластерный комплекс состава $[\{Mo_6I_8\}(OOC(CF_2)_6CF_3)_6]^{2-}$, также записаны спектры люминесценции и рассчитаны значения квантовых выходов. Представленный кластерный комплекс хорошо растворим в сложных эфирах. В качестве матрицы был использован кислород-проницаемый фторированный полимер, который обладает чрезвычайно высокими показателями стойкости в условиях агрессивных сред. В ходе работы были получены люминесцентные материалы в виде пленок, волокон и наноразмерных частиц с высоким содержанием кластерного комплекса. Была изучена морфология полученных материалов с помощью сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии. Также были проведены первичные биологические тесты, которые показывают антибактериальную активность материалов за счет образования синглетной формы кислорода.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта президента Российской Федерации (проект №МК-180.2017.3).

Литература

1. O.A. Efremova, M.A. Shestopalov, N.A. Chirtsova, A.I. Smolentsev, Y.V. Mironov, N. Kitamura, K.A. Brylev, A.J. Sutherland, *Dalton Trans.*, **2014**, 43, 6021-6025.
2. N.A. Vorotnikova, O.A. Efremova, A.R. Tsygankova, K.A. Brylev, M.V. Edeleva, O.G. Kurskaya, A.J. Sutherland, A.M. Shestopalov, Y.V. Mironov, M.A. Shestopalov, *Polym. Adv. Technol.*, **2016**, 27, 7, 922-928.

УДК 547-326

ПОЛУЧЕНИЕ ТРИМЕТИЛЕНКАРБОНАТА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ РЕАКЦИИ ПЕРЕЭТЕРИФИКАЦИИ ДИМЕТИЛКАРБОНАТА

Алина Н. Галимова, В.А. Кузнецов, А.В. Пестов

Институт органического синтеза им. И. Я. Постовского УрО РАН
 Российская Федерация, 620137, Екатеринбург, ул. Софьи Ковалевской, 22.
 e-mail: aligalimova12@yandex.ru

Модифицирован метод получения триметиленкарбоната, основанный на переэтерификации диалкилкарбонатов. Использование диметилкарбоната позволяет получать триметиленкарбонат с выходом до 65%. Показано, что оптимизация условий проведения реакции переэтерификации обеспечивает наибольший выход продукта. Триметиленкарбонат является мономером для получения биоабсорбируемых и биоразлагаемых гомо- и сополимеров медицинского и общего назначения.

The method of obtaining trimethylene carbonate, based on the transesterification of dialkyl carbonates, has been modified. The use of dimethyl carbonate allows to obtain trimethylene carbonate with a yield of up to 65%. It is shown that optimization of the conditions for carrying out the transesterification reaction ensures the greatest yield of the product. Trimethylene carbonate is a monomer for the production of bioabsorbable and biodegradable homo- and copolymers of medical and general purpose.

В настоящее время хирургическим путем лечится большое количество заболеваний. При этом главный критерий любой операции – это сохранение здоровья пациента. Завершающий этап любого хирургического вмешательства – зашивание раны при помощи специальных нитей. Без саморассасывающихся нитей невозможны операции на внутренних органах, до которых хирург не может добраться для снятия швов. Одним из материалов для получения подобных рассасывающихся нитей является политриметиленкарбонат. Необходимо отметить, что в России ни триметиленкарбонат, ни полимер на его основе не производятся. Потребность в рассасываемых хирургических шовных материалах на основе его сополимеров обеспечивается материалами импортного происхождения. Ранее был разработан метод синтеза триметиленкарбоната для получения полимеров медицинского назначения из доступного сырья без использования фосгена, который основан на переэтерификации триметиленгликолем диалкилкарбонатов [1]. Диметилкарбонат, в отличие от других диалкилкарбонатов, является коммерчески доступным соединением, производимым не из карбонат-содержащего сырья [2]. Цель работы – разработка препаративной методики получения триметиленкарбоната на основе реакции переэтерификации диметилкарбоната.

Реакцию осуществляли при использовании натрия в качестве катализатора (Схема 1).

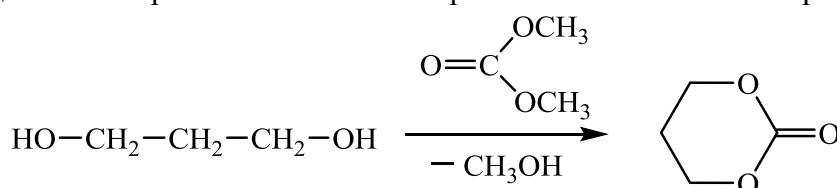


Схема 1. Получение триметиленкарбоната

Для процессов переэтерификации, выделения и очистки подобраны наилучшие временные и температурные условия. Выход продукта составил 61 %. Полученный продукт охарактеризован данными элементного анализа, ЯМР ¹H-спектроскопии и газовой хроматографией.

Сопоставление эффективности использования диалкилкарбонатов для синтеза триметиленкарбоната [1], показывает, что самым эффективным карбонатом является дибутилкарбонат. Тем не менее, его коммерческая доступность сильно ограничена, поэтому, несмотря на меньший выход триметиленкарбоната при использовании диметилкарбоната, в целом его применение делает данный метод эффективнее.

Литература

- Кузнецов В. А., Первова М. Г., Пестов А. В. Разработка комплексного подхода к синтезу триметиленкарбоната как мономера биоразлагаемых полимеров // ЖОрХ. 2014. Т. 50. № 5. С.668-672.
- Leino E., Maeki-Arvela P., Eta V., Murzin D.Yu., Salmi T., Mikkola J.-P. Conventional synthesis methods of short-chain dialkylcarbonates and novel production technology via direct route from alcohol and waste CO₂ // Applied Catalysis. A: General 2010. V. 383. P. 1-13.

СИНТЕЗ КОМПЛЕКСОНОВ НА ОСНОВЕ 2-ГИДРОКСИАЦЕТОФЕНОНА

Альбина Н. Галимова, И.С. Пузырев, А.В. Пестов

Институт органического синтеза им. И. Я. Постовского УрО РАН
Российская Федерация, 620137, Екатеринбург, ул. Софьи Ковалевской, 22.
e-mail: algalameb@gmail.com

Разработаны препаративные методики получения ряда бис(2-ацетилфенокси)алканов путем алкилирования 2'-гидроксиацетофенона дигалогенпроизводными. Синтезированы 1,2-бис(2-ацетилфенокси)этан, 1,3-бис(2-ацетилфенокси)пропан, 1,4-бис(2-ацетилфенокси)бутан и 1,5-бис(2-ацетилфенокси)пентан и осуществлены попытки использования их в конденсации Кневенегеля. Для ряда полученных тетракетонов синтезированы комплексы Cu(II), Co(II), Fe(III) и охарактеризован их состав.

Methods have been developed for the preparation of a number of bis (2-acetylphenoxy) alkanes by alkylation of the 2'-hydroxyacetophenone dihalogen derivatives. 1,2-bis (2-acetylphenoxy) ethane, 1,3-bis (2-acetylphenoxy) propane, 1,4-bis (2-acetylphenoxy) butane and 1,5-bis (2-acetylphenoxy) pentane were synthesized and Attempts to use them in Knoevenagel condensation. Complex tetraketones have synthesized the complexes Cu (II), Co (II), Fe (III) and characterize their composition.

Необходимость использования координационных соединений в таких прогрессивных областях как металлокомплексный катализ органических реакций, для создания новых медицинских препаратов, элементов молекулярной электроники и нелинейной оптики, требует использования координационных соединений сложного строения, содержащих в своем составе лиганды с дентатностью больше двух. Только в этом случае создается возможность полихелатирования, что обеспечивает необходимое пространственное расположение атомов относительно друг друга и, как следствие, проявление уникальных свойств координационных соединений. Таким образом, изучение строения координационных соединений в зависимости от закономерно изменяющегося строения лигандов дает возможность сформулировать выводы, характеризующие как фундаментальные проблемы формирования координационных соединений, так и прикладное значение их использования [1].

Работа направлена на разработку новых хелатирующих лигандов – производных 2'-гидроксиацетофенона, способных формировать кластерные комплексные соединения (Схема1).

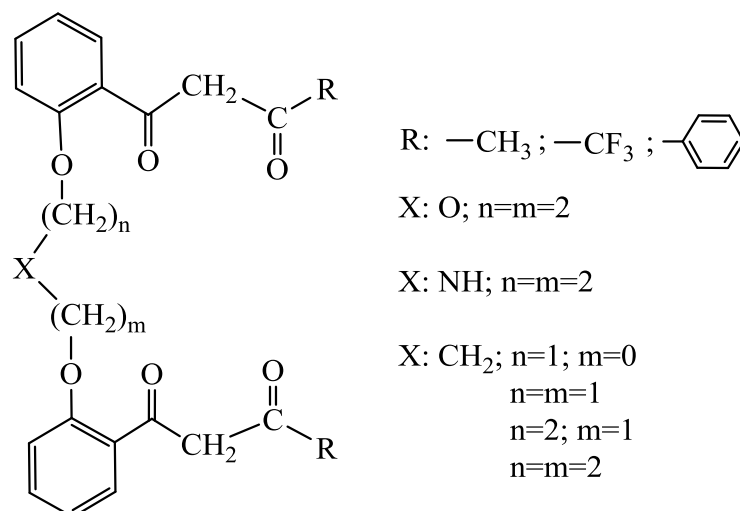


Схема 1. Общая формула нового типа хелатирующих лигандов, формируемых на основе 2'-гидроксиацетофенона

Алкилирование 2-гидроксиацетофенона осуществляли 1,2-дибромэтаном, 1,3-дибромпропаном, 1,4-дихлорбутаном и 1,5-дибромпентаном в ДМФА в присутствии K₂CO₃ [2]. Проведена оптимизация методик синтеза, позволившая повысить выход продуктов с 20-30% до

80-90%. Полученные бис(2-ацетилфенокси)алканы охарактеризованы данными элементного анализа, ИК- и ЯМР ^1H спектроскопии и рентгеноструктурного анализа.

Дальнейшую конденсацию бис(2-ацетилфенокси)алканов с рядом сложных эфиров проводили с использованием стандартных оснований и растворителей. Проведение реакции этилацетата с 1,2-бис(2-ацетилфенокси)этаном, 1,3-бис(2-ацетилфенокси)пропаном в присутствии гидрида лития и натрия, этилата натрия, тетрабутоксититана в 1,4-диоксане желаемых продуктов конденсации не обеспечил. Замена 1,4-диоксана на моноглим позволила получить продукт конденсации в случае бис(2-ацетилфенокси)алканов и трифторэтилацетата. Для каждого соединения подобран специфический растворитель для перекристаллизации, выход продуктов количественный. Полученные трифторметил-содержащие тетракетоны охарактеризованы данными элементного анализа, ИК- и ЯМР ^1H спектроскопии.

Литература

- 1 Пестов А. В., Слепухин П. А., Чарушин В. Н. Хелатные комплексы меди и никеля с полиентатными N,O-лигандами: строение и магнитные свойства многоядерных комплексов // *Успехи химии*, Т. 84 (2015). С. 310-333.
- 2 Mayekar N.V, Chattopadhyay S., Nayak S.K. An efficient synthetic strategy for geometrically pure symmetrical and unsymmetrical hydroxystilbenes via McMurry coupling // *Synthesis* V. 13 (2003). P. 2041-2046.

СИНТЕЗ 1,2,4,5-ТЕТРАКИС(ФЕНИЛТИО)БЕНЗОЛОВ ИЗ 1,3-ДИХЛОР-4,6-ДИНИТРОБЕНЗОЛА

П.Д. Гопанюк, Р.С. Бегунов, А.А. Соколов

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
«Ярославский государственный университет им. П.Г. Демидова»
Российская Федерация, 150000, г. Ярославль, ул. Советская, д. 14.
e-mail: polina-gopanyuk@mail.ru

Осуществлён синтез 1,2,4,5-тетраakis(фенилтио)бензолов при взаимодействии 1,3-дихлор-4,6-динитробензола с тиофенолом и 4-хлортиофенолом. Исследовано влияние основных факторов на процесс нуклеофильного замещения. Структура продуктов изучена с помощью ЯМР-, ИК-спектроскопии и масс-спектрометрии.

Synthesis of 1,2,4,5-tetrakis(phenylthio)benzenes by the reaction of 1,3-dichloro-4,6-dinitrobenzene with thiophenol and 4-chlorothiophenol was carried out. The influence of the key factors on the process of nucleophilic substitution was investigated. The structure of the products was studied by NMR, IR spectroscopy and mass spectrometry.

n-Разветвленные молекулы (при $n > 3$) формируют кристаллические соединения включения в форме каналов или закрытых клеток - клатратов [1]. Примерами данных структур являются гекса- [2] и тетразамещенные бензолы [3]. В случае последних большой перспективностью обладают 1,2,4,5-тетраakis(фенилсульфонил)бензолы, способные к эффективному образованию комплексов типа «гость-хозяин» с полярными молекулами-гостями [3], что может найти применение в процессах разделения веществ (в том числе рацематов), а также осуществления стереоселективных реакций, хранения нестойких молекул и радикалов.

В настоящее время методы синтеза подобных тетразамещенных производных бензола малоэффективны и трудоемки [4]. Для устранения данных недостатков нами был предложен новый двухстадийный способ получения таких структур при взаимодействии 1,3-дихлор-4,6-динитробензола (**1**) с тиофенолом (**2**) с формированием пятиядерного соединения – 1,2,4,5-тетраakis(фенилтио)бензола (**3**). На втором этапе происходит окисление **3** до целевого тетрасульфона.

Выбор соединения **1** в качестве субстрата обусловлен наличием 4 потенциальных уходящих групп: двух атомов хлора и двух нитрогрупп, способных замещаться при действии нуклеофила.

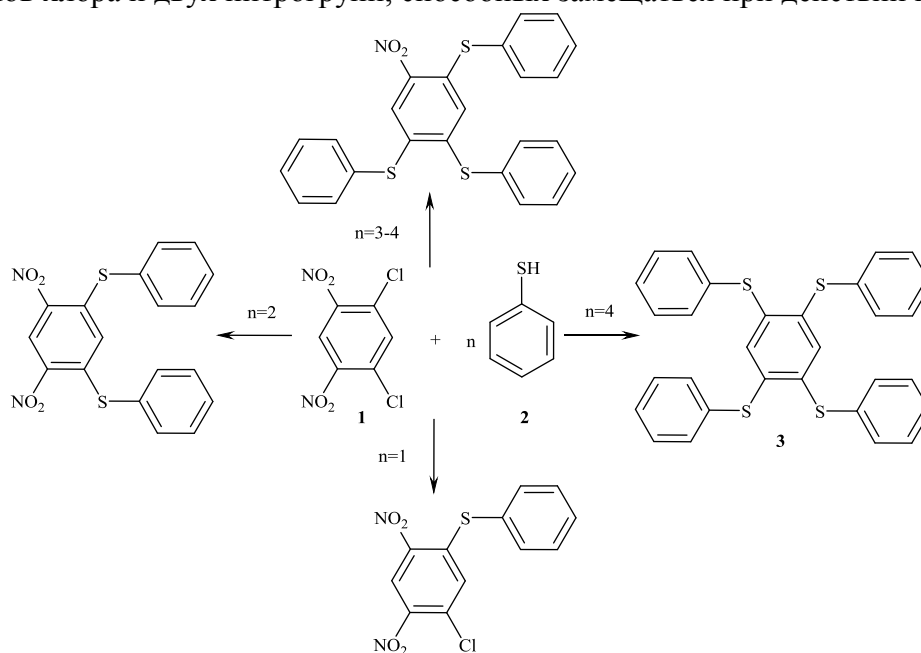


Схема 1

Было изучено влияние количества реагента, природы растворителя, температуры и времени реакции на структуру и соотношение образующихся продуктов. Был установлен интересный факт замещения в соединении **1** помимо атомов хлора, активированных двумя электроноакцепторными заместителями, нитрогрупп (схема 1).

Строение целевого продукта - 1,2,4,5-тетракис(фенилтио)бензола (**3**) было доказано с помощью ^1H ЯМР-спектроскопии (рис. 1), масс-спектрометрии и ИК-спектроскопии.

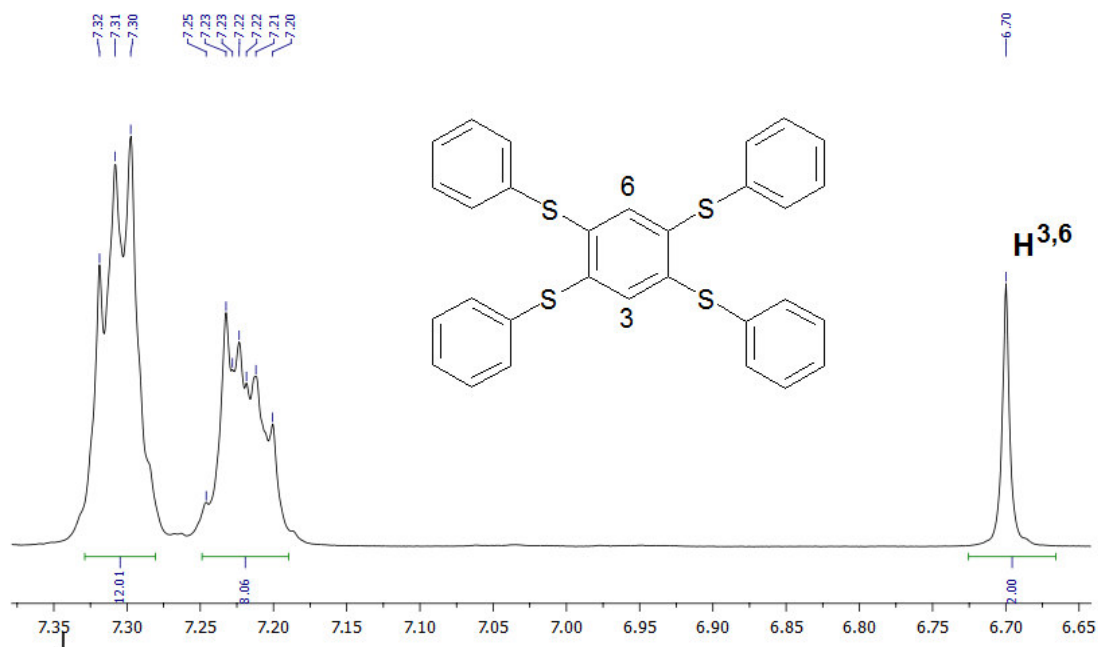


Рис. 1. ^1H ЯМР-спектр 1,2,4,5-тетракис(фенилтио)бензола (Bruker DRX400, 400 МГц, $\text{DMSO-}d_6$, 303 К)

Полученные данные были использованы также для синтеза 1,2,4,5-тетракис((4-хлорфенил)тио)бензола (**5**) при взаимодействии **1** с 4-хлортиофенолом (**4**) (схема 2).

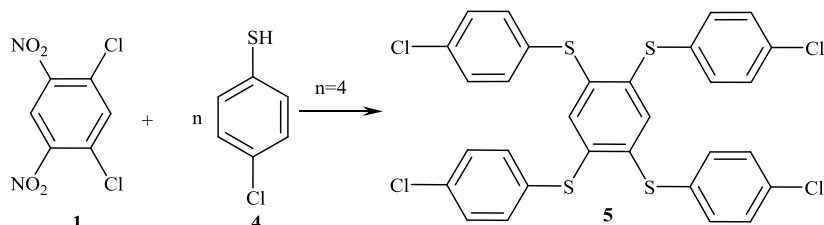


Схема 2

Синтезированные пятиядерные вещества **3** и **5** были окислены в системе уксусная кислота/ H_2O_2 до соответствующих 1,2,4,5-тетракис(фенилсульфонил)бензолов. Соединения **3** и **5** могут участвовать также в других химических превращениях, позволяющих получать ядра для формирования новых ароматических дендримеров.

Литература

1. MacNicol D. D., Downing, G. A. Comprehensive Supramolecular Chemistry, vol. 6 (ed. MacNicol D. D., Toda F., Bishop R.). Oxford: Pergamon, 1996, ch. 14.
2. Inclusion Compounds. ed. Atwood J. L., Davies J. E. D., MacNicol D. D. Oxford: Academic Press, 1984, vol. 2, ch. 5.
3. Farrugia L.J., Gall J.H., MacNicol D.D. 1,2,4,5-Tetrakis(phenylsulfonyl)benzene: a novel quadruped host with D_2 symmetry having ordered sulfolane and cycloheptanone guests // ChemComm. – 2012. – V. 48. – P. 10600-10602.
4. Witulski B., Senft S., Thum A. Palladium-catalyzed multiple aryl aminations of polybromobenzenes // Synlett. – 1998. – V.1998, №5. – P. 504-506.

УДК. 547.1'186;539.26;548.312.5

ПСЕВДОГАЛОГЕНИДЫ И ОКСИД ТРИС(2,6-ДИМЕТОКСИФЕНИЛСУРЬМЫ). СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ

И.П. Гринишак, И.В. Егорова

ФГБОУ ВО «БГПУ»

Российская Федерация, 675000, г. Благовещенск, ул. Ленина, д. 104.

e-mail: grinishak_3@mail.ru

Синтезированы производные трис(2,6-диметоксифенил)сурьмы общей формулы $[(2,6\text{-OMe})_2\text{C}_6\text{H}_3]_3\text{SbX}_{3-n}$, где $X = \text{OCN}, \text{SCN}, \text{N}_3, \text{O}$, $n=1-2$. Структура диазида, диизоцианата и оксида трис(2,6-диметоксифенил)сурьмы установлено методом рентгеноструктурного анализа.

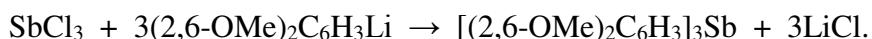
A new series of tris(2,6-dimethoxyphenyl)antimony derivatives of general formula $[(2,6\text{-OMe})_2\text{C}_6\text{H}_3]_3\text{SbX}_{3-n}$ was synthesized, where $X = \text{OCN}, \text{SCN}, \text{N}_3, \text{O}$, $n=1-2$. The structure of tris(2,6-dimethoxyphenyl)antimony diazide, diisocyanate, oxide was further confirmed using single crystal X-ray diffraction analysis.

К настоящему времени накоплен значительный эмпирический опыт, свидетельствующий о возможности применения сурьмаорганических соединений в качестве реагентов и катализаторов органического синтеза [1], проводятся исследования на предмет противораковой и антибактериальной активности [2-4].

На данный момент структурно охарактеризовано большое число соединений сурьмы общей формулы Ph_3SbX_2 , Ph_3SbY (X – моно-, Y – бидентатный лиганд), в то время как производные сурьмы, содержащие в ароматическом кольце группы с потенциальными координирующими центрами, остаются малоизученными [5]. Интерес к таким соединениям определяется их высоким синтетическим потенциалом. В связи с этим, синтез новых соединений, изучение их структурной организации и физико-химических свойств позволят расширить спектр их применения.

Цель исследования – разработка методов синтеза, изучение строения и свойств новых органических производных пятивалентной сурьмы общей формулы $[(2,6\text{-OMe})_2\text{C}_6\text{H}_3]_3\text{SbX}_{3-n}$, где $X = \text{Br}, \text{OCN}, \text{SCN}, \text{N}_3, \text{O}$; n – дентатность лиганда ($n = 1-2$).

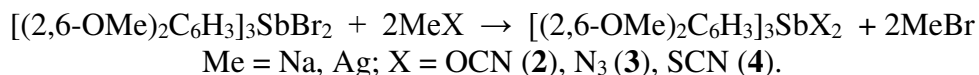
Синтез трис(2,6-диметоксифенил)сурьмы (**1**) с выходом 72% проводили в диэтиловом эфире по схеме:



Элементарная ячейка кристалла (**1**) содержит две структурно независимые молекулы, каждая из которых принимает характерную для данного типа соединений конфигурацию тригональной пирамиды.

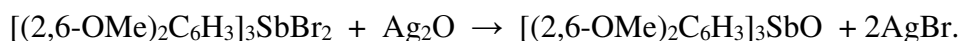
Переход $\text{Sb(III)} \rightarrow \text{Sb(V)}$ осуществлен окислением триорганилсурьмы бромом в среде четыреххлористого углерода.

Синтез диизоцианата, дитиоцианата, диазида трис(2,6-диметоксифенил)сурьмы проводили в среде безводного метанола по схеме:



По данным рентгеноструктурного анализа молекулы соединений (**2**) и (**3**) имеют искаженную тригонально-бипирамидальную конфигурацию; *imco*-углеродные атомы ароматических лигандов лежат в экваториальной плоскости, псевдогалогенидные заместители занимают апикальные позиции политопа. Аксиальные углы в молекулах соединений составляют $178.79(7)^\circ$ (**2**), $174.6(4)$ – $178.9(4)^\circ$ (**3**); длины связей $\text{Sb}-\text{C}$ 2.0937 – $2.1014(19)$ Å (**2**), $2.080(14)$ – $2.149(12)$ Å (**3**) меньше суммы ковалентных радиусов данных атомов, равной 2.19 Å [6].

Оксид трис(2,6-диметоксифенил)сурьмы (**5**) синтезирован из дибромиды трис(2,6-диметоксифенил)сурьмы и оксида серебра в диметилсульфоксиде по схеме:



Строение оксида трис(2,6-диметоксифенил)сурьмы установлено методом РСА. Соединение является первым структурно охарактеризованным мономерным оксидом триорганилсурьмы.

В кристалле имеются две симметрически неэквивалентные молекулы. Координационный полиэдр атомов сурьмы в соединении представляет собой искаженный тетраэдр с тремя атомами углерода арильных заместителей и атомом кислорода в вершинах [7]. Значения длин связей Sb–O 1.914(3), 1.918(3) Å превышают сумму ковалентных радиусов данных атомов с двойными связями, равную 1.86 Å, при сумме радиусов атомов с одинарными связями 2.07 Å [8].

Псевдогалогениды и оксид трис(2,6-диметоксифенил)сурьмы представляют собой бесцветные кристаллические вещества, хорошо растворимые в хлороформе, ДМСО, ДМФА; устойчивы к кислороду воздуха, плавятся с разложением.

Выходы, температуры плавления полученных производных трис(2,6-диметоксифенил)сурьмы составили 95%, 142 °С (**2**), 72%, 184 °С (**3**), 68%, 174 °С (**4**), 89%, 152 °С (**5**).

Литература

1. Synthetic Applications of Organoantimony Compounds / Y. Huang // *Acc. Chem. Res.* – 1992. – Vol. 25, iss. 4. – P. 182–187. – doi: 10.1021/ar00016a002.
2. Antimony(V) and Bismuth(V) Complexes of Lapachol: Synthesis, Crystal Structure and Cytotoxic Activity / L.G. Oliveira, M.M. Silva, F.C.S. Paula, E.C. Pereira-Maia, C.L. Donnici, C.A. Simone, F. Frézard, E.N.S. Júnior, C. Demicheli // *Molecules.* – 2011. – Vol. 16, iss. 12. – P.10314–10323. – doi:10.3390/molecules161210314.
3. Synthesis, crystal structures and in vitro antitumor activities of some organoantimony arylhydroxamates / G. Wang, Y. Lua, J. Xiaoa, L. Yua, H. Songa, J. Lia // *J. Organomet. Chem.* – 2005. – Vol. 690, iss. 1. – P. 151–156. – doi: 10.1016/j.jorganchem.2004.09.002.
4. Novel Triphenylantimony(V) and Triphenylbismuth(V) Complexes with Benzoic Acid Derivatives: Structural Characterization, in Vitro Antileishmanial and Antibacterial Activities and Cytotoxicity against Macrophages // A. Islam, J.G. Da Silva, F.M. Berbet, S.M. da Silva, B.L. Rodrigues, H. Beraldo, M.N. Melo, F. Frézard, C. Demicheli // *Molecules.* – 2014. Vol. 19, iss. 5. – P. 6009–6030. – doi: 10.3390/molecules19056009.
5. Cambridge Structural Database System, v. 5.38, 2016.
6. Бацанов С.С. Атомные радиусы элементов // *ЖНХ.* – 1991. – Т. 36. – Вып. 12. – С. 3015–3037; Batsanov S.S. // *Russ. J. Inorg. Chem.* – 1991. – Vol. 36. – P. 1694–1705.
7. Егорова И. В., Жидков В. В., Гринишак И. П., Родионова Н. А. Новые сурьмаорганические соединения [(2,6-ОМе)₂С₆Н₃]₃СbО и [(2,6-ОМе)₂С₆Н₃]₃Сb(НСО)₂·0.5(СН₃)₂СО. Синтез и строение // *ЖОХ.* – 2016. – Т. 86. – В. 11. – С. 1841–1848; Egorova I.V., Zhidkov V.V., Grinishak I.P., Rodionova N.A. // *Zh. Obshch. Khim. (Russ. J. Gen. Chem).* «New organoantimony(V) compounds: [(2,6-OMe)₂C₆H₃]₃SbO и [(2,6-OMe)₂C₆H₃]₃Sb(NCO)₂·0.5(CH₃)₂CO. Synthesis and structure» V. 86. – N. 11. – P. 2484–2491. – doi:10.1134/S1070363216110141.
8. Pauling L. The Nature of the Chemical Bond Linus Pauling. – NY: Cornell University Press. Ithaca, 1960. – P. 644.

СИНТЕЗ НОВОГО ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКОГО ХИНОНА С ПОТЕНЦИАЛЬНОЙ ПРОТИВООПУХОЛЕВОЙ АКТИВНОСТЬЮ

Д.А. Громова, Р.С. Бегунов, А.А. Соколов

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
«Ярославский государственный университет им. П.Г. Демидова»
Российская Федерация, 150000, г. Ярославль, ул. Советская, д. 14.
e-mail: iveco1996@yandex.ru

Разработан способ синтеза нового конденсированного пятиядерного гетероциклического хинона – 4а,5b-10,12-тетраазаиндено[2,1-*b*]флуорен-5,11-диона, включающий синтез гетероциклического ядра и его дальнейшую функционализацию. Для трансформации ароматических аминов в хиноны предложена новая окислительная система – KNO_3/H_2SO_4 .

A method has been developed for the synthesis of a new condensed 5-nuclear heterocyclic quinone - 4a,5b-10,12-tetraazaindeno[2,1-*b*]fluorene-5,11-dione, which involves the synthesis of a heterocyclic core and its further functionalization. For the transformation of aromatic amines into quinones, a new oxidizing system, KNO_3/H_2SO_4 , was proposed.

В современной химиотерапии рака большой интерес представляют препараты, обладающие направленным и селективным действием. Известно, что во многих злокачественных опухолях повышен уровень фермента ДТ-диафоразы [1-2], способного восстанавливать лекарственные средства (ЛС), тем самым активируя их только в раковых клетках. Данный механизм характерен для ЛС митомицина С и ряда других гетероциклических хинонов, например, 4а,5b,10,12-тетраазаинденофлуорен-5,11-дионов, имеющих сопоставимый с коммерческими ЛС уровень биологической активности [3-4].

Вместе с тем, существующие способы синтеза подобных азагетероциклических хинонов являются многостадийными процессами, требующими жёстких условий реакций, а также использования дорогостоящих реагентов. Из-за малой доступности остаётся малоизученным влияние структуры хинона на противоопухолевую активность. Все исследованные 4а,6,10а,12- и 4а,5b,10,12-тетраазаинденофлуорен-5,11-дионов содержат насыщенные гетероциклические фрагменты, то есть имеют не плоскую пространственную структуру. Поэтому с целью расширения структурного разнообразия известных конденсированных азагетероциклических хинонов и установления взаимосвязи структура/свойства, нами был разработан эффективный способ синтеза нового, полностью ароматического, 4а,5b,10,12-тетраазаиндено[2,1-*b*]флуорен-5,11-диона из легкодоступных соединений.

Структура данного хинона была получена в результате виртуального скрининга с помощью программы PASS (<http://www.pharmaexpert.ru/PASSOnline/>: с вероятностью $P_a = 0.83$ можно ожидать проявления соединением противоопухолевой активности).

В литературе был обнаружен только один пример синтеза пентациклического ядра данного хинона в достаточно жёстких условиях с суммарным выходом менее 20% [5]. В качестве нового способа синтеза скаффолда нами был использован процесс восстановительной циклизации дихлорида 1,1'-(4,6-динитро-1,3-фенилен)бис(пиридиния) (**1**) (см. схема 1), легко получаемого из пиридина и 1,3-дихлор-4,6-динитробензола в результате реакции кватернизации.

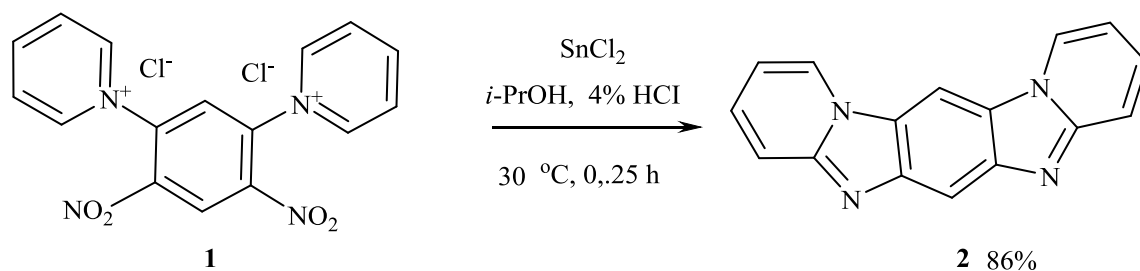


Схема 1

Подбор оптимальных условий процесса позволил получить целевое соединение с выходом 86%.

Синтез хинона проводили по следующей схеме, которая включала в себя стадии нитрования, восстановления и окисления (см. схема 2).

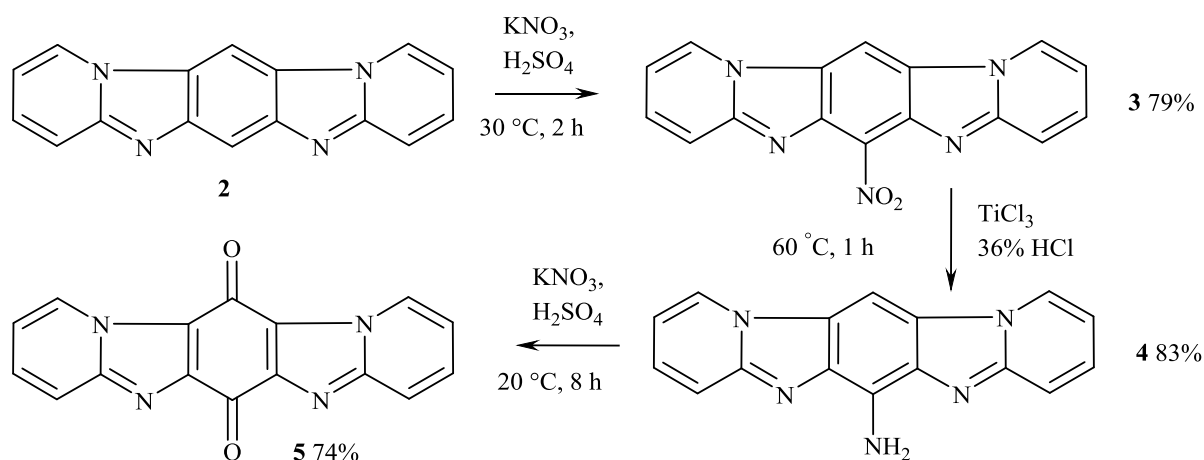


Схема 2

Превращение ароматических аминов в хиноны обычно осуществляют с помощью очень дорогостоящей соли Фреми в нейтральной среде [6-7]. Поэтому нами был осуществлён поиск замены данного окислителя. Как оказалось, известные окислительные системы ($K_2Cr_2O_7/H_2SO_4$ [8] и MnO_2/H_2SO_4) были малоэффективны. Выход 4а,5b-10,12-тетраазаиндено[2,1-b]флуорен-5,11-диона **5** составил 14 и 31%, соответственно. Поэтому был осуществлён подбор новых окислителей, с помощью которых возможно осуществить превращение ароматических аминов в хиноны. В результате этих исследований была предложена новая окислительная система $KNO_3 - H_2SO_4$ (конц). Установление факторов, влияющих на процесс окисления, позволило подобрать наиболее оптимальные условия синтеза. В результате хинон **5** был получен с выходом 74%. Структура продукта была изучена с помощью ЯМР 1H , ^{13}C - спектроскопии, масс-спектрометрии, а также рентгеноструктурного анализа монокристаллов.

Литература

1. Ross D., Siegel D. NAD(P)H:Quinone Oxidoreductase 1 (NQO1, DT-Diaphorase), Functions and Pharmacogenetics // *Methods Enzymol.* – 2004. – V. 382. – P. 115–144.
2. Ke L., Fang N., Hai-Ping H., Guang-Ji W. Advances on structure-activity relationship of NQO1-targeting antitumor quinones // *Chinese Journal of Natural Medicines.* – 2012. – V. 10, №3. – P. 0170-0176.
3. Fagan V., Bonham S., Carty M. P., Aldabbagh F. One-pot double intramolecular homolytic aromatic substitution routes to dialicyclic ring fused imidazobenzimidazolequinones and preliminary analysis of anticancer activity // *Org. Biomol. Chem.* – 2010. – V.8, is.14. – P. 3149–3156.
4. Suleman A., Skibo E.B. A Comprehensive Study of the Active Site Residues of DT-Diaphorase: Rational Design of Benzimidazolediones as DT-Diaphorase Substrates // *J. Med. Chem.* – 2002. – V. 45. – P. 1211-1220.
5. Бакланов М.В., Фролов А.Н. Гетероатомная фотоциклизация III. Синтез гетериламинопроизводных пиридо[1,2-а]бензимидазола // *Журн. орг. химии.* – 1992. – Т. 28, №2. – С. 390-394.
6. Abraham I., Joshi R., Pardasani P., Pardasani R.T. Recent Advances in 1,4-Benzoquinone Chemistry // *J. Braz. Chem. Soc.* – 2011. – V.22, №3. – P. 385-421.
7. Fagan V., Bonham S., McArdle P., Carty M. P., Aldabbagh F. Synthesis and Toxicity of New Ring-Fused Imidazo[5,4-f]benzimidazolequinones and Mechanism Using Amine N-Oxide Cyclizations // *Eur. J. Org. Chem.* – 2012. – V. 2012. – P. 1967-1975.
8. Ryu C.-K., Park R.-E., Ma M.-Y., Nho J.-H. Synthesis and antifungal activity of 6-aryl amino-phthalazine-5,8-diones and 6,7-bis(arylthio)-phthalazine-5,8-diones // *Bioorg. Med. Chem. Lett.* – 2007. - V. 17. – P. 2577–2580.

УДК 661.746.2:544.56

СИНТЕЗ ПОЛИМОЛОЧНОЙ КИСЛОТЫ В УСЛОВИЯХ МИКРОВОЛНОВОГО ОБЛУЧЕНИЯ

А.О. Гусар¹, В.Е. Харитонов²¹Национальный исследовательский Томский политехнический университет
Российская Федерация, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30.²Национальный исследовательский Томский государственный университет
Российская Федерация, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 36.e-mail: aog14@tpu.ru

Исследовано влияние мощности микроволнового облучения (МВО), времени, природы и количества катализатора/сокатализатора на полимеризацию олигомеров молочной кислоты (ОМК). Показано, что оптимальная мощность МВО для полимеризации ОМК составляет 280 Вт. Активность катализатора изменяется в следующем ряду: октаоат олова ($\text{Sn}(\text{Oct})_2$) > толуолсульфо кислота (ТСК) > аминокислоты. Оптимальное количество катализатора для $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ составляет 0,03% масс., а для ТСК и аминокислот - 0,3% масс. Высказано предположение о наличие «микроволнового эффекта» при полимеризации ОМК в условиях МВО.

The effect of microwave irradiation power (MWI), time, nature and amount of catalyst / cocatalyst on the polymerization of lactic acid oligomers (OLA) was studied. It is shown that the optimum MWI power for OMC polymerization is 280 W. The activity of the catalyst varies in the following sequence: stannous octanoate ($\text{Sn}(\text{Oct})_2$) > toluenesulfonic acid (TSA) > amino acids. The optimum amount of catalyst for $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ is 0.03% by weight, and for TSA and amino acids 0.3% by weight. It is suggested that there is a "microwave effect" in the polymerization of OLA under conditions of MWI.

В последние годы возрос интерес к исследованиям, связанным с поиском и созданием новых энерго- и ресурсосберегающих технологий. Применение МВО позволяет существенно сократить время проведения реакций, увеличить выход и молекулярную массу продукта, разрабатывать ресурсоэффективные и экологически чистые методы синтеза биологически активных соединений [1].

Использование полимолочной кислоты (ПМК) в медицине обусловлено тем, что не вызывает аллергических, воспалительных и других вредных реакций в живых организмах и полностью разлагается на нетоксичные, участвующие в метаболизме продукты [2-3]. Применение ПМК наиболее актуально в качестве носителей лекарственных препаратов в системах с их контролируемым высвобождением, тканевой инженерии и фармакологии, при изготовлении имплантантов в качестве бесшовного материала и др.

Полимеризация лактидов и ОМК в условиях МВО позволяет сократить время синтеза с часов до минут [1,4]. Однако влияние мощности излучения, времени полимеризации, природы и количества катализатора/сокатализатора изучены недостаточно.

Целью данного исследования является изучение кинетики полимеризации ОМК в присутствии $\text{Sn}(\text{Oct})_2$, аминокислот и ТСК при различной мощности МВО.

Исследование в качестве катализаторов ТСК и аминокислот обусловлено тем, что для применения в медицине и фармакологии присутствие примесей металлов нежелательно [4].

Полимеризацию молочной кислоты (МК) проводили в мультимодальном реакторе в вакууме при барботировании азотом при мощностях МВО 130, 280, 360 Вт.

20 г ОМК загружали в стеклянную термостойкую колбу 100 мл. и добавляли катализаторы в количестве 0,03-0,3 %: аминокислоты/трет-бутиловый спирт (t-BS); аминокислоты/бензиловый спирт (BzS); ТСК; $\text{Sn}(\text{Oct})_2/\text{Bz}$. Затем колбу помещали в микроволновой реактор и барботировали азот (p=200 мм.рт.ст.) при различных мощностях МВО.

Полимеризацию ПМК в условиях МВО проводили по схеме, приведенной на рис. 1.

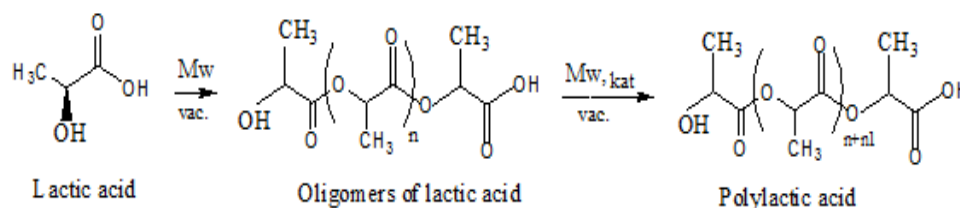


Рис.1 Синтез полимолочной кислоты

На рис.2. представлены кинетические кривые реакции полимеризации ОМК в присутствии α -аланина (α -Ala). Из приведенных данных следует, что при использовании в качестве сложного катализатора t-BS скорость полимеризации в 2 раза больше. Следует отметить, что в отсутствие спиртов полимеризация ОМК в присутствии аминокислот и $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ практически не протекает [3-4].

Установлено, что каталитическая активность исследованных аминокислот при мощности 280 Вт изменяется в ряду: β -Phe- α -Ala > Gly > α -Ala > β -Ala, при этом оптимальное количество катализатора составляет 0,3 масс. %.

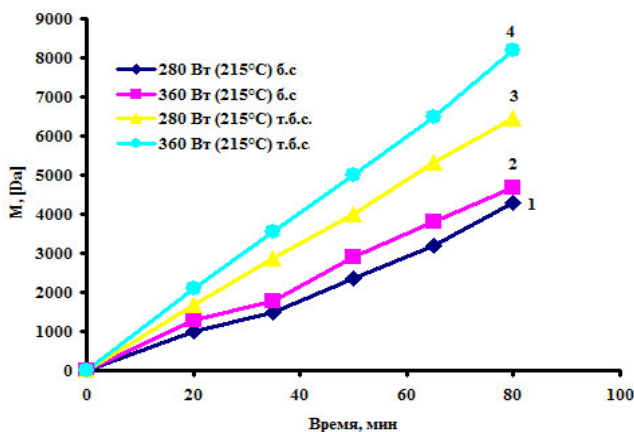


Рис.2. Кинетические кривые полимеризации ОМК в присутствии 0,3 масс.% катализатора в условиях МВО: α -Ala /Bz (1:1) при 280 Вт (1), 360 Вт (2); α -Ala /t-BS (1:1) при 280 Вт (3), 360 Вт (4)

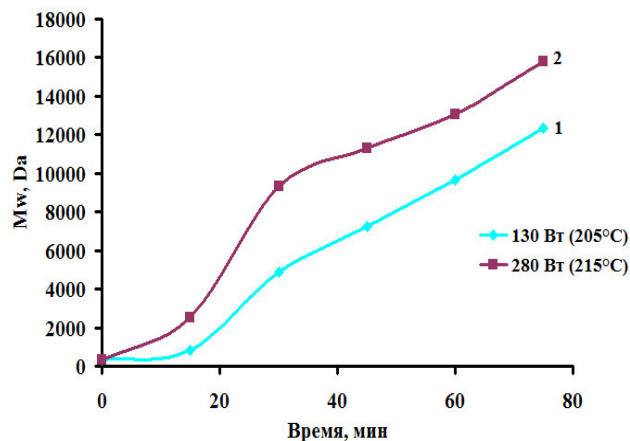


Рис.3. Кинетические кривые полимеризации ОМК в присутствии 0,3 масс.% ТСК в условиях МВО: 1 – 130 Вт; 2 – 280 Вт

Можно предположить, что в данном процессе присутствует так называемый «микроволновой эффект» (при одинаковых температуре и времени повышение мощности МВО с 280 до 360 Вт приводит к увеличению выхода полимера).

Кинетические кривые полимеризации ОМК в присутствии ТСК представлены на рис.3.

При проведении реакции до 15 минут наблюдается слабый рост цепи ОМК, образуются низкомолекулярные олигомеры. В области от 15 до 30 минут происходит резкое возрастание молекулярной массы полимера и, затем, происходит рост цепи по линейной зависимости.

На рис. 4 представлены кинетические кривые полимеризации ОМК в присутствии $\text{Sn}(\text{Oct})_2/\text{BzS}$. При мощности облучения 130 Вт, молекулярный вес ОМК медленно увеличивается. При мощности МВО 280 Вт в первые 10 мин происходит разогрев образца и протекает процесс поликонденсации низкомолекулярных ОМК с удалением воды. При увеличении времени процесса молекулярный вес ОМК резко увеличивается. По-видимому, на данном промежутке лимитирующей является стадия полимеризации ОМК с раскрытием цикла.

При мощности 360 Вт при увеличении времени процесса происходит деструкция образовавшегося полимера.

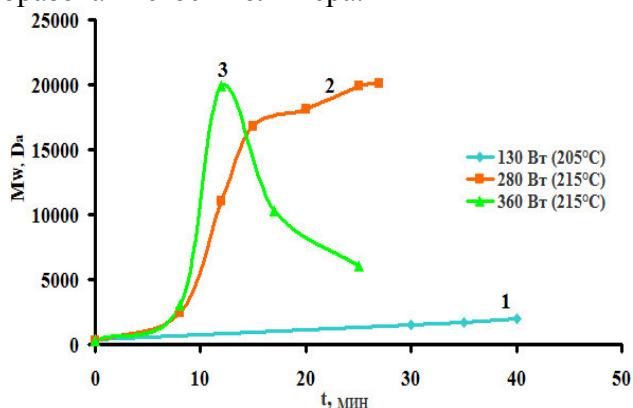


Рис.4. Кинетические кривые полимеризации ОМК в присутствии катализатора $\text{Sn}(\text{Oct})_2/\text{Bz}$ при соотношении кат:сокат:ОМК = 3:3:10000 (масс.%)

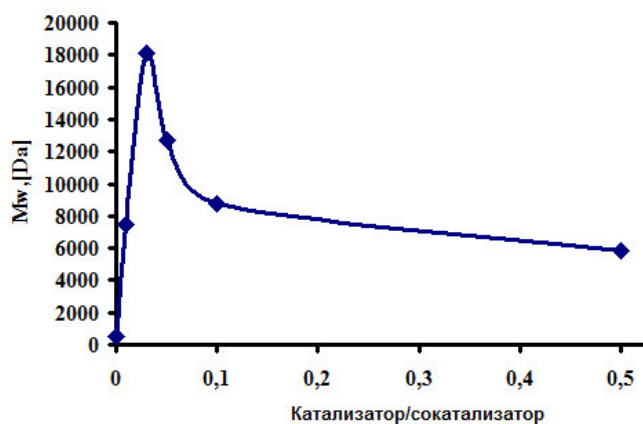


Рис.5. Влияние концентрации $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ (кат:сокат = 1:1) на синтез ПМК в условиях МВО. Условия реакции: W=280 Вт, τ =25 мин.

На рис.5 показано, что при количестве катализатора 0,03 % от массы ОМК достигается наибольший молекулярный вес при W=280 Вт и времени 25 мин.

Физико-химические свойства синтезированных образцов представлены в табл.1. Синтезированные образцы обладают высокой оптической чистотой.

Таблица 1

Условия синтеза и физико-химические свойства синтезированных образцов ОМК.

Катализатор	Мощность, Вт	t, С	Время реакции, мин	T пл., С	Степень превращения	Mw, Da	$\frac{[\alpha]^*}{\text{град}} \cdot \frac{\text{дм} \cdot \text{г/см}^3}{\text{дм} \cdot \text{г/см}^3}$
α -Ala	360	215	80	170	0,93	8200	-157
Sn(Oct) ₂	280		25	139	0,95	19900	-156
ТСК	280		35	181	0,94	9350	-157

Таким образом, нами впервые исследована кинетика полимеризации ОМК в присутствии Sn(Oct)₂, ТСК и аминокислот в условиях МВО. Установлено, что активность катализатора изменяется в следующем ряду: Sn(Oct)₂/Bz > ТСК > аминокислоты/t-BS. Оптимальное количество катализатора для Sn(Oct)₂ составляет 0,03% масс., а для ТСК и аминокислот - 0,3% масс. Высказано предположение о наличии «микроволнового эффекта» при полимеризации ОМК в условиях МВО.

Авторы выражают огромную благодарность д.х.н, профессору Бакибаеву А.А (ТГУ), к.х.н, доценту Губе Г.Я (ТПУ).

Литература

1. G. Giachi, M. Frediani, L. Rosi and P. Frediani, Synthesis and Processing of Biodegradable and Bio-Based Polymers by Microwave Irradiation. Microwave Heating ed. by Dr. Usha Chandra, Florence, 2011, pp. 181-206.
2. Astrid J.R. Lasprilla, Guillermo A.R. Martinez, Betânia H. Lunelli, André L. Jardini, Polylactic acid synthesis for application in biomedical devices — A review, Biotechnology Advances 30 (2012) pp. 321–328
3. K. Masutani and Y. Kimura, PLA Synthesis. From the Monomer to the Polymer, in Poly (lactic acid) Science and Technology: Processing, Properties, Additives and Applications. Polymer Chemistry Series 12 (2014) 1-36.
4. А.А. Bakibaev, G.Ya. Guba. and at. Polymerization of Lactic Acid Using Microwave and Conventional Heating. Procedia Chemistry 15 (2015) pp. 97 – 102

СИНТЕЗ И ОКИСЛЕНИЕ АЛКИЛКАРИОФИЛЛСУЛЬФИДОВ

Ю.В. Гырдымова, Д.В. Судариков, С.А. Рубцова, А.В. Кучин

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии Коми научного центра
Уральского отделения Российской академии наук

Российская Федерация, 167982, Сыктывкар, ул. Первомайская, 48.

e-mail: gyrdymova-jw@chemi.komisc.ru

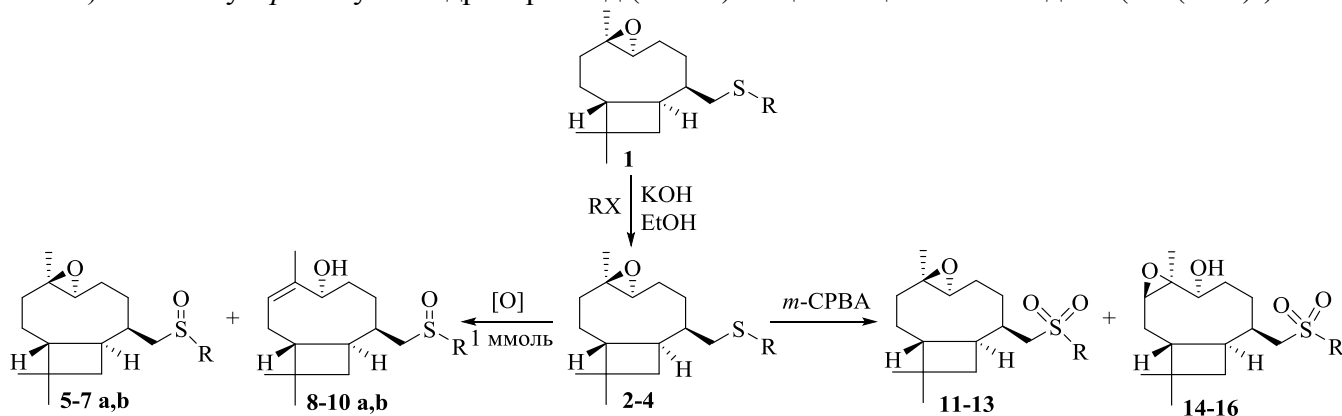
Синтезированы сесквитерпеновые сульфиды (выходы до 96%), окислением которых получены сульфоксиды и сульфоны с выходами до 56 и 74% соответственно. Установлено, что окислению сульфидов сопутствует процесс перегруппировки эпоксидов в аллиловые спирты (с последующим их окислением).

Sesquiterpenic sulfides were synthesized (yields up to 96%). Their oxidation leads to appropriate sulfoxides (yields up to 56%) and sulfones (yields up to 74%). It was found the processes of oxidation and isomerisation to allylic alcohols occur simultaneously.

Кариофиллен и его фармацевтически приемлемые соли на сегодняшний день являются запатентованными препаратами гепатопротекторного действия [1], а его производное – кариофилленоксид – является потенциальным терапевтическим кандидатом для профилактики и лечения рака [2]. Введение фармакофорных сульфоксидной и сульфоновой групп в структуру оксида кариофиллена может привести к появлению новых видов биоактивности у кариофиллановых тиопроизводных. Кроме того, кариофилленоксид – лабильное соединение, подвергающееся многочисленным перегруппировкам углеродного скелета в реакциях [3,4]. Поэтому разработка методов селективной функционализации кариофиллановых сесквитерпеноидов является актуальной.

В представляемой работе на основе 4,5-эпокси-кариофилл-9-илметантиола **1** получен ряд сесквитерпеновых тиопроизводных – сульфидов, сульфоксидов и сульфонов.

S-алкилированием тиола **1** алкилгалогенидами синтезированы сульфиды **2-4** с выходами 73-96% (схема 1) [5]. Полученные сульфиды были окислены до сульфинильных и сульфонильных производных. В качестве окислителей использовали *meta*-хлорпероксибензойную кислоту (*m*-CPBA) и систему *tert*-бутилгидропероксид (ТВНП) – ацетилацетонат ванадила (VO(acac)₂).



R: Et (**2,5,8,11,14**), Bn (**3,6,8,12,15**), *p*-BnNO₂ (**4,7,10,13,16**); X: Cl, Br

[O]: *m*-CPBA, TBHP-VO(acac)₂

Схема 1. Синтез сесквитерпеновых тиопроизводных

При окислении субстратов **2-4** эквимолярным количеством окислителей получены диастереомерные сульфоксиды **5-7a,b** с общими выходами 30-95%. Кроме этого, выделены соединения **8-10a,b** в структурах которых вместо эпоксидных циклов имелись OH-группы и двойные связи в положении 3 сесквитерпеновых макроциклов.

Действием избытка *m*-CPBA на сульфиды **2-4** синтезированы сульфоны **11-13**. Помимо этого, выделены 3,4-эпоксисульфоны **14-16** – продукты окисления сульфидов с изомеризованными

структурами терпеновых фрагментов. Наличие электроноакцепторных заместителей (Вп) в структурах субстратов, по-видимому, в большей степени промотирует реакцию изомеризации, вследствие чего продукты **15**, **16** преобладают.

Таким образом, в работе синтезированы сесквитерпеновые сульфиды, сульфоксиды и сульфоны. Показано, что окисление сульфидов протекает неселективно и сопровождается изомеризацией сесквитерпеновых субстратов.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ (проект № 16-03-01064).

Литература

1. Патент RU WO 2013184036 A2, Российская Федерация, «Гепатопротекторное средство»/ М.А., Гетьман, Ю. Герч - 2013.
2. β -Caryophyllene oxide inhibits growth and induces apoptosis through the suppression of PI3K/AKT/mTOR/S6K1 pathways and ROS-mediated MAPKs activation / K.-R.Park, D. Nam, H.-M. Yun, S.-G. Lee, H.-J. Jang, G. Sethi, S.K. Cho, K.S. Ahn // Cancer Lett. – 2011- № 312- P. 178-188.
3. Reactions of Caryophyllene 4 β ,5 α -Epoxide with Carbonyl Compounds on Clay / L.E. Tatarova, D.V. Korchagina, and V.A. Barkhash // Russ. J. Org. Chem. (Engl. Transl.) – 2002 - Vol. 38 - No. 4 – P. 544-549
4. Синтез и окисление сульфидов на основе (-)-кариофилленоксида и *трет*-бутантиола / Ю.В. Гырдымова, Е.С. Измestьев, С.А. Рубцова, А.В. Кучин // Изв. АН. Сер. хим. – 2016- № 5 – С.1238-1242.
5. Синтез 4,5-эпоксикариофилл-9-илметантиола и сульфидов на его основе / Ю.В. Гырдымова, Д.В. Судариков, С.А. Рубцова, П.А. Слепухин, А.В. Кучин // ХПС – 2017 - № 3 - С. 394-398.

УДК 547.595+547.816+546.47+547.385.3

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ 3-(3-АРИЛПРОПЕНОИЛ)-2Н-ХРОМЕН-2-ОНОВ С РЕАКТИВОМ РЕФОРМАТСКОГО, ОБРАЗОВАННЫМ ИЗ МЕТИЛ 1-БРОМЦИКЛОГЕКСАНКАРБОКСИЛАТА И ЦИНКА

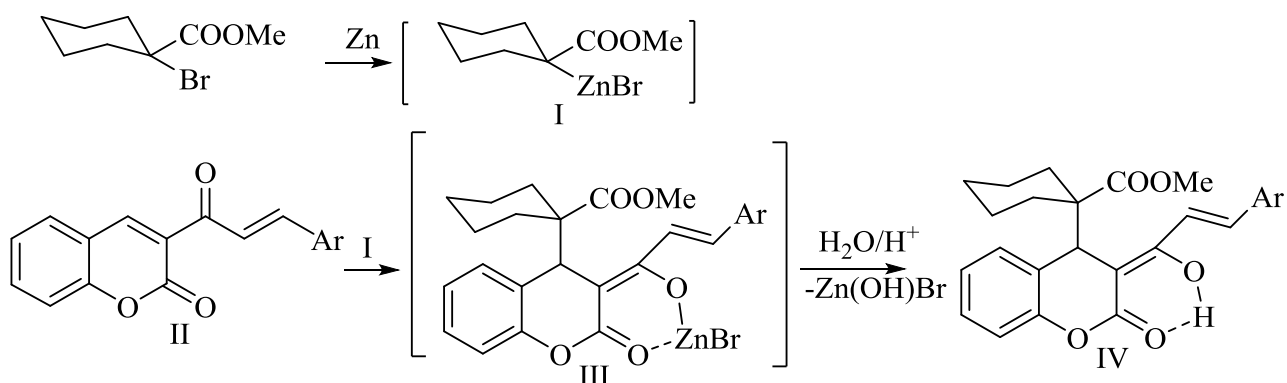
А.В. Деменив, А.А. Тетерина, Е.А. Никифорова, Н.Ф. Кириллов
Пермский государственный национальный исследовательский университет
Российская Федерация, 614990, Пермь, ул. Букирева, 15.
e-mail: kirillov@psu.ru

3-(3-Арилпропеноил)-2Н-хромен-2-оны взаимодействуют с реактивом Реформатского, образованным из метил 1-бромциклогексанкарбоксилата и цинка, давая метил 1-[2-оксо-3-(3-арилпропеноил)хроман-4-ил]циклогексанкарбоксилаты, которые существуют в енольной форме.

3-(3-Arylpropenoyl)-2H-chromen-2-ones interact with Reformatsky reagent, derived from methyl 1-bromocyclohexanecarboxylate and zinc, to give methyl 1-[2-oxo-3-(3-arylpropenoyl)chroman-4-yl] cyclohexancarboxylates, which exist in enol form.

Алициклические реактивы Реформатского взаимодействуют с 3-арил-2Н-хромен-2-онами и эфирами 2-оксохромен-3-карбоновых кислот с образованием продуктов присоединения по двойной углерод-углеродной связи пиран-2-онового фрагмента, причем полученные продукты обладают анальгетической активностью и являются малотоксичными [1,2]. Ранее было установлено, что взаимодействие метил 1-бромциклопентанкарбоксилата с цинком и 3-(3-арилпропеноил)-2Н-хромен-2-онами приводит к метил 1-[2-оксо-3-(3-арилпропеноил)хроман-4-ил]циклопентанкарбоксилатам, которые, согласно данным ИК и ЯМР ¹H спектроскопии существуют в енольной форме [3].

В продолжение этих исследований, с целью получения новых биологически активных соединений, нами было изучено взаимодействие метил 1-бромциклогексанкарбоксилата (I) с цинком и 3-(3-арилпропеноил)-2Н-хромен-2-онами (II). В соединениях (II) формально присутствуют два фрагмента С=C-C=O, которые могут взаимодействовать с реактивами Реформатского [4]. Как показали наши исследования, происходит взаимодействие исключительно с двойной связью гетероцикла с образованием промежуточных продуктов (III), и после разложения реакционной массы были выделены метил 1-[2-оксо-3-(3-арилпропеноил)хроман-4-ил]циклогексанкарбоксилаты (IV), которые согласно данным ИК и ЯМР ¹H спектроскопии существуют в енольной форме.



Это, вероятно, объясняется наличием в молекуле внутримолекулярной водородной связи между атомом водорода енольной гидроксильной группы и карбонильным атомом кислорода лактонной группы, а также большой цепи сопряжения.

Литература

1. Никифорова Е.А., Байбародских Д.В., Кириллов Н.Ф., Вахрин М.И. Взаимодействие алициклических реактивов Реформатского с замещенными 3-бензоилхромен-2-онами // Вестник Пермского университета. Химия. 2012. № 4. С. 73–75.
2. Кириллов Н.Ф., Махмудов Р.Р., Никифорова Е.А., Марданова Л.Г. Синтез и антиноцицептивная активность производных 4-(1-метоксикарбонилциклогексил)- и 6-бром-4-(1-метоксикарбонилциклогексил)-2-оксохроман-3-карбоновых кислот // ХФЖ. 2015. Т. 49, № 8. С. 13–15.
3. Деменев А.В., Никифорова Е.А., Кириллов Н.Ф., Байбародских Д.В. Взаимодействие метил 1-бромциклопентанкарбоксилата с цинком и 3-(3-арилпропеноил)-2Н-хромен-2-онами // Тезисы докладов Кластера конференций по органической химии «ОргХим-2016». Санкт-Петербург (пос. Репино) 27 июня – 1 июля 2016 г. С. 91.
4. Кириллов Н.Ф., Гаврилов А. Г. Взаимодействие замещенных халконов с метиловыми эфирами 1-бромциклоалканкарбоновых кислот и цинком // ЖОХ. 2008. Т. 78, Вып. 7. С. 1189–1191.

ПРЯМОЕ ФОСФОРИЛИРОВАНИЕ ФУЛЛЕРЕНА C₆₀ ФОСФИНОМЯ.В. Демьянов¹, Е.А. Матвеева², В.А. Куимов²¹Иркутский государственный университет

Российская Федерация, 664003, г. Иркутск, ул. Лермонтова, 126

²Иркутский институт химии им. А.Е.Фаворского СО РАН

Российская Федерация, 664033, г. Иркутск, ул. Фаворского, 1

e-mail: Chemist1996@yandex.ru

В настоящей работе показано, что в условиях радикального инициирования (25 масс.% ДАК, 65-70 °С, 6-11 ч, ксилолы) C₆₀ реагирует с фосфином, образуя фосфорсодержащие олигоаддукты типа (H₂P)_mC₆₀H_m, которые на свету легко окисляются кислородом воздуха до соответствующих фосфиновых и фосфиновых кислот, с выходом до 32%.

This work demonstrates that C₆₀ reacts with phosphine under conditions of free-radical initiation (25 weight%, AIBN, 65-70°C, 6-11 h, xylenes) and forms some olygoadducts compositions of (H₂P)_mC₆₀H_m type which are easily oxidiated with air oxygen producing the corresponding phosphinic and phosphonic acids in up to 32% yield under the light.

Фосфорсодержащие фуллерены - перспективные материалы для металлокомплексного катализа, оптоэлектроники, потенциальные лекарственные препараты для лечения злокачественных опухолей и ВИЧ-инфекции.

В данной работе мы впервые сообщаем о синтезе новых фосфорсодержащих олигофуллеренов на основе C₆₀ и красного фосфора. Последний был использован нами для генерирования из него фосфино-водородной смеси под действием водного КОН. Фосфорилирование протекает при атмосферном давлении и температуре 65-70 °С в присутствии свободно-радикального инициатора (ДАК) и приводит к образованию олигоаддуктов состава (H₂P)_mC₆₀H_m (**A**), которые под действием кислорода превращаются в олигомерные функционализированные фуллерены (**1a**, **1б**), содержащие функциональные группы фосфиновых и фосфиновых кислот, соотношение которых зависит от времени реакции и составляет ~ 7:1 (для олигофуллерена **1a**, время пропускания фосфина 6 час., выход 32%) и 1.5:1 (для олигофуллерена **1б**, время реакции 11 час., выход 18%). Следует отметить, что в отсутствие ДАК при прочих близких условиях (80 °С, 3 ч, о-ксилол), фосфорилирование фуллерена протекает с низкой эффективностью: выход олигофуллерена, содержащего группы фосфиновых кислот, не превышает 4%.

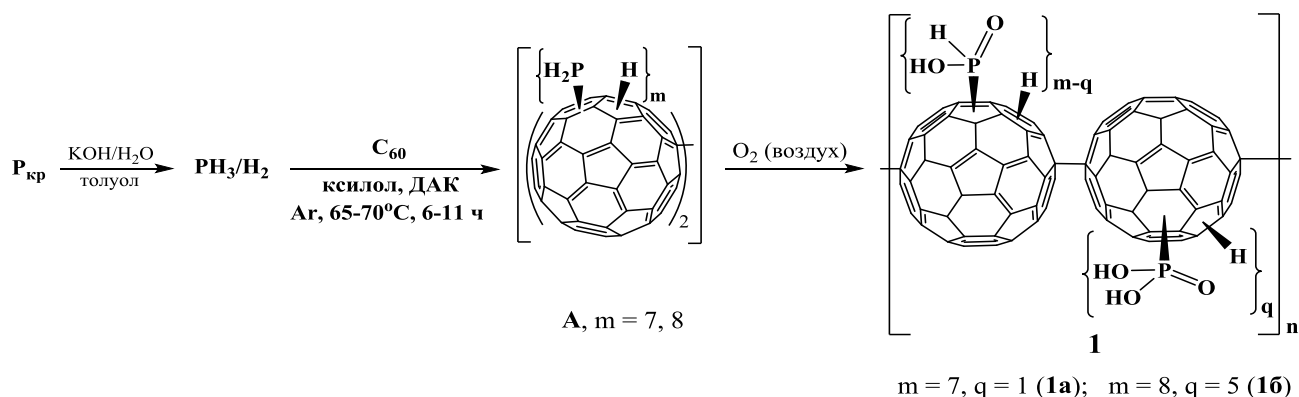


Схема 1. Стадии синтеза фосфорсодержащих олигофуллеренов

Литература

1. Сидоров Л.Н., Юровская М.А., Борщевский А.Я., Трушков И.В., Иоффе И.Н. Фуллерены. М.: Изд-во Экзамен, 2005, Уч. пособие. 688 с.
2. Трошин П.А., Трошина О.А., Любовская Р.Н., Разумов В.Ф. Функциональные производные фуллеренов: методы синтеза и перспективы использования в органической электронике и биомедицине. Иваново: Изд-во ИВГУ, 2010, 2-е изд., 340 с.

УДК 547.751

АСИММЕТРИЧЕСКОЕ ПРИСОЕДИНЕНИЕ ИНДОЛОВ И ПИРРОЛОВ ПО ФРИДЕЛЮ-КРАФТСУ К КАРБОАЛКОКСИКУМАРИНАМ

В.Г. Десяткин, И.П. Белецкая

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

Российская Федерация, 119992, Москва, Ленинские горы, 1.

e-mail: desyatkinv@gmail.com

В работе впервые осуществлена реакция присоединения по Фриделю-Крафтсу индолов и пирролов к производным кумаринов в асимметрическом варианте катализом комплексами $\text{Cu}(\text{OTf})_2$ с хиральными бис(оксазолиновыми) лигандами. Для этой реакции удалось достичь высокого значения энантиомерного избытка (до 82%).

Asymmetric Friedel-Crafts reactions of indoles or pyrroles with coumarin-3-carboxylates catalyzed by $\text{Cu}(\text{OTf})_2$ complexes with chiral bis(oxazoline) ligands have been developed. The highest ee (up to 88%) was achieved for indol with a nitroderivative of coumarin 3-carboxylate.

Соединения, содержащие фрагмент индола и 3,4-дигидрокумарина представляют большой интерес для медицины, поскольку они входят в состав многих биологически активных природных соединений. Неудивительно, что делаются попытки объединить эти структуры в одну молекулу [1-7]. Такие реакции проводили как в каталитическом [1-6], так и некаталитическом вариантах [7]. Наряду с индолом изучается присоединение других электронобогатённых молекул.

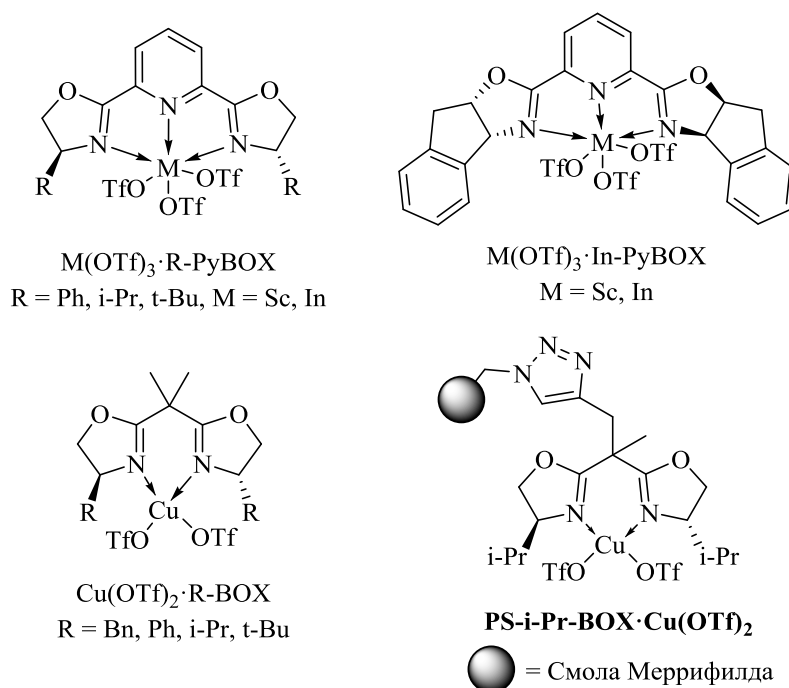
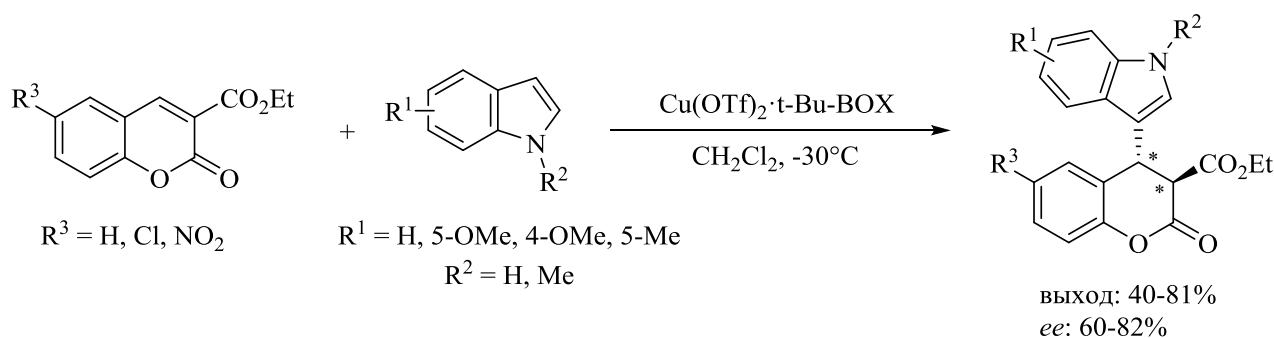


Рис. 1. Комплексы $\text{Sc}(\text{OTf})_3$ и $\text{In}(\text{OTf})_3$ с R-PyBOX лигандами, $\text{Cu}(\text{OTf})_2$ с R-BOX лигандами и гетерогенный катализатор $\text{PS-i-Pr-Box} \cdot \text{Cu}(\text{OTf})_2$.

В настоящей работе описывается проведение асимметрического варианта реакции Фриделя-Крафтса/ Михаэля между индолом и 3-карбоалкоксикумаринами и их производными, при катализе хиральными комплексами скандия $\text{Sc}(\text{OTf})_3 \cdot \text{R-PyBOX}$, индия $\text{In}(\text{OTf})_3 \cdot \text{R-PyBOX}$ и меди $\text{Cu}(\text{OTf})_2 \cdot \text{R-BOX}$ (Рис. 1). Известно, что бис(оксазолиновые) лиганды (BOX и PyBOX– лиганды) принадлежат к числу привилегированных [8] и часто используются в асимметрических реакциях, в том числе в реакции Фриделя-Крафтса [9-14]. Также нами был исследован гетерогенный катализатор $\text{PS-i-Pr-BOX-Cu}(\text{OTf})_2$ [15] (Рис. 1).

Реакция асимметрического присоединения индола к 3-карбоэтоксикумарину, катализируемая хиральными комплексами $\text{In}(\text{OTf})_3 \cdot \text{R-PyBOX}$, идет с умеренными выходами (44-61%) за 48-96 часов при комнатной температуре и низкими значениями *ee* (6-23%). Значения выходов реакции при катализе комплексами $\text{Sc}(\text{OTf})_3 \cdot \text{R-PyBOX}$ в целом выше, чем при катализе комплексами $\text{In}(\text{OTf})_3 \cdot \text{R-PyBOX}$, достигая 91% для комплекса $\text{Sc}(\text{OTf})_3 \cdot \text{In-PyBOX}$, энантиоселективность же остается на прежнем уровне и составляет 8-17% *ee*. При катализе реакции комплексом $\text{Cu}(\text{OTf})_2 \cdot \text{R-BOX}$ удается достичь больших значений *ee*.



Наиболее эффективный катализатор $\text{Cu}(\text{OTf})_2 \cdot t\text{-Bu-BOX}$ был использован для изучения влияния заместителей в положении 5, а также *N*-метильной группы, индола и в шестом положении 3-карбоэтоксикумаринов в реакции асимметрического алкилирования индола. Природа заместителей в 5 положении индола не оказывает существенного влияния на выход и энантиоселективность реакции. Введение метокси-группы в четвертое положение индола приводит к значительному замедлению реакции. Использование в реакции *N*-метилиндола приводит к резкому повышению выхода до 81%, при этом энантиоселективность значительно не меняется, и составляет 63%. Введение акцепторных заместителей (Cl, NO₂) в шестое положение 3-карбоэтоксикумарина приводит к росту энантиоселективности реакции до 82% для 6-NO₂-замещенного 3-карбоэтоксикумарина, при этом выходы остаются на одном уровне, повышаясь до 59% в случае использования *N*-метилиндола и замещенного по 6 положению атомом хлора 3-карбоэтоксикумарина. Стоит отметить, что для всех реакций наблюдается образование только транс-диастереомера.

Для асимметрического присоединения по Фриделю-Крафтсу индолов и пирролов к производным кумаринов удается достичь энантиомерного избытка до 82%. Выходы же при этом остаются умеренными или низкими, что связано с низкой активностью производных кумаринов. Как было отмечено ранее, в литературе описан лишь неасимметрический вариант реакции индола с 3-карбоэтоксикумарином [2] и 3-карбометоксикумарином [6].

Литература

- Ye M.C., Yang Y.Y., Tang Y., Sun X.L., Ma Z., Qin W.M. Diastereoselective tandem Michael additions of indoles to 3-nitrocoumarin derivatives and methyl vinyl ketone // *Synlett.* – 2006. № 8. – P. 1240-1244.
- Nickerson D.M., Mattson A.E. Transition Metal and Hydrogen Bond Donor Hybrids: Catalysts for the Activation of Alkylidene Malonates // *Chem. Eur. J.* – 2012. – V. 18, № 27. – P. 8310-8314.
- Kumar A., Kumar P., Tripathi V.D., Srivastava S. A novel access to indole-3-substituted dihydrocoumarins in artificial sweetener saccharin based functional ionic liquids // *Rsc Adv.* – 2012. – V. 2, № 31. – P. 11641-11644.
- Oelerich J., Roelfes G. Alkylidene malonates and alpha,beta-unsaturated alpha'-hydroxyketones as practical substrates for vinylogous Friedel-Crafts alkylations in water catalysed by scandium(III) triflate/SDS // *Org. Biomol. Chem.* – 2015. – V. 13, № 9. – P. 2793-2799.
- Tan F., Li F., Zhang X.X., Wang X.F., Cheng H.G., Chen J.R., Xiao W.J. Bronsted acid catalyzed Diels-Alder reactions of 2-vinylindoles and 3-nitrocoumarins: an expedient synthesis of coumarin-fused tetrahydrocarbazoles // *Tetrahedron.* – 2011. – V. 67, № 2. – P. 446-451.
- Jennings J.J., Bhatt C.P., Franz A.K. Lanthanum(III)-Catalyzed Three-Component Reaction of Coumarin-3-carboxylates for the Synthesis of Indolylmalonamides and Analysis of Their Photophysical Properties // *J. Org. Chem.* – 2016. – V. 81, № 15. – P. 6211-6222.

7. Shao Z.Z., Xu L.B., Wang L., Wei H.T., Xiao J. Catalyst-free tandem Michael addition/decarboxylation of (thio)coumarin-3-carboxylic acids with indoles: facile synthesis of indole-3-substituted 3,4-dihydro(thio)coumarins // *Org. Biomol. Chem.* – **2014**. – V. 12, № 14. – P. 2185-2188.
8. Zhou Q.L. *Privileged Chiral Ligands and Catalysts*: Wiley, **2011**.
9. Yamamoto H. *Lewis Acids in Organic Synthesis* / New-York: WILEY-VCH Verlag GmbH, **2008**. – 995 p.
10. Desimoni G., Faita G., Jørgensen K.A. C2-Symmetric Chiral Bis(Oxazoline) Ligands in Asymmetric Catalysis // *Chem. Rev.* – **2006**. – V. 106, № 9. – P. 3561-3651.
11. Johnson J.S., Evans D.A. Chiral Bis(oxazoline) Copper(II) Complexes: Versatile Catalysts for Enantioselective Cycloaddition, Aldol, Michael, and Carbonyl Ene Reactions // *Acc. Chem. Res.* – **2000**. – V. 33, № 6. – P. 325-335.
12. Desimoni G., Faita G., Quadrelli P. Pyridine-2,6-bis(oxazolines), Helpful Ligands for Asymmetric Catalysts // *Chem. Rev.* – **2003**. – V. 103, № 8. – P. 3119-3154.
13. Rasappan R., Laventine D., Reiser O. Metal-bis(oxazoline) complexes: From coordination chemistry to asymmetric catalysis // *Coord. Chem. Rev.* – **2008**. – V. 252, № 5-7. – P. 702-714.
14. Beletskaya I.P., Averin A.D. Asymmetric Friedel-Crafts Reactions of Indole and its Derivatives // *Current Organocatalysis*. – **2016**. – V. 3, № 1. – P. 60-83.
15. Desyatkin V.G., Anokhin M.V., Rodionov V.O., Beletskaya I.P. Polystyrene-Supported Cu(II)-R-Box as Recyclable Catalyst in Asymmetric Friedel-Crafts Reaction // *Russ. J. Org. Chem.* – **2016**. – V. 52, № 12. – P. 1719-1729.

СИНТЕЗ НОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ 2-АМИНО-3-ЦИАНО-4Н-ХРОМЕНА

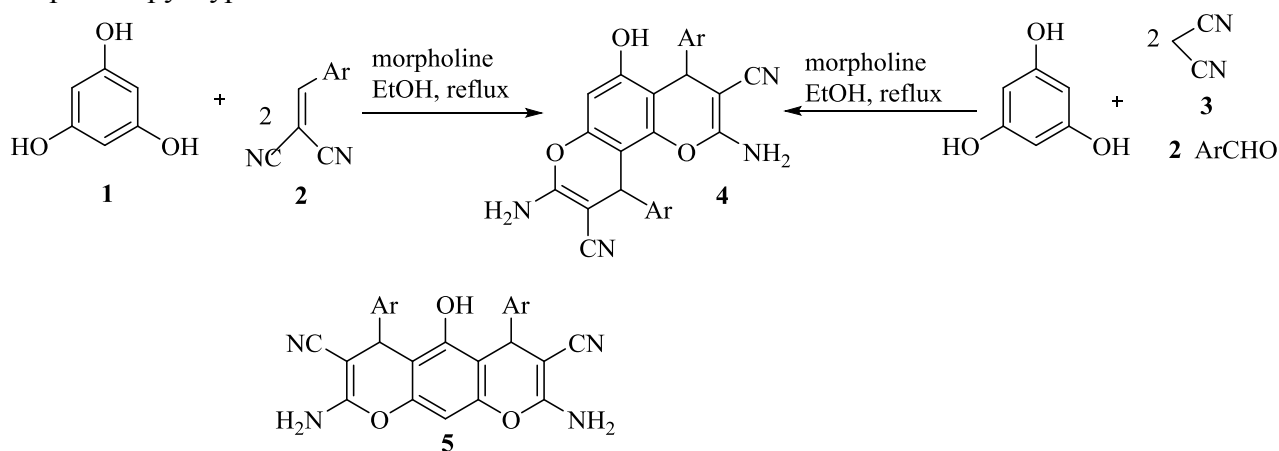
И.В. Диденко

ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет»
Российская Федерация, 350040 Краснодар, ул. Ставропольская, 149.
e-mail: air23.93@gmail.com

Предложен новый подход к получению конденсированных производных 2-амино-3-циано-4Н-хромена, основанный на взаимодействии флороглюцина с арилметиленмалононитрилами в присутствии основания.

A new approach to the synthesis of condensed 2-amino-3-cyano-4H-chromenes, was proposed. The approach is based on the reaction of phloroglucinol with arylmethylidene malononitriles in the presence of base.

Взаимодействие малононитрила с альдегидами (или продуктами их конденсации **1**) и нафтолами/активными фенолами является известным и эффективным способом получения производных 4Н-хромена [1]. Однако в литературе есть лишь единичные упоминания о взаимодействии арилметиленмалононитрилов **2** с таким активным фенолом, как флороглюцин **1**. Недавно было описано катализируемое содой взаимодействие динитрила с фенолом в соотношении 1:1, приводящее к 5,7-дигидрокси-4Н-хроменам [2]. В условиях катализа ZnCl₂ соединения **1** и **2** вступают в реакцию Хёша с образованием 5,7-дигидроксифлавонов [3]. Мы установили, что в соотношении 2:1 динитрилы **2** и флороглюцин **1** взаимодействуют в условиях основного катализа с образованием не описанных ранее ангулярных 2,8-диамино-4Н-пирано[2,3-f]хромен-5-ол-3,9-дикарбонитрилов **4**. Поскольку в ЯМР спектрах обнаруживается удвоение сигналов 4Н-пирановых фрагментов, продуктам не может быть приписана симметричная линейная структура **5**.



Строение соединений **4** подтверждено данными ИК-, ¹H и ¹³C ЯМР-спектроскопии и ВЭЖХ-МС. Альтернативным способом получения соединений **4** является трехкомпонентная реакция малононитрила, альдегидов и флороглюцина. Данный подход позволяет вводить в реакцию также и алифатические альдегиды.

Литература

1. Шаранин Ю.А., Гончаренко М.П., Литвинов В.П. Взаимодействие карбонильных соединений с α,β-непредельными нитрилами – удобный путь синтеза карбо- и гетероциклов // Успехи химии. – 1998. - Т. 67, №5. - С. 442-473.
2. Masesane I. B., Mihigo, S. O. Efficient and green preparation of 2-amino-4H-chromenes by a room temperature, Na₂CO₃-catalysed, three-component reaction of malononitrile, benz-aldehydes, and phloroglucinol or resorcinol in aqueous medium // Synth. Commun. 2015. - Vol. 45, iss. 13. - P. 1546-1551.
3. Chen Junjie, Yang Weiwen, Pan Xinfu A Novel Synthesis of Flavanones // Chemical Journal of Chinese Universities. 1987. - Vol. 8, iss. 10. - P. 914-916.

СИНТЕЗ НОВЫХ ЦИКЛОПЕНТА[с]ПИРИДИНОВ И ИХ АЛКИЛИРОВАНИЕ

И.В. Дяченко, А.С. Круссер, Е.В. Никитина

Луганский национальный университет имени Тараса Шевченко

ЛНР, 91011, Луганск, ул. Оборонная, 2.

e-mail: ivladya87@e-mail.ua

Реакцией нуклеофильного винильного замещения и дальнейшей внутримолекулярной циклизацией из 2-бензоил-1-(морфолин-4-ил)циклопент-1-ена и различных СН-кислот в щелочной среде получены новые замещенные циклопента[с]пиридины.

Reaction of nucleophilic vinyl substitution and further intramolecular cyclization from the 2-benzoyl-1-(morpholin-4-yl)cyclopent-1-ene and various CN-acids in the alkaline medium yielded new substituted cyclopenta[c]pyridines.

Циклопента[с]пиридиновый скелет входит в состав некоторых представителей монотерпеновых алкалоидов [1], что стимулирует синтез и изучения химических свойств данного класса соединений. В данной работе изучена возможность получения подобных функционализированных циклопента[с]пиридинов реакцией нуклеофильного винильного замещения и дальнейшей внутримолекулярной циклизацией образующихся интермедиатов. При взаимодействии ацилированного енамина **1** с СН-кислотами – димером малононитрила **2** и бензимидазолацетонитрилом **3** в основной среде образуются замещенные циклопента[с]пиридины **4** и **5** соответственно. Дальнейшее изучение химических свойств соединения **4** показало, что при алкилировании его хлорацетанилидом **6** образуется С-алкилпроизводное **7**. Вероятно, такая региоселективность связана с делокализацией отрицательного заряда на малононитрильном фрагменте, энергетической выгодностью образования С–С-связи по сравнению с С–N, а также ароматизацией пиридинового ядра. Обработка раствора соединения **7** в ДМФА водным раствором щелочи привела к реализации внутримолекулярной циклизации и образованию конечной структуры 1-амино-N-(4-бромфенил)-3,3-дициано-5-фенил-3,6,7,8-тетрагидродициклопента[с]пиридин-2-карбоксамида **8** (схема 1):

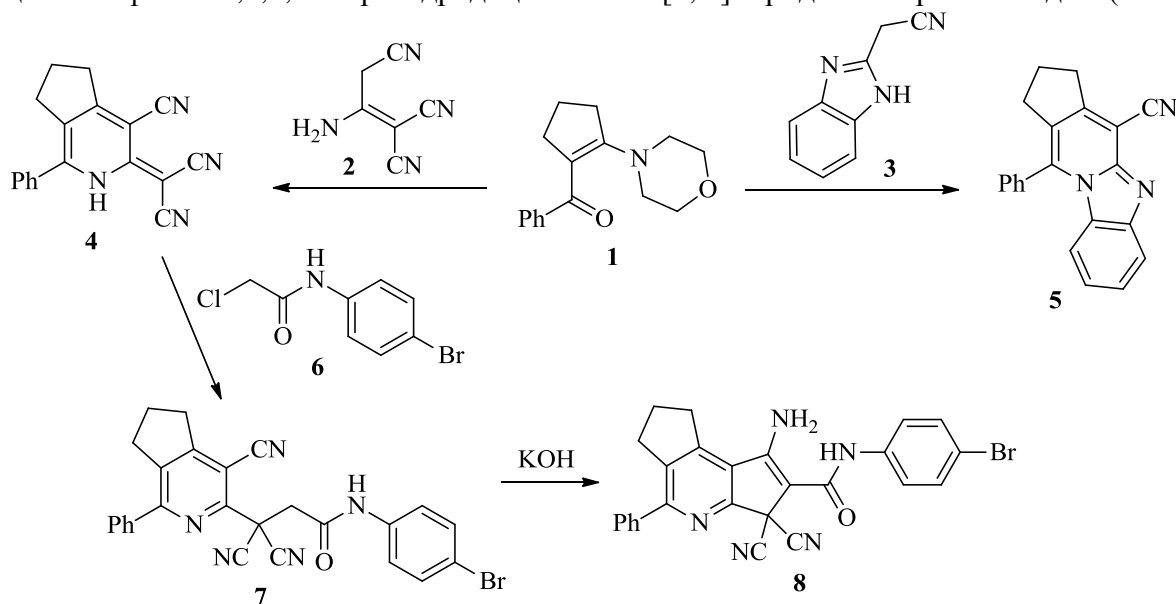


Схема 1. Синтез замещенных циклопента[с]пиридинов

Строение полученных соединений подтверждено данными ИК-, масс-, ЯМР¹H- и ¹³C-спектроскопии.

Литература

1. Zhao J. Novel Total Syntheses of (±)-Oxerine by Intramolecular Heck Reaction / J. Zhao, X. Yang, J. Xia [et al.] // Tetrahedron. – 2003. – Vol. 59, № 47. – P. 9379 – 9382.

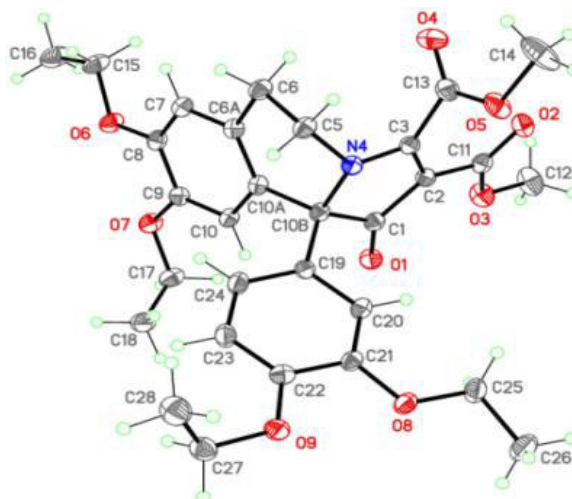


Рис.1. Молекулярная структура соединения 4

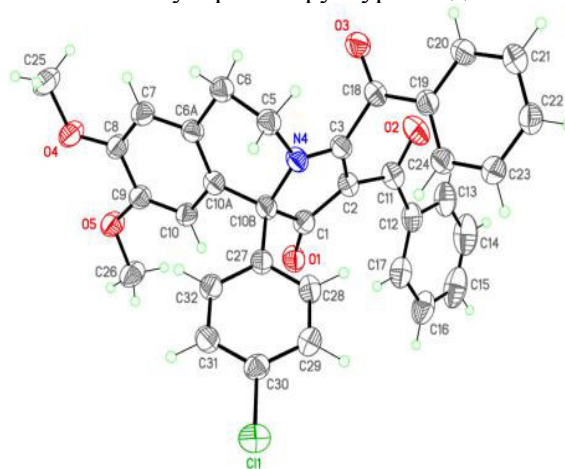


Рис.2. Молекулярная структура соединения 12

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 14-03-00311 и 15-33-20187-mol_a_ved).

Литература

1. Novel multi-component approach to the synthesis of pyrrolo[2,1-*a*]isoquinoline derivatives / L.G. Voskressensky, T.N. Borisova, M.D. Matveeva, V.N. Khurstalev, A.V. Aksenov, A.A. Titov, A.E. Vartanova and A.V. Varlamov. // RSC Advance. – 2016. – Vol. 6. – P. 74068-74071. – doi: 10.1039/C6RA15810B.

НОВЫЕ РЕАКЦИИ КСАНТАНОВОГО ВОДОРОДА

Т.Ю. Евмещенко

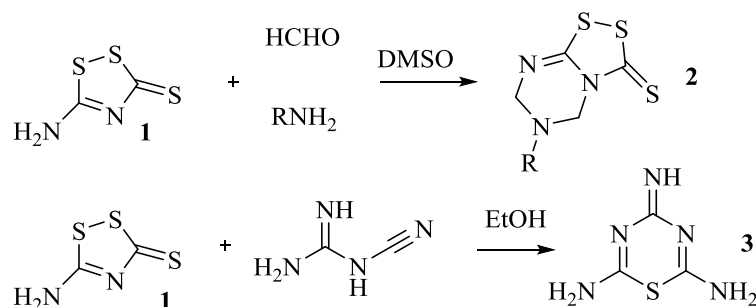
ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет»
Российская Федерация, 350040 Краснодар, ул. Ставропольская, 149.
e-mail: evmeshenko.tania@yandex.ru

Изучены новые реакции ксантанового водорода – реакция аминометилирования, приводящая к образованию производных [1,2,4]дитиазоло-симм-триазина, и реакция рециклизации под действием дициандиамида, приводящая к образованию производного 1,3,5-тиадиазина.

New reactions of xanthane hydride have been studied. The aminomethylation of xanthane hydride leads to the formation of [1,2,4]dithiazolo-symm-triazine, and recycylation upon treatment with dicyanodiamide affords to 1,3,5-thiadiazines.

Ксантановый водород **1** (изопертиоциановая кислота, 5-амино-1,2,4-дитиазолин-3-тион) является первым органическим соединением, полученным Фридрихом Вёлером из неорганических исходных реагентов (HCl и тиоцианата ртути) [1, 2]. Благодаря легкости получения, дешевизне и нетоксичности, ксантановый водород нашел достаточно широкое применение в качестве реагента для переноса серы при вулканизации резины, в сульфуризации олигонуклеотидов, в синтезе производных ряда тиадиазола и дитиазола [2, 3], в качестве противоопухолевого агента [4]. Из литературы [3] известно, что ксантановый водород реагирует с аминами, образуя тиобиуреты и дитиобиуреты, с побочным образованием элементарной серы; при наличии заместителя во 2-м положении к аминогруппе, наблюдается образование нового цикла.

Нами было установлено, что в условиях реакции Манниха в слабоосновной среде ксантановый водород аминометилируется первичными аминами и HCHO с образованием новых производных [1,2,4]дитиазоло-симм-триазина **2**. При кипячении смеси ксантанового водорода с дициандиамидом в спирте образуется ранее не описанное производное 1,3,5-тиадиазина **3** (Схема 1). Строение соединений **2,3** подтверждено комплексом аналитических данных (ИК, ВЭЖХ-МС, ЯМР).



Литература

1. Wöhler F. Ueber einige Verbindungen des Cyans (Blaustoffs) // Ann. Phys. – 1821. – Bd. 69. No. 11. – S. 271-282.
2. Rys A.Z., Harpp D.N. Xanthane Hydride / e-EROS Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis. URL: <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/047084289X.rm00881/abstract>
3. Жоркин Н.В., Игнатов В.А., Блох Г. А. Строение, физико-химические свойства и применение изонадтиоциановой кислоты (ксантановодорода) и ее производных в качестве ускорителей и вулканизующих агентов. Сообщение 1. Синтез и свойства ксантановодорода // Вопросы хим. и хим. технологии. – 1972. – С. 176-186.
4. Reinhart F. E., De Courcy, S. J., Jr., Batt W. G. The anti-tumor activities in vitro of 5-imino-1,2,4-dithiazolidin-3-thione and bis(diethylthiocarbamoyl)disulfide toward the Krebs-2 ascites carcinoma // Journal of the Franklin Institute. – 1958. – Vol. 265, No. 1. – P. 58-62.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ КСЕРОГЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ 1,2-БИС(5-ТРИЭТОКСИСИЛИЛ-3-ТИОПЕНТОКСИ)ЭТАНА

Е.И. Карпова, Е.А. Шаршина, М.В. Тутов

Дальневосточный федеральный университет

Российская Федерация, 690091, г. Владивосток, ул. Суханова, 8.

e-mail: karpova.ei@bk.ru

В настоящей работе методом гидролитической поликонденсации в различных условиях нами получены ксерогели на основе 1,2-бис(5-триэтоксисилил-3-тиопентокси)этана, которые в перспективе будут использованы для создания новых композитных сорбционных материалов на катионы различных металлов.

In the present work, xerogels based on 1,2-bis(5-triethoxysilyl-3-thiopentoxy)ethane have been obtained in a variety of conditions by hydrolytic polycondensation, which in the future will be used to create new composite sorption materials for cations of various metals.

Ксерогели представляют из себя плотные материалы, полученные при высушивании влажных гелей при обычном давлении со степенью усадки более 30 процентов, с потерей макропористой и с сохранением микропористой структуры.

Важной задачей для экологии и современной промышленности является связывание катионов различных металлов, в том числе их радионуклидов. Подходящие для этой цели материалы находят применение в органическом синтезе, аналитической химии и радиохимии. В настоящей работе нами предложен способ получения методами клик-химии и гидролитической поликонденсации новых кремнийорганических ксерогелей на основе 1,2-бис(5-триэтоксисилил-3-тиопентокси)этана, которые в дальнейшем будут использованы для создания перспективных композитных сорбционных материалов на катионы различных металлов.

1,2-бис(5-триэтоксисилил-3-тиопентокси)этан был получен взаимодействием 2,2'-(этилендиокси)диэтантiola и винилтриэтоксисилана в отсутствие растворителя под действием ультрафиолетового излучения с количественным выходом по приведенной ниже схеме реакции (схема 1):

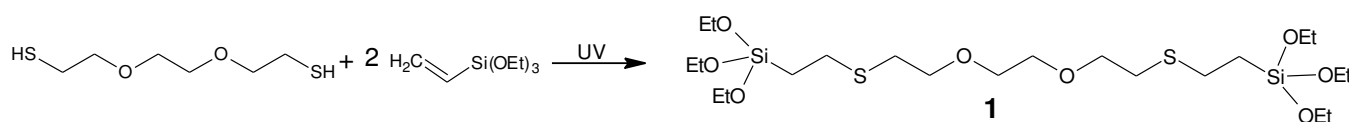


Схема 1. Уравнение реакции 2,2'-(этилендиокси)диэтантiola и винилтриэтоксисилана

Метод формирования ксерогелей состоял из трех стадий (рис. 1): стадии гидролиза, стадии конденсации и стадии удаления растворителя. Первая стадия (гидролиз) проводилась в этаноле в присутствии 0.1N HCl. На данном этапе происходит гидролиз триэтоксисилильных групп и образование зародышей золя. Вторая стадия проводилась в присутствии 1N водного аммиака. На этом этапе происходит укрупнение и конденсация полученного золя с образованием геля. Удаление растворителя на третьем этапе проводилось при атмосферном давлении при температуре 50 °С в течение 12 часов после предварительного промывания геля этанолом при температуре 60 °С в течение 24 часов.

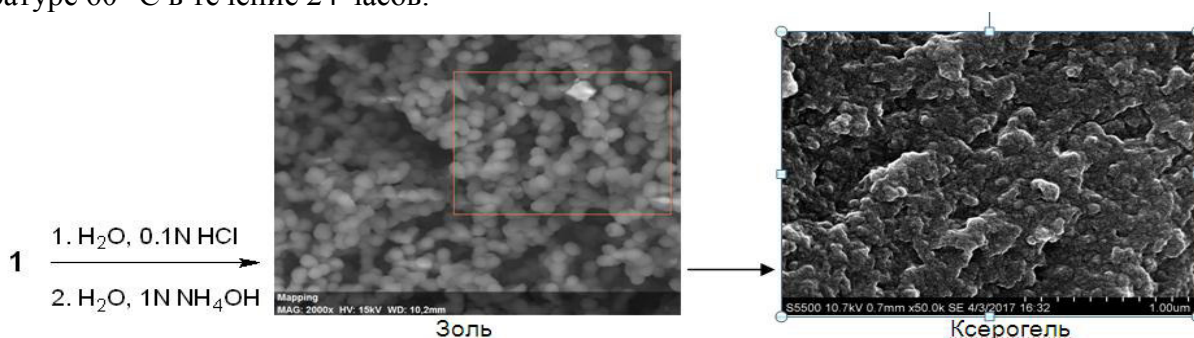


Рис. 1. Стадии формирования ксерогелей (снимки СЭМ)

Полученные гели представляют собой упругие материалы белого или светло-желтого цвета в зависимости от условий получения. Термически устойчивы до температуры 180 °С. При большей температуре постепенно теряют в массе, сохраняя форму и объем.

Работа выполнена при финансовой поддержке Гранта Минобрнауки РФ, проект № 4.8063.2017

УДК 547.87

КАТАЛИТИЧЕСКИЙ МЕТОД СИНТЕЗА 2,9-ДИ(ЦИКЛО)АЛКИЛ-2,3а,7b,9,10а,14b-ГЕКСААЗАПЕРГИДРОДИБЕНЗОТЕТРАЦЕНОВ

В.Ю. Кирсанов, Е.Б. Рахимова, А.Г. Ибрагимов, У.М. Джемилев

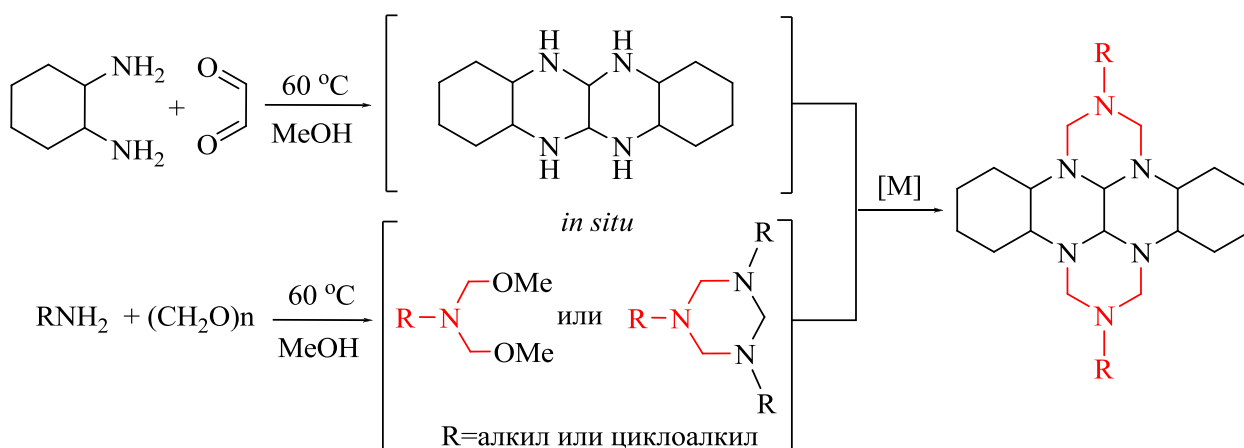
*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт нефтехимии и катализа Российской академии наук
Российская Федерация, 450075, Уфа, пр. Октября, 141.
e-mail: rakhimovaelena@mail.ru*

Разработан эффективный метод каталитического синтеза 2,9-ди(цикло)алкил-2,3а,7b,9,10а,14b-гексаазAPERГИДРОДИБЕНЗОТЕТРАЦЕНОВ межмолекулярной циклизацией N,N-бис(метоксиметил)-N-алкиламинов или рециклизацией 1,3,5-трициклоалкил-1,3,5-триазинов с пергидротетраазатетраценом в присутствии катализаторов на основе солей и комплексов переходных металлов и редкоземельных элементов.

An efficient catalytic method for the synthesis of 2,9-di(cyclo)alkyl-2,3a,5a,7,8a,10a,14b-hexaazaperhydrodibenzotetracenes by the intermolecular cyclization of N,N-bis(methoxymethyl)-N-alkylamines or ring transformation reaction of 1,3,5-tricycloalkyl-1,3,5-triazines with perhydrotetraazatetracene in the presence of catalysts based on salts and complexes of transition metals and rare earth elements has been developed.

Интерес к синтезу аннелированных полиазаполициклов вызван возможностью их использования в качестве соединений-кандидатов для фармацевтической, косметической и агропищевой промышленности, а также как объектов в супрамолекулярной химии. Ранее нами были разработаны каталитические подходы к синтезу 2,7-дизамещенных-2,3а,5а,7,8а,10а-гексаазAPERГИДРОПИРЕНОВ каталитической гетероциклизацией 1,4,5,8-тетраазадекалина с бис(метоксиметил)алкиламинами [1] и 1,3,5-трициклоалкил-1,3,5-триазинами [2].

В продолжение проводимых исследований в области каталитического синтеза аннелированных полиазаполициклов мы изучили возможность одnoreакторного конструирования 2,9-дизамещенных гексаазAPERГИДРОДИБЕНЗОТЕТРАЦЕНОВ. Установили, что бис(метоксиметил)алкиламины или 1,3,5-трициклоалкил-1,3,5-триазины в разработанных условиях реакции взаимодействуют с пергидротетраазатетраценом, полученным из *цис*-1,2-диаминоциклогексана, в присутствии катализаторов на основе *d*- и *f*-элементов с образованием 2,9-ди(цикло)алкил-2,3а,7b,9,10а,14b-гексаазAPERГИДРОДИБЕНЗОТЕТРАЦЕНОВ с выходами 74–81% (схема 1). Без катализатора реакция проходит с выходом не более 10%.



R=*n*-Pr, *изо*-Pr, *n*-Bu, *трет*-Bu R= цикло-C₃H₅, цикло-C₅H₉, цикло-C₆H₁₁,
цикло-C₇H₁₃, цикло-C₈H₁₅, норборнил-

Схема 1.

УДК 547.897

ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ 1-R-1-ФЕНИЛЭТИНИЛТЕТРАГИДРОИЗОХИНОЛИНОВ С ТЕРМИНАЛЬНЫМИ АЛКИНАМИ В ТРИФТОРЭТАНОЛЕ

М.С. Кобзев, А.А. Титов, Т.Н. Борисова, А.В. Варламов

Российский университет дружбы народов

Российская Федерация, 117198, Москва, ул. Миклухо-Маклая, д. 6.

e-mail: maxkob@mail.ru

В результате тандемной реакции 1-фенилэтинил-1-метил(бензил)-1,2,3,4-тетрагидроизохинолинов с активированными алкинами в трифторэтанол были получены бензазецины с алленовым фрагментом.

Benzazecines with an allene fragment were prepared for the first time and in high yields via tandem reaction of 1-phenylethynyl-1-methyl(benzyl)-1,2,3,4-tetrahydroisoquinolines with activated alkynes in trifluoroethanol.

В настоящее время известно более 95 млн органических соединений, некоторые из них являются биологически активными веществами, содержащими алленовый фрагмент. Так, например, самый распространённый среди каротиноидов, фукоксантин [1], который встречается в бурых водорослях, может применяться как перспективное средство для лечения сахарного диабета и онкологических заболеваний.

В литературе можно встретить лишь несколько общих методов синтеза конденсированных гетероциклических алленов, имеющих в своём строении атомы серы [2] или азота [3].

Ранее нами было показано, что конденсированные пиридины с фенилэтинилным заместителем в положении 1 при действии метилпропиолата и ацетилацетиленом с хорошими выходами дают ожидаемые бензазоцины [4,5]. Но оказалось, что 1,1-дизамещенные тетрагидроизохинолины – 1-метил и 1-бензил-1-фенилэтинил-1,2,3,4-тетрагидроизохинолины **1**, ведут себя в реакции с терминальными активированными алкинами в трифторэтанол по-другому. В этом растворителе при +7 °С реакция протекает достаточно быстро. Основными продуктами реакции являются бензазецины **2**, имеющие в своём строении алленовую систему (рис.1).

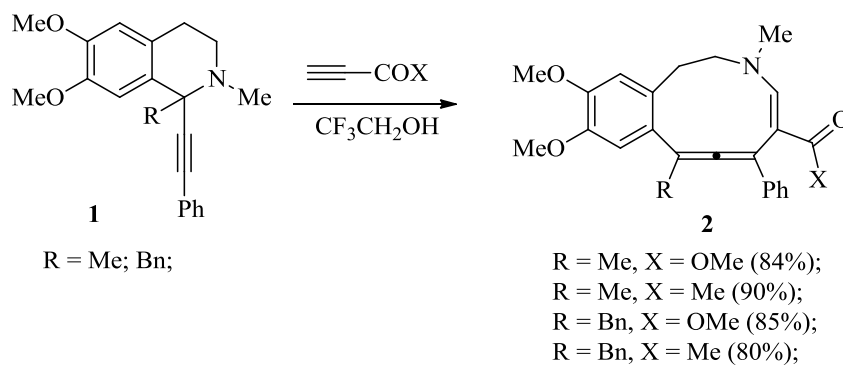


Рис.1. Синтез бензазецинов с алленовым фрагментом

Строение всех полученных соединений подтверждено данными ЯМР ^1H , ^{13}C -спектроскопии, ИК-спектроскопии, масс-спектрометрии, ключевая структура подтверждена методом рентгеноструктурного анализа.

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов Вьетнама и РФФИ (грант № 17-03-00605, грант № 17-53-540001).

Литература

- Norbert Krause, Stephen A., Hashmi K., *Modern Allene Chemistry*, 2004, 2, 1010.
- Sashida, Haruki; Tsuchiya, Takashi, *Chemical & Pharmaceutical Bulletin*, 1986, 34, 3644 – 3652.
- Voskressensky L.G., Titov A.A., Dzhankaziev M.S., Borisova T.N., Kobzev M.S., Dorovatovskii P.V., Khrustalev V.N., Aksenov A.V. and Varlamov A.V., *New J. Chem.*, 2017, **41**, 1902-1904.
- Воскресенский Л.Г., Титов А.А., Кобзев М.С., Самавати Р., Борисов Р.С., Куликова Л.Н., Варламов А.В., *ХГС*, 2016, 52, 68–70.
- Воскресенский Л.Г., Титов А.А., Самавати Р., Борисова Т.Н., Сорокина Е.А., Варламов А.В., *ХГС*, 2016, 52, 316–321.

СИНТЕЗ НОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ 11Н-ИНДЕНО[1,2-*b*]-ХИНОКСАЛИНА КАК ПЕРСПЕКТИВНЫХ ИНГИБИТОРОВ JNK (С-JUN N-ТЕРМИНАЛЬНОЙ КИНАЗЫ)

А.Р. Коврижина, А.И.Хлебников

Национальный исследовательский Томский политехнический университет

Российская Федерация, 634050, Томск, пр. Ленина, 30.

e-mail: anaskowry@gmail.com

Хиноксалиновый фрагмент присутствует в молекулах многих биологически активных соединений, обладающих противовирусным, антибактериальным, противовоспалительным, противораковым действием. Производные хиноксалина выступают также в качестве ингибиторов киназ [1], в частности, ферментов семейства JNK (С-Jun N-терминальной киназы). В связи с этим разработка способов получения новых соединений с хиноксалиновым ядром является актуальной задачей. Нами выполнен синтез неизвестных ранее производных оксима 11Н-индено[1,2-*b*]хиноксалин-11-она путем О-алкилирования этиловым эфиром монохлоруксусной кислоты и 3-хлор-1-пропанолом. Полученные соединения перспективны в качестве специфических ингибиторов JNK.

The quinoxaline fragment is present in the molecules of many biologically active compounds possessing antiviral, antibacterial, anti-inflammatory, anti-cancer effects. The derivatives of quinoxaline also act as inhibitors of kinases [1], in particular, the enzymes of the JNK family (C-Jun N-terminal kinase). In connection with this, the development of methods for obtaining new compounds with a quinoxaline core is an urgent task. We synthesized previously unknown derivatives of oxime 11H-indeno [1,2-*b*] quinoxalin-11-one by O-alkylation with ethyl ether monochloroacetic acid and 3-chloro-1-propanol. The compounds obtained are promising as specific inhibitors of JNK.

Ранее [2] авторами проекта было обнаружено, что оксим 11Н-индено[1,2-*b*]хиноксалин-11-она и его натриевая соль (схема 1) являются эффективными и специфическими ингибиторами семейства ферментов С-Jun N-терминальных киназ (JNK) и могут рассматриваться как базовые соединения для разработки противовоспалительных препаратов.

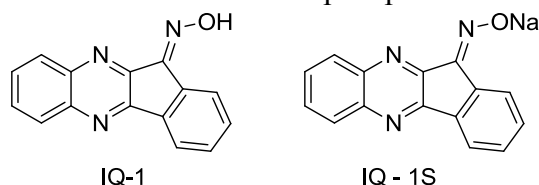


Схема 1. Структурные формулы оксима 11Н-индено[1,2-*b*]хиноксалин-11-она (IQ-1) и натриевой соли 11Н-индено[1,2-*b*]хиноксалин-11-она (IQ-1S)

Целью нашего исследования является разработка подходов к синтезу новых производных 11Н-индено[1,2-*b*]хиноксалина с выраженным нейропротекторным и противовоспалительным действием.

Аналоги IQ-1 были получены путем модификации оксимного фрагмента, поскольку оксимная группа легко вступает в реакции алкилирования и ацилирования.

Первым этапом нашего исследования было получение 11Н-индено [1,2-*b*] хиноксалин-11-она (3) [2], вторым – получение оксима 11Н-индено [1,2-*b*] хиноксалин-11-она (4) [3] (схема 2).

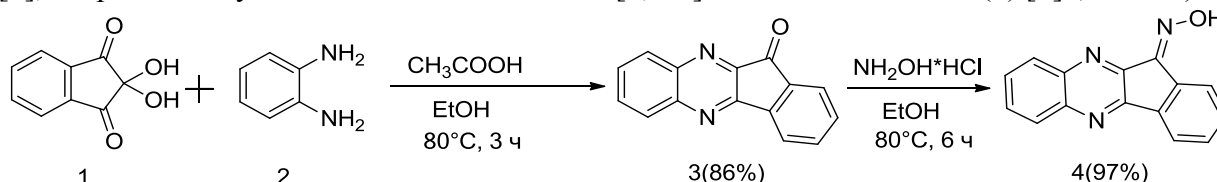


Схема 2. Синтез 11Н-индено [1,2-*b*] хиноксалин-11-она (3) и оксима 11Н-индено [1,2-*b*] хиноксалин-11-она (4)

В качестве алкилирующего агента мы использовали 3-хлор-1-пропанол (5) (схема 3). Растворителем являлся этиловый спирт. Реакцию проводили при температуре 80-85 °С в течение 16 часов. Выход продукта составил 82 %.

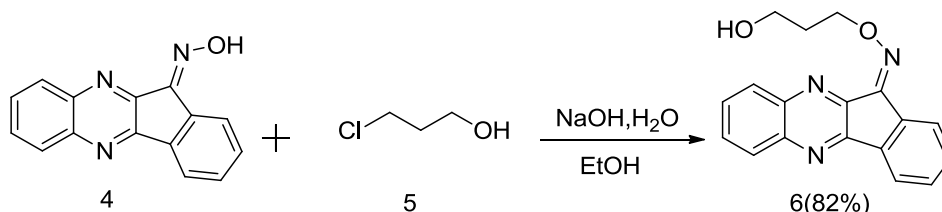


Схема 3. Синтез (Z)-11H-индено[1,2-b]хиноксалин-11-он-О-(3-гидроксипропил) оксима

Неизвестный ранее продукт идентифицирован методом ЯМР ^1H спектроскопии как соответствующий замещенный оксим (6). ЯМР ^1H (DMSO- d_6 , 300 Hz): 2,17 м (OCH₂CH₂), 3,90 т (CH₂OH, J 6.3 Гц), 4,74 т (NOCH₂, J 6 Гц), 7,3 – 8,5 м (H_{ар}).

В другом случае (схема 4) в качестве алкилирующего агента применялся этиловый эфир монохлоруксусной кислоты (7). Реакция протекала в этиловом спирте при температуре 80-85°C в течение 16 часов.

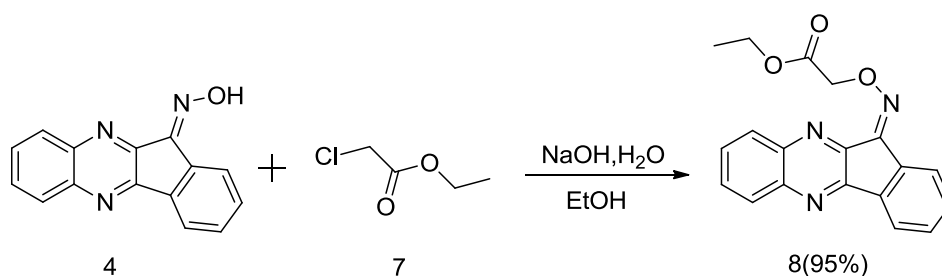


Схема 4. Синтез (Z)-этил-2-(((11H-индено[1,2-b]хиноксалин-11-илиден)амино)окси)ацетата

Выход продукта 8 составил 95%. Спектр ЯМР ^1H соединения 8: (DMSO- d_6 , 300 Hz): 1.05 т (CH₃CH₂CO), 1.25 м (CH₃CH₂CO), 5.17 с (CH₂ON), 7.6-8.6 м (H_{ар}).

Дальнейшее исследование будет направлено на расширение круга O-замещенных производных оксима 4. Планируется получение соединений с остатками глюкозы, карбоновых кислот и аминокислот.

Литература

1. Vakhid A. Mamedov, Nataliya A. Zhukova. Progress in Quinoxaline Synthesis (Part 1). // Elsevier. – 2012. – Vol. 24. - P.55.
2. I.A. Schepetkin, S. V Kushnarenko, G. Özek, L.N. Kirpotina, P. Sinharoy, G.A. Utegenova, K. T. Abidkulova, T. Özek, K.H. Baser, H. Kemal, A.R. Kovrizhina, A.I. Khlebnikov, D.S. Damron, M.T. Quinn. Modulation of Human Neutrophil Responses by the Essential Oils from Ferula akitschkensis and their Constituents // J. Agric. Food Chem. – 2016.
3. Khan, Madiha Sahar; Munawar, Munawar Ali; Ashraf, Mohammad; Alam, Umer; Ata, Athar; Asiri, Abdullah Mohamed; Kousar, Samina; Khan, Misbahul Ain // Bioorganic and Medicinal Chemistry. – 2014. - №3. - С. 22.
4. Tseng, Chih-Hua; Chen, You-Ren; Tzeng, Cherng-Chyi; Liu, Wangta; Chou, Chon-Kit; Chiu, Chien-Chih; Chen, Yeh-Long. Discovery of indeno[1,2-b]quinoxaline derivatives as potential anticancer agents // European Journal of Medicinal Chemistry. - 2016. – С. 108.

УДК 544.653, 546.221, 547-305.1

ЭЛЕКТРОСИНТЕЗ ОРГАНИЧЕСКИХ ДИ- И ПОЛИСУЛЬФИДОВ НА ОСНОВЕ СЕРЫ И СЕРОВОДОРОДА

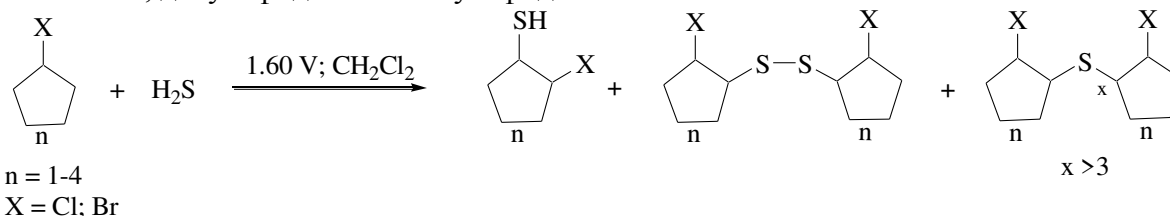
В.В. Кузьмин

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
«Астраханский государственный технический университет»
Российская Федерация, 414056, Астрахань, ул. Татищева, 16.
e-mail: beewon@mail.ru

В работе изучено взаимодействие электрохимически окисленных/восстановленных форм H_2S и S_8 с галогензамещёнными циклоалканами, меркаптанами с целью образования органических полисульфидов R_2S_3 и R_2S_4 . Состав продуктов реакции зависит от типа атакующей частицы (HS^+ , S_8^{2-} , RS^+).

The interaction of electrochemically oxidized/reduced forms of H_2S and S_8 with halogen-substituted cycloalkanes, mercaptans was studied in order to obtain organic polysulfides R_2S_3 and R_2S_4 . The composition of the reaction products depends on the type of the attacking particle.

Для изучения возможности тиолирования галогензамещённых алициклов (C_5-C_8) исследованы реакции сероводорода и системы сера-сероводород в условиях анодной активации H_2S . Анодная активация сероводорода в хлористом метиле в присутствии их галогенпроизводных циклоалканов приводит к образованию смеси серосодержащих продуктов реакции: тиолов, дисульфидов и полисульфидов.



Реакция протекает по радикальному механизму с первоначальным генерированием тиольного радикала на аноде и последующим его взаимодействием с субстратом (табл. 1).

Таблица 1. Зависимость выхода продуктов реакции от времени при анодной активации сероводорода в присутствии галогенциклоалканов ($E = 1,80$ В, CH_2Cl_2 , Pt-анод)

Соединение	Выход по току продуктов реакции, %							
	0,5 ч				1 ч			
	R_2S_2	RSH	R_2S_n	Σ	R_2S_2	RSH	R_2S_n	Σ
C_5H_9Cl	16,7	22,5	20,8	60,0	29,2	11,5	32,5	73,2
$C_6H_{11}Cl$	9,5	18,0	12,0	39,5	11,7	24,5	15,0	51,2
$C_7H_{13}Br$	16,7	26,2	23,6	66,5	17,5	36,7	26,2	80,4
$C_8H_{15}Br$	16,7	22,5	22,5	61,7	19,2	35,8	23,3	78,3

Наибольшую реакционную способность проявляет бромциклогептан. С увеличением времени электролиза для соединений C_6-C_8 наблюдается синхронное увеличение концентрации образующихся тиолов, однако выход ди- и полисульфидов также возрастает. Методом циклической вольтамперометрии определены потенциалы окисления продуктов реакции на Pt-аноде в CH_2Cl_2 относительно $Ag/AgCl$: $R_2S_2 = 1.45-1.65$ В; $R_2S_3 = 1.67-1.80$ В; $R_2S_4 = 1.80-1.95$ В.

Таблица 2. Зависимость выхода продуктов реакции от времени при анодной активации системы сера – сероводород в присутствии галогенциклоалканов ($E = 1,80$ В, CH_2Cl_2 , Pt-анод)

Соединение	Выход по току продуктов реакции, %							
	0,5 ч				1 ч			
	R_2S_2	R_2S_3	R_2S_n	Σ	R_2S_2	R_2S_3	R_2S_n	Σ
C_5H_9Cl	–	37,5	10,0	47,5	16,5	37,5	10,0	64,0
$C_6H_{11}Cl$	16,5	46,5	5,0	68,0	20,0	60,0	6,0	86,0
$C_7H_{13}Br$	25,0	50,0	5,2	80,0	25,0	60,0	7,0	92,0
$C_8H_{15}Br$	–	66,5	–	66,5	–	70,5	16,5	87,0

С целью повышения селективности реакции тиолирования по трисульфидам и увеличения их выхода предложено предварительно вводить элементную серу в реакционную среду. Окислительная активация сероводорода протекает с образованием тиольных радикалов, взаимодействие которых с серой приводит к раскрытию цикла и генерации гидрополисульфидных радикалов (табл.2).

Как и следовало ожидать, в реакционной среде отсутствуют тиолы и преобладающим продуктом являются трисульфиды, при этом снижается содержание высокомолекулярных полисульфидов, выход по току которых не превышает 16,5%. Наблюдается тенденция к повышению суммарного выхода продуктов с увеличением размера цикла и времени реакции.

Изучена возможность использования катодной активации S_8 и H_2S в реакциях с бром- и хлорзамещенными циклоалканами C_5-C_8 для получения сернистых соединений. Электрогенерированные полисульфидные анионы являются нуклеофильными реагентами и способны вступать во взаимодействие с галогензамещенными углеводородами. В зависимости от типа генерируемого нуклеофила возможно образование как три-, так тетрасульфидов.



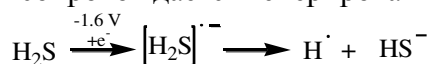
В результате проведенного электролиза при потенциале первого пика восстановления серы (-1,30 В) зафиксировано образование смеси ди-, три- и тетрасульфидов (табл.3), состав которых определяли с помощью хроматомасс-спектрометрии.

Таблица 3. Выход по току продуктов реакции при катодной активации S_8 ($E = -1,30$ В) в присутствии $RHal$ (соотношение $S_8:RHal = 1:2, \tau = 1$ час, CH_2Cl_2 , Pt-анод)

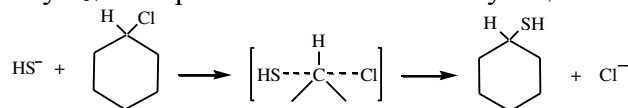
Соединение	RS_2R , %	RS_3R , %	RS_4R , %	Σ , %
C_3H_9Cl	16	61	–	77
$C_6H_{11}Cl$	33	–	36	69
$C_7H_{13}Br$	26	45	–	71
$C_8H_{15}Br$	–	77	18	95

Образование трисульфидов зафиксировано для галогензамещенных циклоалканов, содержащих 5,7 или 8 атомов углерода в цикле. В случае $C_6H_{11}Cl$ характерно образование тетра- и дисульфидов, формирующихся в результате диспропорционирования высокомолекулярных полисульфидов. Наибольший выход целевых трисульфидов наблюдается для бромциклооктана.

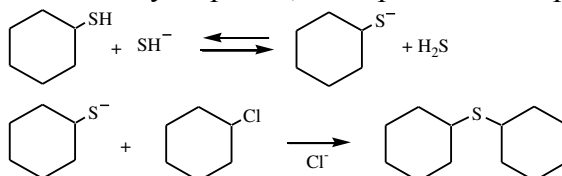
В электрохимических условиях восстановление сероводорода в апротонном растворителе происходит при потенциале -1,60 В и сопровождается генерированием водорода и тиолат-аниона.



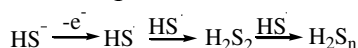
Реакция тиолат-аниона с галогензамещенными циклоалканами протекает в растворе предположительно по механизму S_N2 с образованием соответствующего тиола:

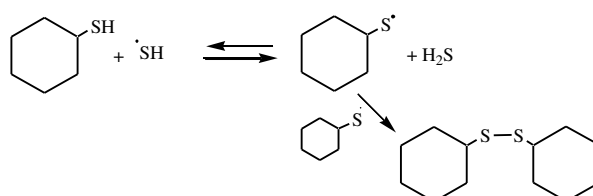


Кроме тиолат-аниона в реакционной среде генерируются циклоалкилтиолатные анионы, способные вступать во взаимодействие с субстратом, что приводит к образованию сульфидов:

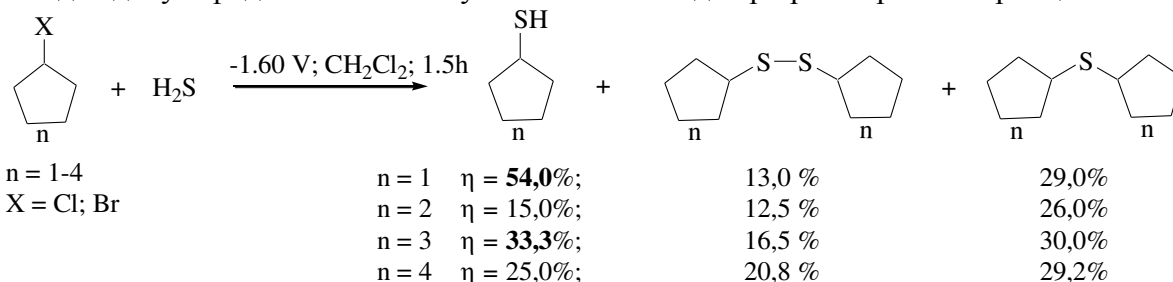


Используемая конструкция электрохимической ячейки с неразделенным катодно-анодным пространством предполагает возможность генерирования тиольного радикала. В процессе электролиза это приводит к генерированию неорганических полисульфанов и дисульфида:





Выход по току целевых циклоалкантиолов изменяется от 15 до 54 %. Наименьшую реакционную способность к тиолат-аниону проявляет C₆H₁₁Cl. Максимальная концентрация тиола, как и суммарный выход продуктов тиолирования в CH₂Cl₂ при катодной активации сероводорода, наблюдается для C₅H₉Cl. На содержание сульфидов не влияет природа субстрата, тогда как для дисульфидов отмечается увеличение выхода при расширении карбоцикла.

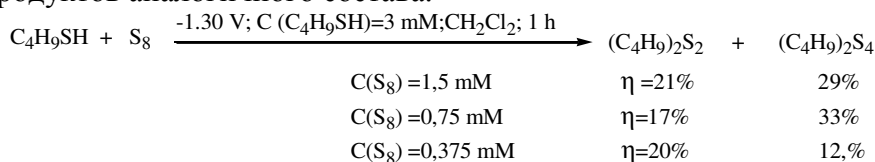


Отдельное внимание было уделено изучению электросинтеза полисульфидов из тиолов. Для определения влияния строения углеводородной группы при атоме серы на состав получаемых продуктов рассмотрены тиолы различного строения (табл.4).

Таблица 4. Зависимость выхода продуктов реакции от времени при анодной активации серы в присутствии тиолов (соотношение S₈:субстрат = 1:2, E = 1,80 В, CH₂Cl₂, τ = 1 ч, Pt-анод)

Субстрат	Выход по току продуктов реакции, %		Расход серы по току, %
	R ₂ S ₂ (1,5-1,6 В)	R ₂ S ₄ (1,9 В)	
<i>n</i> -C ₄ H ₉ SH	18	22	30
<i>n</i> -C ₅ H ₁₁ SH	16	16	9
<i>n</i> -C ₆ H ₁₃ SH	21	33	50
<i>γ</i> -C ₅ H ₉ SH	16	25	20
<i>γ</i> -C ₆ H ₁₁ SH	12	30	33
C ₆ H ₅ SH	37	–	50
C ₆ H ₅ CH ₂ SH	16	25	54

В отличие от вышеописанных электросинтезов, в данном случае ЦВА показывает два пика, соответствующие R₂S₂ и R₂S₄, при этом выход R₂S₄ превалирует. Для пентантиола фиксировался наименьший выход продуктов. Реакция сопровождается незначительным уменьшением концентрации S₈, что свидетельствует о преобладающей димеризации RS[•]-радикала, а не их взаимодействии с S₈. Катодная активация S₈ в CH₂Cl₂ в анаэробных условиях при -1,3 В приводит к образованию продуктов аналогичного состава.



Показано, что с уменьшением соотношения S₈:RSH концентрация снижается на 30% при относительном неизменном выходе продуктов реакции.

Таким образом, в работе впервые предложено использование редокс-активации сероводорода и серы для функционализации циклоалканов и их галогензамещенных производных с целью получения органических полисульфидов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда Проект № 17-13-01168.

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ 1-АРОИЛ-3,4-ДИГИДРОИЗОХИНОЛИНОВ

М.Д. Матвеева, Т.Н. Борисова, Г.С. Астахов

Российский университет дружбы народов

Российская Федерация, 117198, Москва, ул. Миклухо-Маклая, д. 6.

e-mail: m.d.matveeva@gmail.com

Описаны домино-реакции 1-ароил-3,4-дигидроизохинолинов с активированными алкинами и алкенами, приводящие к синтезу пирроло[2,1-а]изохинолинов. Полученные соединения содержат функциональные группы, которые в дальнейшем могут быть легко модифицированы.

Domino-reactions of 1-aryl-3,4-dihydroisoquinolines with activated alkynes and alkenes leading to the synthesis of pyrrolo[2,1-a]isoquinolines are described. The obtained compounds contain functional groups that are suitable for further modification.

Пирроло[2,1-а]изохинолины обладают огромным потенциалом в качестве биологически активных соединений, что подтверждает большое количество публикаций, в том числе патентов.

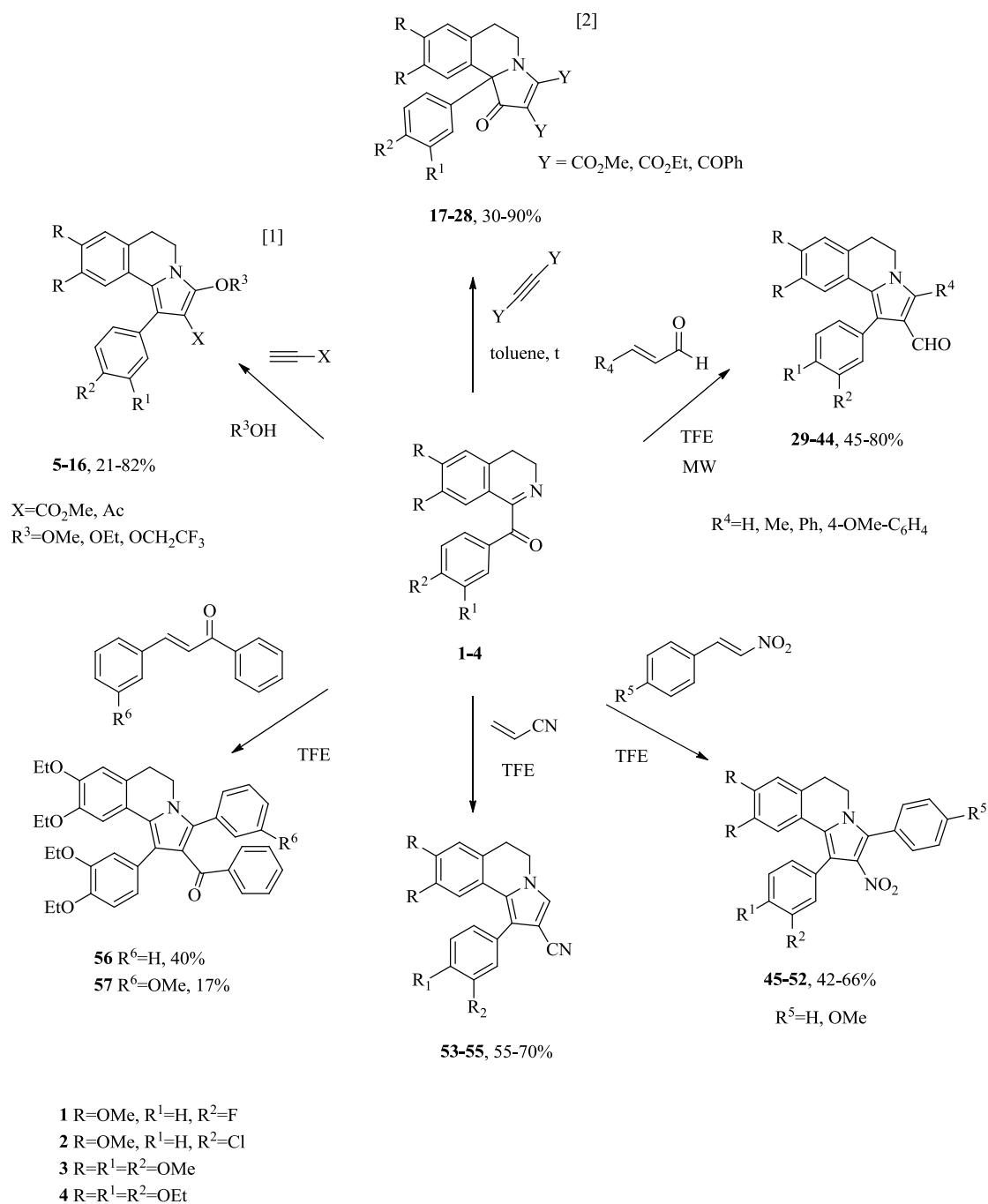
Нами было установлено, что 1-ароил-3,4-дигидроизохинолины, имеющие иминокетонный фрагмент, могут быть прекурсорами в синтезе производных 3,4-дигидропирроло[2,1-а]изохинолинов. Скелетон 3,4-дигидропирроло[2,1-а]изохинолина формируется в результате домино-реакций с алкинами и алкенами, активированными электроноакцепторными группами.

Терминальные алкины реагируют в спиртах, реакция является трехкомпонентной, образуются пирролоизохинолины **5-16**, содержащие алкокси-, сложноэфирную или ацетильную группы [1]. Альтернативное направление превращений реализуется при использовании симметричных алкинов в апротонных растворителях, в результате были получены продукты перегруппировки - 10а-арил-3,4-дигидропирроло[2,1-а]изохинолины **17-28**, имеющие в пиррольном фрагменте сложноэфирные и бензоильные группы [2].

Пиррольный фрагмент легко образуется при использовании алкенов с различными акцепторными группами: т.е. непредельных альдегидов, кетонов, нитрилов и нитроалкенов. Реакции проходят в спиртах, но наиболее эффективным является 2,2,2-трифторэтанол. Полученные пирролоизохинолины **29-57** содержат в пиррольном фрагменте соответствующие функциональные группы.

Описанные реакции является новыми, удобными методами синтеза производных 3,4-дигидропирроло[2,1-а]изохинолинов.

Строение полученных соединений подтверждено комплексом спектральных данных.



Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 15-33-20187 мол_a_вед, грант 14-03-00311, грант 17-03-00605) и при поддержке Минобрнауки России проект 2042 и соглашение №02.а03.21.0008).

Литература

1. Novel multi-component approach to the synthesis of pyrrolo[2,1-a]isoquinoline derivatives / L.G. Voskressensky, T.N. Borisova, M.D. Matveeva, V.N. Khrustalev, A.V. Aksenov, A.A. Titov, A.E. Vartanova and A.V. Varlamov. // RSC Advance. – 2016. – Vol. 6. – P. 74068-74071. – doi: 10.1039/C6RA15810B.
2. A facile synthesis of 1-oxo-pyrrolo[2,1-a]isoquinolines / L.G. Voskressensky, T.N. Borisova, M.D. Matveeva, V.N. Khrustalev, A.A. Titov, A.V. Aksenov, S.V. Dyachenko and A.V. Varlamov. // Tetrahedron letters. – 2017. – Vol. 58. – iss. 9. – P. 877–879. – doi: 10.1016/j.tetlet.2017.01.061.

СИНТЕЗ В ПРИСУТСТВИИ ПАВ И ФЛУОРЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА АРИЛМЕТИЛИДЕНПРОИЗВОДНЫХ ДИМЕРА МАЛОНОНИТРИЛА

Д.Л. Михайлов, А.Ю. Алексеева, М.Ю. Иевлев, О.В. Ершов

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования

«Чувашский государственный университет имени И.Н. Ульянова»

Российская Федерация, 428015, Чебоксары, Московский пр., 15.

e-mail: oleg.ershov@mail.ru

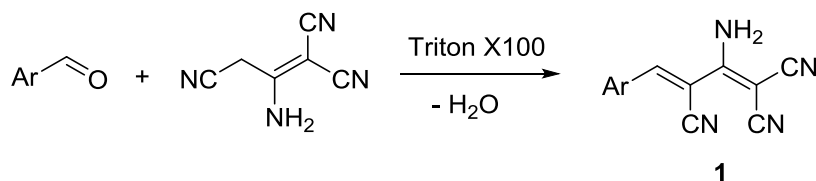
Разработан способ получения алкоксибензилиденпроизводных димера малонитрила в воде в присутствии неионного ПАВ – тритона X-100. Исследование флуоресценции в твердом состоянии показало, что область их эмиссии располагается в сине-зеленой и желтой областях спектра.

A facile approach to the synthesis of alkoxybenzylidene derivatives of malononitrile dimer in water in the presence of non-ionic surfactant – Triton X-100 was developed. Solid-state fluorescence investigations have showed that emission area from blue-green to yellow depends on the position and quantity of alkoxy groups.

Арилметиленпроизводные димера малонитрила (4-арил-2-аминобута-1,3-диен-1,1,3-трикарбонитрилы) представляют собой полифункциональные соединения, что позволяет на их основе создавать различные гетероциклы. Ранее сообщалось, что они являются исходными субстратами для получения оксиранов, тиофенов, хинолинов, тиено[2,3-*b*]пиридинов, пиридинов, хромено[2,3-*b*]пиридинов, 1,8-нафтиридинов, фуоро[3,2-*c*]изоселеназолов, 2,6-диазабицикло[2.2.2]октанов и 3-азабицикло[3.1.0]гексанов. Также было отмечено, что ряд илиденпроизводных димера малонитрила при наличии донорных групп в заместителе представляют собой сопряженную донорно-акцепторную систему, которая создаёт предпосылки для появления у них практически важных оптических свойств, например, для них отмечены нелинейно-оптические свойства.

Для синтеза арилметиленпроизводных димера малонитрила применяют подходы, основанные на реакции Кневенагеля между димером малонитрила и карбонильными соединениями в органических растворителях.

Нами предложен новый простой способ их получения в воде с использованием неионного ПАВ – Тритона X-100. Разработанный метод синтеза позволяет отказаться от использования органических растворителей и получать ряд 4-арил-2-аминобута-1,3-диен-1,1,3-трикарбонитрилов **1**.



Обнаружено, что синтезированные соединения, содержащие донорные алкоксигруппы в арильном заместителе, флуоресцируют в твердом состоянии. Максимумы испускания алкоксибензилиденпроизводных димера малонитрила, содержащих сопряженный донорно-акцепторных фрагмент, находятся в сине-зеленой и желтой областях спектра.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект №17-13-01237).

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ОСНОВНОСТИ НОВЫХ СТРУКТУРНЫХ АНАЛОГОВ БРОМАНТАНА

М.Б. Навроцкий¹, А.С. Бабушкин¹, И.А. Новаков¹, А.С. Яблоков¹,
С.Н. Волобоев², Д.С. Шейкин¹, И.А. Кириллов¹

¹ФГБОУ ВО Волгоградский государственный технический университет,
Российская Федерация, 400005, Волгоград, пр. имени Ленина, 28.

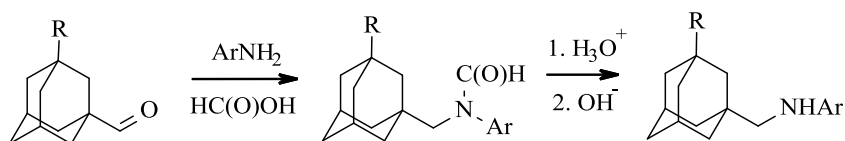
²ООО "ЛУКОЙЛ-Волгограднефтепереработка",
Российская Федерация, Волгоград, 400029, ул. 40 лет ВЛКСМ, 55.

e-mail: yablokov@mail.com

Осуществлён синтез и оценка основности новых структурных аналогов бромантана с повышенной конформационной подвижностью. Установлено, что изученные аналоги могут быть получены в значительно более мягких условиях, чем бромантан.

Here we report the synthesis and evaluation of basicity of new structural analogues of bromantane with increased conformational flexibility. It was found that the investigated analogues can be prepared under significantly milder conditions than the bromantane itself.

В ходе работ, посвященных направленному конструированию новых, конформационно подвижных аналогов бромантана, был выполнен синтез и изучение основности новых производных *N*-[(адамantan-1-ил)метил]анилина. Целевые вещества были получены путем восстановительного аминирования адамantan-1-карбальдегида и его 3-замещенных производных различными ариламинами по Лейкарту-Валлаху:

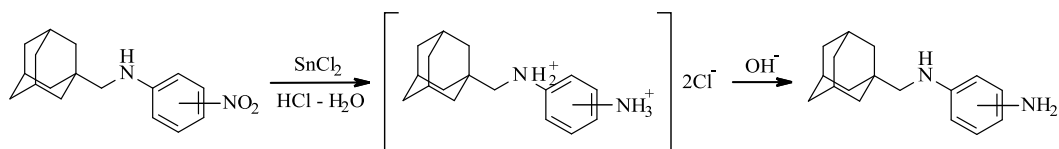


где:

R = H; Br; Cl; CN; OH

Ar = Ph; 4-O₂NC₆H₄; 3-O₂NC₆H₄; 4-H₂NC₆H₄; 3-H₂NC₆H₄; 4-HOC₆H₄; 4-MeC₆H₄; 4-BrC₆H₄; 1-C₁₀H₇; 2-C₁₀H₇.

Диамины этого ряда были получены путём восстановления соответствующих нитропроизводных хлоридом олова (II):



Ввиду практически полной нерастворимости полученных веществ в воде экспериментальные значения pK_{BH}^+ были определены в нитрометане. Значения pK_{BH}^+ для этих веществ в воде были найдены расчётным путем.

На основании полученных данных были отобраны наименее основные вещества, не содержащие потенциальных токсикофоров в молекуле.

Работа выполнена в рамках гранта РФФ № 16-13-00100.

УДК 548.737

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ 3-((4-МЕТОКСИФЕНИЛ)ДИАЗЕНИЛ)ПЕНТАН-2,4-ДИОНА МЕТОДОМ РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОГО АНАЛИЗА

Х.Д. Нагиев, А.Ю. Абиева, У.А. Гюлларли, А.К. Бабаев, Ф.М. Чырагов

Бакинский Государственный Университет
Азербайджан, Аз 1148, Баку, ул. 3.Халилова, 23.
e-mail: xalil-71@rambler.ru

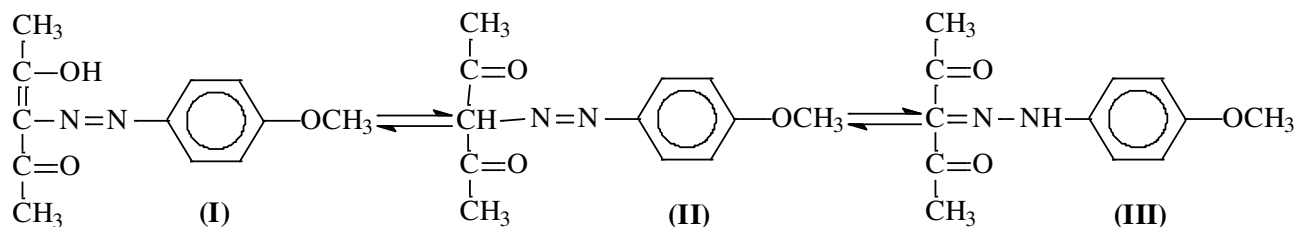
Синтезирован новый органический реагент - 3-((4-метоксифенил)дiazенил)пентан-2,4-дион с азосочетанием диазотированного п-метоксианилина с ацетилацетоном в слабощелочной среде. Кристаллическая структура установлена методом РСА. По результатам рентгеноструктурного исследования установлено, что синтезированный реагент имеет эмпирическую формулу $C_{12}H_{14}N_2O_3$ и моноклинную сингонию. При $T=296$ К: $a=8,019(6)$, $b=6,379(4)$, $c=10,941(8)$ Å, $\alpha=90^\circ$, $\beta=94,430(13)^\circ$, $\gamma=90^\circ$, $V=557,9(7)$ Å³, пространственная группа $P2_1/m$, $Z=2$, $\rho(\text{выч.})=1,394$ г/см³, $\mu=0,102$ мм⁻¹. Размер кристалла 0,20x0,30x0,27 мм. Также доказано, что синтезированный реагент в кристалле имеет гидразо-форму.

Has been synthesized a new organic reagent - 3-((4-methoxyphenyl) diazenil) pentane-2, 4-dione to coupling diazotized p-methoxyaniline with acetylacetone in alkalescent medium. The crystal structure has been established by XRD. As a result of X-ray analysis has been established that the synthesized reagent has the empirical formula $C_{12}H_{14}N_2O_3$ and monoclinic syngony. At $T = 296$ K: $a=8,019(6)$, $b=6,379(4)$, $c=10,941(8)$ Å, $\alpha=90^\circ$, $\beta=94,430(13)^\circ$, $\gamma=90^\circ$, $V=557, 9(7)$ Å³, space group $P21 / m$, $z = 2$, $\rho(\text{calc.}) = 1.394$ g / cm³, $\mu = 0,102$ mm⁻¹. The crystal size is 0, 20x0, 30x0, 27 mm. It has also been proved that the synthesized reagent in the crystal has hydrazo- form.

На основе ацетилацетона синтезирован новый органический реагент - 3-((4-метоксифенил)дiazенил)пентан-2,4-дион (НЛ) и исследована его кристаллическая структура методом рентгеноструктурного анализа (РСА).

Реагент синтезирован азосочетанием диазотированного п-метоксианилина с ацетилацетоном в слабощелочной среде [1]. Для диазотирования п-метоксианилина его 3,075 г (0,025 моль) растворяют в 20 мл воды при слабом нагревании, с добавлением 1,0 г кристаллического КОН. Раствор охлаждают на ледяной бане до 0⁰С и прибавляют порциями 1,725 г (0,025 моль) NaNO₂ в течение 30 мин. Температура не должна превышать +5⁰С. Затем смесь 2,55 мл ($\rho=0,98$ г/см³; 0,025 моль) ацетилацетона и 15 мл этанола охлаждают в ледяной бане с добавлением 11,952 г (0,146 моль) CH₃COONa. Раствор охлаждают в ледяной бане, вводя порциями суспензию диазония п-метоксианилина в течение 30 мин. В процессе сочетания рН должен быть в пределах 8,0-10. Раствор оранжевого цвета выдерживают на воздухе при комнатной температуре до начала выпадения осадка. Полученный раствор отфильтровывают и выдерживают для кристаллизации при комнатной температуре. Через 3 суток из маточного раствора выпадают игольчатые монокристаллы, которые отфильтровывают, промывают дистиллированной водой и сушат. Методом элементного анализа установлен состав синтезированного реагента.

Надо отметить, что 3-((4-метоксифенил)дiazенил)пентан-2,4-дион может существовать в виде трех таутомерных форм – енол-азо (I), кето-азо (II) и гидразо (III) [2].



Для того чтобы выяснить, какую из этих таутомерных форм имеет синтезированное соединение, исследовали его молекулярную и кристаллическую структуру методом РСА.

Рентгеноструктурное исследование монокристалла НЛ проведено на дифрактометре Bruker SMART APEX II CCD (MoK_α – излучение, $\lambda=0,71073$ Å, графитовый монохроматор, φ- и ω-сканирование, T=296 К). Структура расшифрована прямым методом и уточнена методом наименьших квадратов по F² в анизотропном приближении для неводородных атомов. Атом

водорода, который участвует в образовании внутримолекулярной водородной связи типа N-H...O, локализован в разностном синтезе электронной плотности, его положение уточнялось в изотропном приближении. Координаты остальных атомов Н рассчитаны геометрически и уточнялись в модели “наездника”. Все расчеты выполнены по программе SHELXTL [2]. CIF файл, содержащий полную информацию по исследованной структуре НЛ был депонирован в **CCDC** под номером 1492695, откуда может быть свободно получен по запросу на следующем интернет сайте: www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif

По результатам рентгеноструктурного исследования, синтезированное нами соединение НЛ является 3-((4-метоксифенил)дiazенил)пентан-2,4-дионом, и имеет эмпирическую формулу $C_{12}H_{14}N_2O_3$ и моноклинную сингонию. При $T=296\text{ K}$: $a=8,019(6)$, $b=6,379(4)$, $c=10,941(8)\text{ \AA}$, $\alpha=90^\circ$, $\beta=94,430(13)^\circ$, $\gamma=90^\circ$, $V=557,9(7)\text{ \AA}^3$, пространственная группа $P2_1/m$, $Z=2$, $\rho(\text{выч.})=1,394\text{ г/см}^3$, $\mu=0,102\text{ мм}^{-1}$. Конечные значения факторов расходимости: $R_1=0,0637$, $wR_2=0,1323$ (для 732 дифракционных отражений с $I>2\sigma(I)$), $R_1=0,0756$, $wR_2=0,1484$ по всему массиву независимых дифракционных отражений. Размер кристалла $0,20\times 0,30\times 0,27\text{ мм}$. Перспективный вид молекулы с нумерацией неводородных атомов представлен на рисунке.

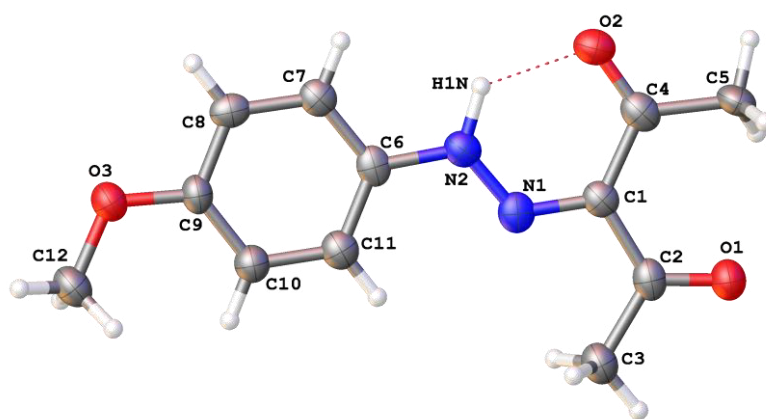


Рис.1. Строение молекулы НЛ с нумерацией неводородных атомов

Все атомы молекулы находятся в плоскости зеркальной симметрии, в результате чего атомы водорода метильных групп разупорядочены относительно этой плоскости. В молекуле имеется достаточно прочная внутримолекулярная водородная связь, типа N-H...O между атомами N(2) и O(2) (расстояния N...O 2,784; N-H 0,99; H...O 1,842 \AA , угол NHO 118 $^\circ$). За счет указанной внутримолекулярной водородной связи образуется плоский шестичленный цикл O(2)H(1N)N(2)N(1)C(1)C(4). Геометрические параметры этого цикла (длины связей, валентные и торсионные углы) близки к соответствующим среднестатистическим значениям, что указывает на его стабильность. Торсионные углы N(2)-N(1)-C(1)-C(4) и N(1)-C(1)-C(4)-O(2) равны 0 $^\circ$, и разворот заместителей при атомах N(2) и C(1) практически невозможен. Это показывает, что в кристалле молекула имеет уплощенную плоскую форму, что может быть обусловлено как внутримолекулярными связями (сопряжение двойных связей и внутримолекулярная водородная связь), так и влиянием кристаллического поля (упаковкой молекул).

Таким образом, методом РСА доказано, что 3-((4-метоксифенил)дiazенил)пентан-2,4-дион в кристалле имеет гидразо-форму. Одна из кетогрупп молекулы участвует в образовании внутримолекулярной водородной связи типа N-H...O, и этим затрудняется её участие в реакции комплексообразования с ионами металлов.

Литература

1. Махмудов К.Т. Исследование и аналитическое применение комплексов меди(II) с азопроизводными β -дикетонатов: Дисс.... канд. хим. наук. БГУ, Баку, 2006. 215с.
2. Гусейнов Ф.Е. Исследование и аналитическое применение комплексообразования РЗЭ с азопроизводными пирогаллола и хромотроповой кислотой. Дисс.... канд. хим. наук. БГУ, Баку, 2007. 144с.
3. Sheldrick G.M.// SHELXTL/ Version 6.12. Structure Determination Software Suite. Bruker AXS. – Madison, Wisconsin, USA, 2001.

**ДИАСТЕРЕОСЕЛЕКТИВНАЯ ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИЯ ПРОЛИНА
БЕНЗАЛЬДЕГИДАМИ: СИНТЕЗ
(R*)-2-((S*)-(АРИЛ)ГИДРОКСИМЕТИЛ)ПИРРОЛИДИН-2-КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ**

А.В. Павлушин, В.С. Мошкин

Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина
Российская Федерация, 620000, Екатеринбург, пр. Ленина, 51.
e-mail: av.pavlushin@yandex.ru

Впервые осуществлено введение α -гидроксибензильного заместителя в α -положение пролина. Описанная последовательность реакций представляет собой диастереоселективную альдольную функционализацию пролина ароматическими альдегидами и делает доступными целый ряд новых α -замещенных пролинов.

Introduction of α -hydroxybenzyl substituent at the α -position of proline was carried out for the first time. This sequence of reactions is a diastereoselective aldol functionalization of proline by aromatic aldehydes and makes available a number of new α -substituted prolines.

[3+2] Циклоприсоединение азометин-илидов является одним из самых удобных методов синтеза сложных азотсодержащих соединений, ввиду доступности исходных соединений, простоты своего осуществления и свойственной ему высокой стереоселективности [1]. На его основе нами предложен новый способ синтеза α -(α -гидроксибензил)пролинов **4a–f** из пролина **1** через стадию промежуточного образования 2-оксапирролизидинов **3a–f**, получающихся в качестве основных изомеров при взаимодействии метилпролината **2** с двумя молекулами ароматического альдегида (Схема 1). Найдены условия для их последовательного гидролиза, раскрытия оксазолидинового цикла и выделения образующихся при этом α -(α -гидроксибензил)пролинов **4** преимущественно в виде одного диастереомера (5 стадий исходя из пролина, общий выход 33–50%, содержание второго диастереомера 0–9%).

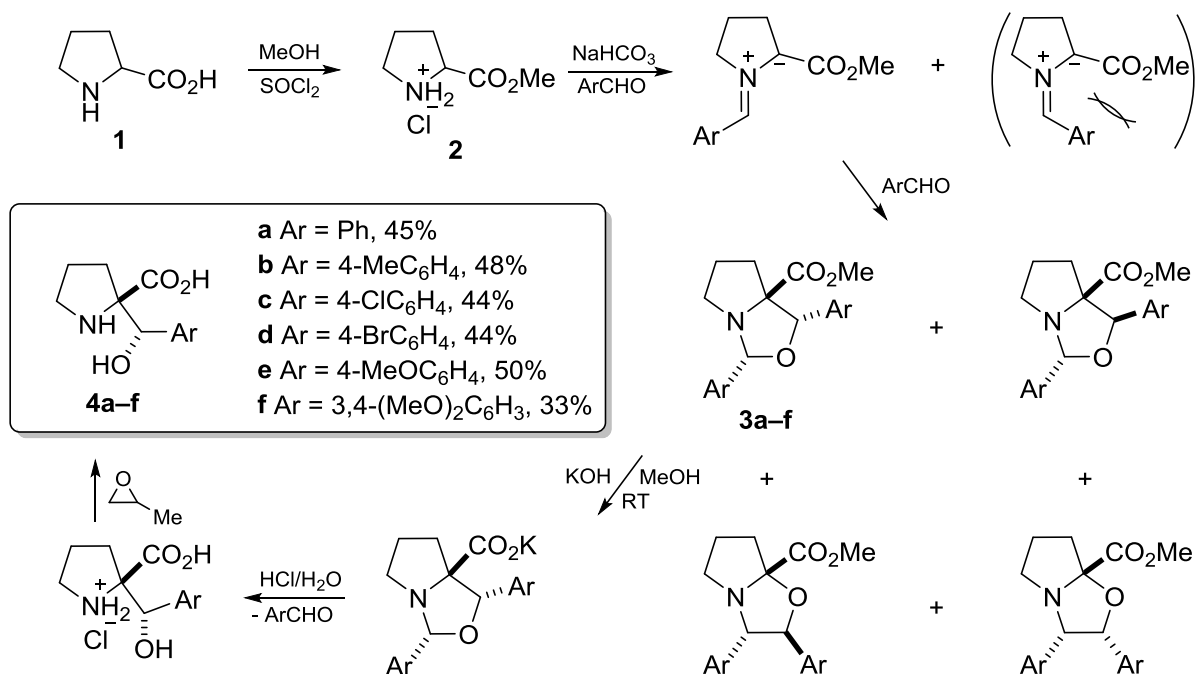


Схема 1. α -Функционализация пролина

В спектрах ¹H ЯМР аминокислот **4a–f**, записанных в D₂O, наблюдаются слабопольные синглеты бензильных протонов, проявляющиеся в узком интервале при 5.15–5.18 м. д., и мультиплеты шести сигналов диастереотопных метиленовых протонов пирролидинового кольца в области 1.64–3.42 м.д. Стереохимия самого простого 2-оксапирролизидина **3a** была ранее

строго доказано с помощью NOE ЯМР эксперимента [2]. Поскольку в ходе гидролиза аддуктов **3** связь между бензильным атомом углерода и атомом С-2 пирролидинового кольца не затрагивается, стереоконфигурация этих хиральных центров не изменяется, и продукты **4** представляют собой рацемическую смесь *R,S*-диастереомера.

Кроме синтетической ценности этих соединений, как структурных фрагментов для дальнейшей функционализации, можно ожидать наличия у них и важных фармацевтических свойств, поскольку структура **4** близка к таким известным лекарственным препаратам, как Метилдопа **5** и Дроксидопа **6** (Рис. 1.). Последние являются модуляторами артериального давления и применяются для его понижения и повышения соответственно.

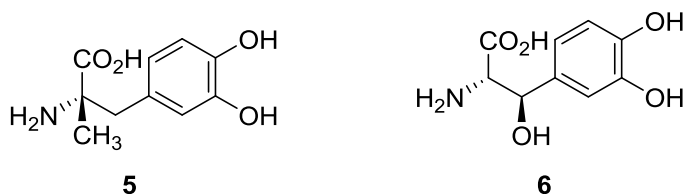


Рис. 1. Близкие по структуре лекарственные вещества

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ (Грант 14-13-00388).

Литература

1. Recent advances in azomethine ylide chemistry / O. Tsuge, S. Kanemasa // *Adv. Heterocycl. Chem.* – 1989. – Vol. 45, iss. C. – P. 231–349. – doi: 10.1016/S0065-2725(08)60332-3.
2. Synthesis of polysubstituted pyrrolizidines from proline derivatives and conjugated nitroolefins / F. Felluga, G. Pitacco, C. Visintin, E. Valentin // *Helv. Chim. Acta.* – 1997. – Vol. 80, iss. 5. – P. 1457–1472. – doi: 10.1002/hlca.19970800510.

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЭТИЛАМИНА С 1,3-БУТИЛДИОЛФЕРРОЦЕНИЛЕНОМ И 1,1'-(1,3-БУТИЛДИОЛ)ФЕРРОЦЕНИЛЕНОМ

Б.В. Поляков, А.Д. Раджабов, В.С. Семёнкина, С.В. Васильев

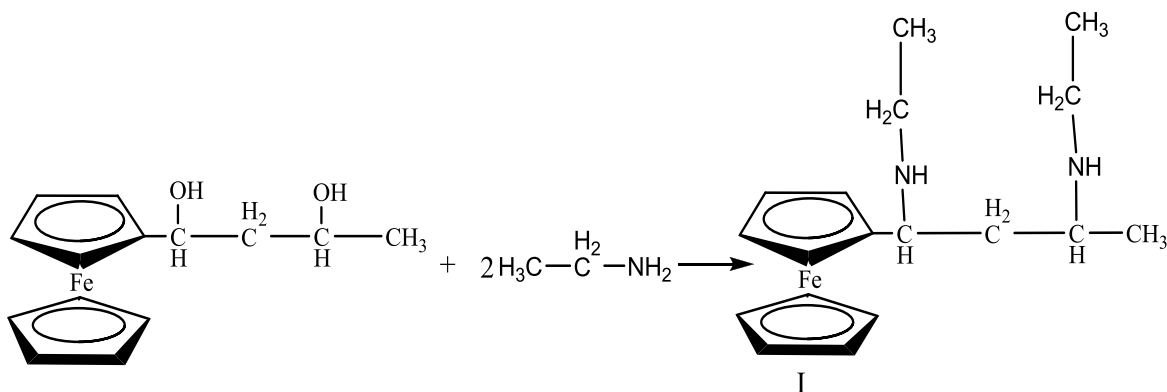
ФГБОУ ВО Сибирский государственный аэрокосмический университет им. академика М.Ф. Решетнёва
Российская Федерация, 660037, Красноярск, пр. им. газеты «Красноярский рабочий», 31,
тел. (391)227-14-31
e-mail: famadams@mail.ru

Изучены реакции взаимодействия этиламина с 1,3-бутилдиолферроцениленом и 1,1'-(1,3-бутилдиол)ферроцениленом. Описаны условия и отмечены особенности проведения процесса. Отработан метод получения веществ. Проведён первичный анализ полученных веществ.

The reaction of ethylamine with 1,3-butoldiolferrocenylene and 1,1'-(1,3-butyldiol) ferrocenylene was studied. Features and conditions of the process are described and noted. The method of obtaining substances has been worked out. The primary analysis of the obtained substances was carried out.

В последнее время уделяется большое внимание изучению химических свойств гидроксильных производных ферроцена. Подобные вещества позволяют синтезировать соединения, содержащие в одной молекуле несколько функциональных групп, и тем самым способствуют расширению диапазона возможного использования производных ферроцена в различных областях промышленности [1,2].

Реакция взаимодействия этиламина с 1,3-бутилдиолферроцениленом может протекать по двум гидроксильным группам и приводить теоретически к трем продуктам, но в результате удалось получить продукт полного замещения с достаточно высоким выходом для его идентификации и определения физико-химических свойств [3,4].

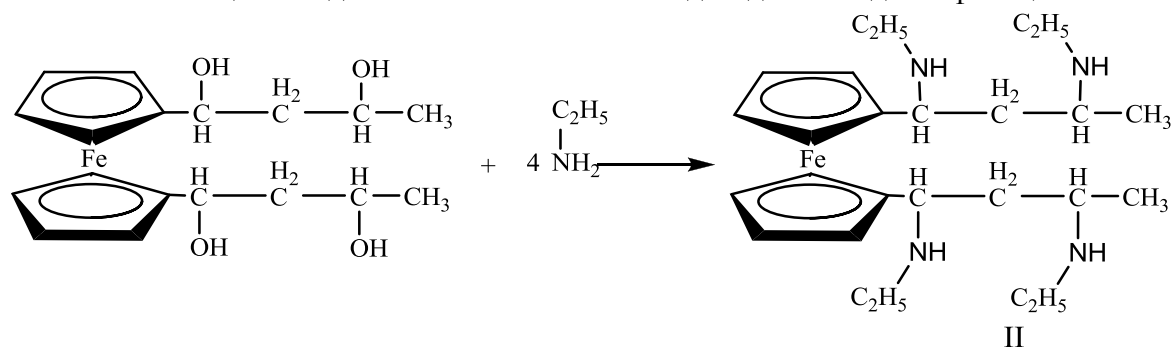


Процесс проводили при температуре 60-70°C в течение 4 часов в среде ледяной уксусной кислоты (50 мл) с эквимольным количеством этиламина. За ходом синтеза следили с помощью тонкослойной хроматографии. Признаком окончания реакции служило резкое потемнение реакционной смеси и проявление одного пятна на хроматографической пластинке, отличного от исходного вещества – спирта. По окончании процесса реакционную смесь охлаждали до комнатной температуры, добавляли 50 мл дистиллированной воды и нейтрализовывали карбонатом натрия. Выпавшее маслообразное вещество промывали дистиллированной водой. Образовавшийся продукт растворяли в этилацетате и очищали, пропуская через хроматографическую колонку с оксидом алюминия (Al₂O₃). Используемые условия процесса позволили синтезировать вещество с выходом 59,76%.

Полученный 1-ферроценил-1,3-(N-этиламино)бутан (I) представляет маслообразное вещество красно-бурого цвета.

Реакция взаимодействия этиламина с 1,1'-(1,3-бутилдиол)ферроцениленом теоретически (подобно реакции с 1,3-бутилдиолферроцениленом) может протекать по четырем гидроксильным

группам и приводить теоретически к семи продуктам, но в результате реакции был получен продукт полного замещения с достаточно высоким выходом для его идентификации.



Процесс проводили при температуре 60-70°C в течение 8 часов в среде ледяной уксусной кислоты (50 мл) с эквимольным количеством этиламина. За ходом синтеза следили с помощью тонкослойной хроматографии. Признаком окончания реакции служило резкое потемнение реакционной смеси и выделение одной точки на пластинке, отличной от исходного вещества – спирта. По окончании процесса реакционную смесь охлаждали до комнатной температуры, добавляли 50 мл дистиллированной воды и нейтрализовывали карбонатом натрия. Выпавшее вещество промывали дистиллированной водой. Образовавшийся продукт растворяли в этилацетате и очищали через колонку с оксидом алюминия (Al₂O₃). Используемые условия процесса позволили синтезировать с выходом 48,21%.

Полученный ферроценилен-1,1'-бис-(1,3)-ди(аминоэтил)бутан (II) представляет собой масло темно-бурого цвета.

Вследствие стерических препятствий и более низкой растворимости в ледяной уксусной кислоте реакция с тетраолом в качестве субстрата протекает в 2 раза дольше и дает низкий выход по сравнению с диолом.

Спектральные характеристики производных представлены в таблице.

Таблица.

Спектральные характеристики 1-ферроценил-1,3-(N-этиламино)бутана (I) и ферроценилен-1,1'-бис-(1,3)-ди(аминоэтил)бутана (II)

№	ИК-спектр, см ⁻¹	
	Ферроцен	Прочие
I	750, 1160, 1380	2960 (CH ₃); 1600(N-R); 1500, 1310 (R ₂ N), 1250-1035(C-N).
II	730, 1160, 1380	2950(CH ₃); 1575(N-R); 1475, 1300 (R ₂ N), 1230-1040(C-N).

Литература

1. Вейганд К., Вейганд-Хильгетаг Г. Пер с нем./Коваленко Л. В., Заликина А. А./Под ред. Суворова Н. Н. Методы эксперимента органической химии. 3-е изд. - М.: Химия. - 1968. - 944с., ил.
2. Гордон А., Форд Р. Пер с англ./Резенберг Е. Л., Коппель С. И./Под ред. Беленькая И. С. Спутник химика. М.: Мир. - 1972. - 541с., ил.
3. Несмеянов А.Н., Перевалова Э.Г., Цискаридзе Т.Т. / Изд.: АН СССР., Сер. хим. - 1966. - С. 2209.
4. Петров А.А., Бальян Х.В., Трошенко А.Т. Органическая химия. Учеб для вузов. Ч1: 4-е изд. доп. и перераб.- М.: Высш. шк. - 1961. - 252 с.
5. Травень В.Ф. Органическая химия. Учеб для вузов в 2 т. - М: Академ. книга, 2004. - Т. 2. - 582 с.
6. Шрайнер Р., Фьюзон Р., Кёртин Д., Моррил Т. Идентификация органических соединений: Пер с англ./Юфита С.С., под ред. Руденко Б. А. - М.: Мир, 1983. - 704с., ил.

БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ 1,2,4-ОКСАДИАЗОЛА, СОДЕРЖАЩИЕ ДИФЕНИЛОКСИДНЫЙ ФРАГМЕНТ

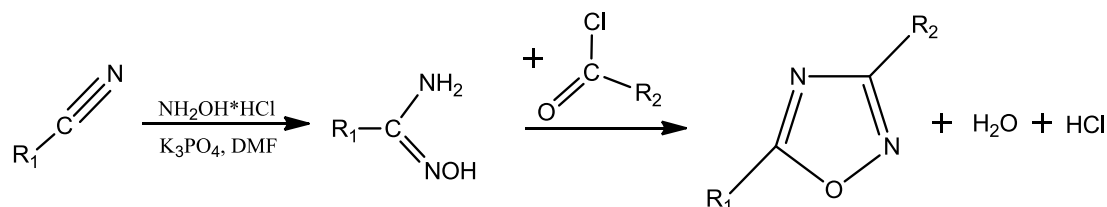
Ю.В. Попов, Т.К. Корчагина, В.С. Лобасенко, Т.Ю. Кассова
Волгоградский государственный технический университет
Российская Федерация, 400005, Волгоград, пр. Ленина, 28.
e-mail: tatiana.kassova@mail.ru

Синтезированы новые производные 1,2,4-оксадиазолов. Приведенные результаты являются базисом эффективных методик получения широкого ряда полифункциональных органических веществ и позволяют расширить области их применения за счет сочетания различных фармакофоров в молекуле.

A novel derivatives of 1,2,4-oxadiazoles have been synthesized. These results are the basis for efficient procedures for preparing a wide variety of polyfunctional organic substances, and can extend the field of application by combining different pharmacophores in the molecule.

В продолжение наших работ по синтезу гетероциклических соединений, содержащих дифенилоксидный фрагмент [1,2,3], и на основании компьютерного прогноза, выполненного с помощью программы PASS и структурного сходства с референсными препаратами, нами были синтезированы некоторые производные 3,5-дизамещенных-1,2,4-оксадиазолов.

3,5-Дизамещенные-1,2,4-оксадиазолы (I-VIII) получены нами впервые одnoreакторным синтезом, который состоит из двух этапов (рис.1). Первый этап – образование амидоксима соответствующего нитрила, второй этап – взаимодействие амидоксима нитрила и хлорангидрида кислоты с образованием цикла 1,2,4-оксадиазола внутримолекулярной циклодегидратацией [4]. Синтез проводили при $t=90\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 2 часов в среде ДМФА. Строение и состав полученных соединений устанавливали масс-, ИК- и ЯМР ^1H – спектроскопией.



$R_1 = \text{C}_6\text{H}_5\text{OC}_6\text{H}_4$ (I), $\text{C}_3\text{H}_7\text{C}(\text{O})\text{OC}(\text{CH}_3)_2$ (VII), $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{O})\text{OC}(\text{CH}_3)_2$ (VIII)
 $R_2 = \text{C}_6\text{H}_5\text{OC}_6\text{H}_4$, C_6H_5 (II), C_3H_7 (III), C_3H_5 (IV), $\text{C}_4\text{H}_3\text{S}$ (V), CH_3 (VI)

Рис.1. Реакция образования 3,5-дизамещенных-1,2,4-оксадиазолов

Литература

1. Попов Ю.В. Synthesis of 2-(3-phenoxyphenyl)-substituted benzoxazoles, based on nitriles containing the diphenyl oxide fragment / Попов Ю.В., Корчагина Т.К., Лобасенко В.С. // Chemistry of Heterocyclic Compounds. - 2011. - Vol. 47, № 6. - С. 700-702. - Англ.
2. Попов Ю.В. Synthesis of 2-substituted benzoxazoles and benzimidazoles from 3-phenoxyphenyl-containing acrylonitriles / Попов Ю.В., Корчагина Т.К., Лобасенко В.С. // Russian Journal of General Chemistry. - 2014. - Vol. 84, No. 11. - С. 2267-2269.
3. Производные дифенилоксида. Синтез, реакции и области применения: монография / Ю.В. Попов, Т.К. Корчагина, В.С. Лобасенко; ВолгГТУ – Волгоград, 2015. – 248 с.
4. Mild and efficient one-pot synthesis of 3,5-disubstituted 1,2,4-oxadiazoles from nitriles mediated by K_3PO_4 / Barahman Movassagh, Farzaneh Talebsereshki, International Journal for Rapid Communication of Synthetic Organic Chemistry, 2015 Dec; 44:2, 188-194, DOI: 10.1080/00397911.2013.797997

УДК 546.865; 546.856; 547.53.024; 548.312.5

**СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ ДИКАРБОКСИЛАТОВ
ТРИС(3-ФТОРФЕНИЛ)СУРЬМЫ (3-FC₆H₄)₃Sb[OC(O)R]₂
(R = CH₂Cl, Ph, CH₂C₆H₄NO₂-4, C₁₀H₁₅)**

Р.В. Решетникова, Е.В. Лобанова, В.В. Шарутин, О.К. Шарутина
Национальный исследовательский Южно-Уральский государственный университет
Российская Федерация, 454080, Челябинск, Проспект им. В.И.Ленина, 76.
тел.: (351) 267-95-70.
e-mail: reginareshetnikova@gmail.com

Окислительным присоединением карбоновых кислот к трис(3-фторфенил)сурьме в эфире в присутствии гидропероксида третичного бутила впервые получены дикарбоксилаты трис(3-фторфенил)сурьмы.

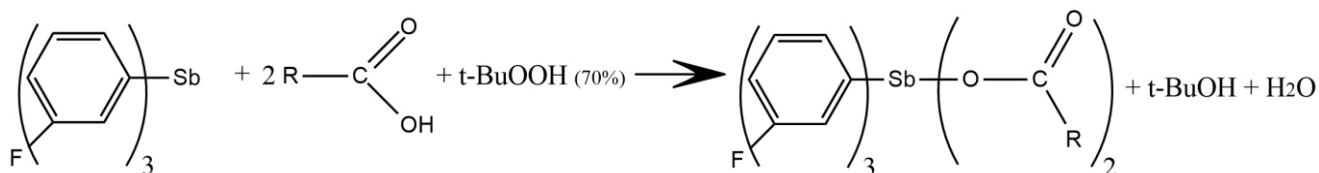
Tris(3-fluorophenyl)antimony dicarboxylates were received for the first time by oxidative addition of carboxylic acids to tris(3-fluorophenyl)antimony in the presence of tert-butyl hydroperoxide in ether.

Дикарбоксилаты триарилсурьмы представляют интерес благодаря проявляемой ими биологической активности, которая была обнаружена рядом авторов [1–3].

Из всех синтезированных и структурно охарактеризованных дикарбоксилатов триорганилсурьмы наибольшим числом представлены фенильные производные [4]. Значительно менее изученными являются арильные соединения, в которых в ароматических кольцах имеются различные заместители, например, галогены.

В настоящей работе впервые синтезированы некоторые дикарбоксилаты трис(3-фторфенил)сурьмы и установлены особенности их строения методом рентгеноструктурного анализа (РСА).

Взаимодействием трис(3-фторфенил)сурьмы с карбоновыми кислотами в эфире в присутствии гидропероксида третичного бутила получены дикарбоксилаты трис(3-фторфенил)сурьмы (3-FC₆H₄)₃Sb[OC(O)R]₂, R = CH₂Cl (I), Ph (II), CH₂C₆H₄NO₂-4 (III), C₁₀H₁₅ (IV) с высоким выходом до 95%.



По данным РСА, в молекулах I–IV атомы сурьмы имеют искаженную тригонально-бипирамидальную координацию с карбоксилатными лигандами в аксиальных положениях. В кристаллической ячейке соединения II присутствуют два типа кристаллографически независимых молекул (а, б).

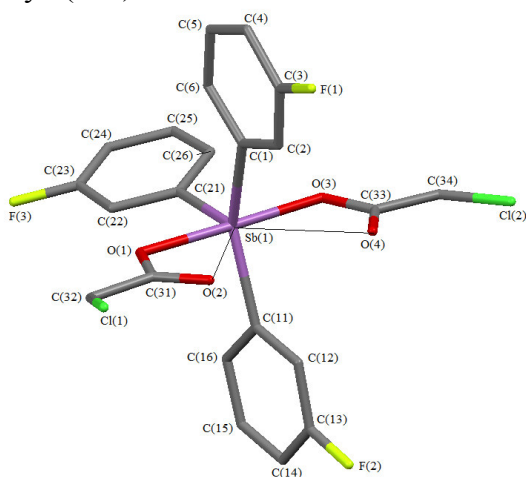


Рис. 1. Строение молекулы I.

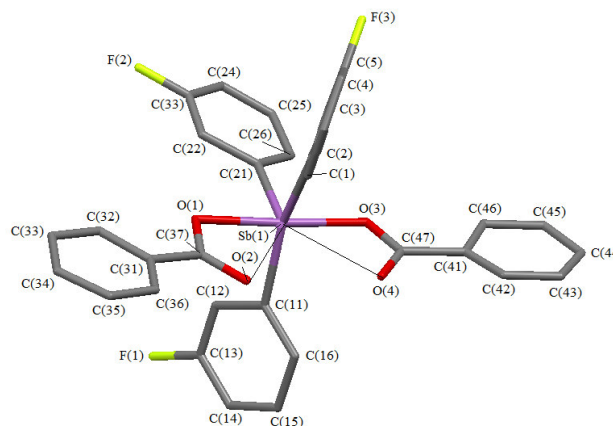


Рис. 2. Строение молекулы IIa.

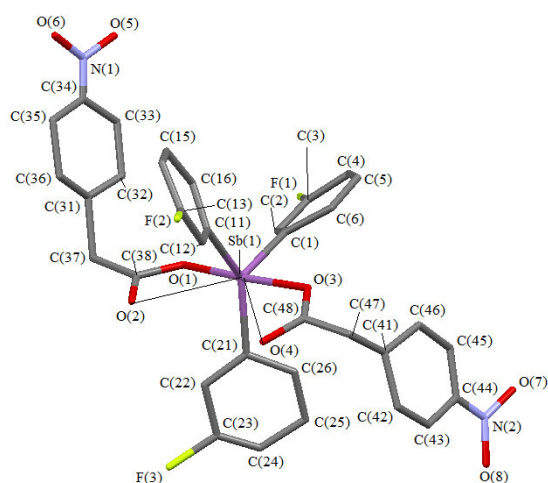


Рис. 3. Строение молекулы III.

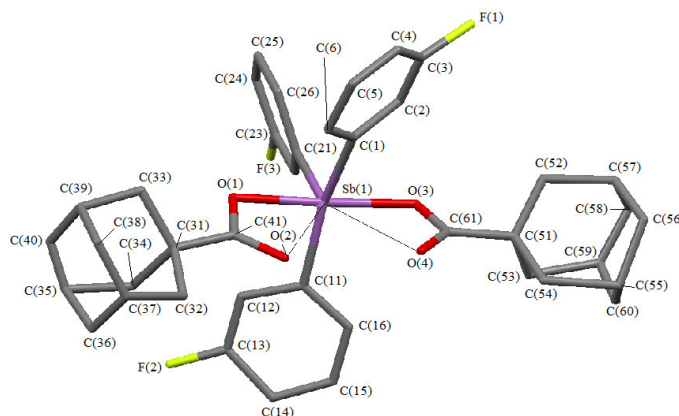


Рис. 4. Строение молекулы IV.

Сравнительный анализ геометрических параметров молекул соответствующих дикарбоксилатов трифенил- и *трис*(3-фторфенил)сурьмы позволяет констатировать отсутствие каких-либо устойчивых закономерностей в их изменении при введении атомов фтора в арильные кольца при атоме сурьмы.

Структурная организация в кристаллах I–IV обусловлена слабыми межмолекулярными водородными связями $\text{H}\cdots\text{F}$ и $\text{H}\cdots\text{O}=\text{C}$.

Таким образом, впервые получены по реакции окислительного присоединения и структурно охарактеризованы четыре дикарбоксилата *трис*(3-фторфенил)сурьмы. Искажение координационного полиэдра атома сурьмы в молекулах этих соединений связано, главным образом, с изменением значений экваториальных углов CSbC , по сравнению с теоретическим, что обусловлено возникновением дополнительных внутримолекулярных контактов с карбоксилатными лигандами. Чем меньше асимметрия координации лигандов, тем больше искажение тригонально-бипирамидальной координации центрального атома.

Литература

1. Tiekink E.R.T. // Crit. Rev. Oncol. /Hematol. 2002. V. 42. P. 217.
2. Ozturk I.I., Banti C.N., Manos M.J. et al. // J. Inorg. Biochem. 2012. V. 109. P. 57.
3. Ali M.I., Rauf M.K., Badshah A. et al. // Dalton Trans. 2013. V. 42. P. 16733.
4. Cambridge Crystallographic Data Center. 2015.

УДК 547-32

СТРОЕНИЕ НИКЕЛЕВЫХ КОМПЛЕКСОВ S-2-(2-ПИРИДИЛ)ЭТИЛ-3-МЕРКАПТОПРОПИОНОВОЙ И S-2-(2-ПИРИДИЛ)ЭТИЛТИОГЛИКОЛЕВОЙ КИСЛОТЫ

А.П. Родионова, А.В. Пестов

Институт органического синтеза им. И. Я. Постовского УрО РАН
Российская Федерация, 620137, г. Екатеринбург, ул. Софьи Ковалевской, 22.
e-mail: alyonarod@mail.ru

С использованием реакции тио-Михаэля получены новые хелатирующие лиганды S-2-(2-пиридил)этил-3-меркаптопропионовая и S-2-(2-пиридил)этилтиогликолевая кислота. На их основе синтезированы комплексы никеля(II), строение которых охарактеризовано методом рентгеноструктурного анализа.

New chelating ligands S-2-(2-pyridyl)ethyl-3-mercaptopropionic and S-2-(2-pyridyl)ethylthioglycolic acid were prepared using the thio-Michael reaction. Complexes of nickel (II) were synthesized on their basis, the structure of the complexes was characterized by X-ray diffraction analysis.

Современные представления о веществе требуют обязательного использования понятия о координационных соединениях не только по причине их широкого практического применения (металлокомплексный катализ органических реакций, создание новых медицинских препаратов, элементов молекулярной электроники и нелинейной оптики, выделение и очистка платиновых металлов, золота, никеля и др., в процессах разделения редкоземельных элементов, щелочных металлов и в ряде других областей), но и ввиду возможности решения фундаментальных задач химического строения в огромном разнообразии структурных типов координационных соединений. Изучение строения координационных соединений в зависимости от закономерно изменяющегося строения лигандов дает возможность сформулировать выводы, характеризующие как фундаментальные проблемы формирования координационных соединений, так и прикладное значение их использования.

С целью получения структурных аналогов 3-аминопропионовой кислоты, производные которой ранее продемонстрировали способность формировать ди-, три- и тетраядерные комплексы меди(II) и никеля(II) [1], и выявления влияния состава и строения хелатирующих лигандов на структуру координационного соединения в настоящей работе использовали прямую реакцию присоединения тиогликолевой и 3-меркаптопропионовой кислот к 2-винилпиридину (Схема 1).

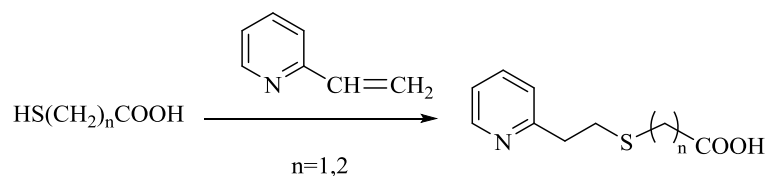


Схема 1.

Функционализирование проводили в водном растворе при 70°C. Реакция протекает без катализатора, как показано в работах [2-5], поскольку кислоты являются одновременно и нуклеофилами, и кислотными Бренстедовскими катализаторами. Выходы продуктов достигают 90-95%. Для получения комплексов никеля(II) использовали реакцию обмена карбоксилатов натрия с соответствующей неорганической солью. В случае комплекса никеля(II) с S-2-(2-пиридил)этил-3-меркаптопропионовой кислотой состава M:L=1:2 удалось получить монокристаллы и провести рентгеноструктурный анализ (рис. 1).

В данном комплексе металлцентр имеет октаэдрическое окружение. Экваториальная плоскость формируется двумя молекулами воды и двумя атомами кислорода карбоксильных групп лигандов. На аксиальной оси располагаются две молекулы воды. Таким образом, несмотря на потенциально хелатирующую природу, лиганд выполняет монодентатную функцию. Установленное строение комплекса также подтверждает нивелирование основности по Льюису сульфидной функции.

Уменьшение размера N,S-хелатного цикла при использовании S-2-(2-пиридил)этилмеркаптоуксусной кислоты обеспечивает формирование комплекса никеля(II) состава M:L=1:2 (рис. 2).

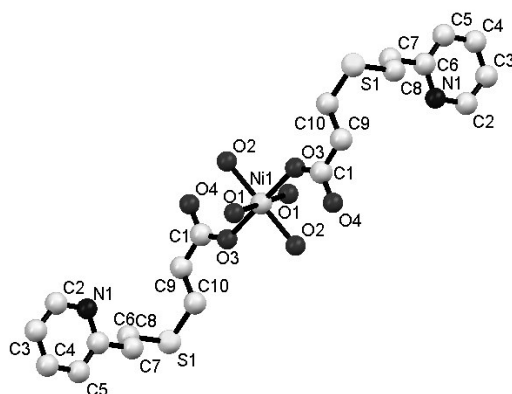


Рис. 1 – Молекулярное строение ди(S-2-(2-пиридил)этил-3-мекаптопропионато)тетраакваникель(II) по данным РСА. Атомы водорода на рисунке не изображены. Основные длины связей, Å: 2.097 (Ni1-O1), 2.052 (Ni1-O2), 2.044 (Ni1-O3)

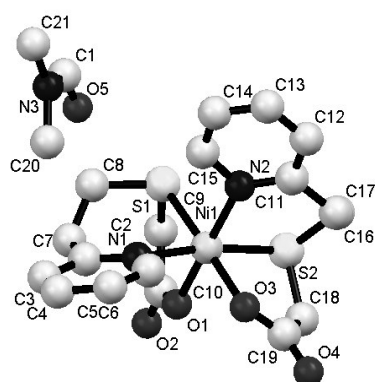


Рис. 2 – Молекулярное строение ди(S-2-(2-пиридил)этилтиоацетато)никель(II) моносолеват ДМФА по данным РСА. Атомы водорода не изображены. Основные длины связей, Å: 2.045 (Ni1-O1), 2.018 (Ni1-O3), 2.118 (Ni1-N1), 2.125 (Ni1-N2), 2.402 (Ni1-S1), 2.421 (Ni1-S2)

В комплексе металлоцентр имеет октаэдрическое окружение. Экваториальная плоскость формируется двумя атомами серы, атомом кислорода карбоксильной группы одного лиганда и атомом азота пиридина другого лиганда. На аксиальной оси располагаются другие атом кислорода карбоксильной группы одного лиганда и атом азота пиридина другого лиганда. Таким образом, лиганд выполняет тридентатную хелатирующую функцию, находясь в фациальной конформации.

Полученные в настоящей работе результаты показывают, что изменение строения сульфид-содержащих лигандов позволяет регулировать их донорную способность по отношению к ионам переходных металлов. Это является важным при последующем использовании комплексов в качестве катализаторов превращений органических соединений.

Литература

- 1 Пестов А. В., Слепухин П. А., Чарушин В. Н. Хелатные комплексы меди и никеля с полиентатными N,O-лигандами: строение и магнитные свойства многоядерных комплексов // Успехи химии, Т. 84 (2015). С. 310-333.
- 2 Артамонов А.А., Розенберг Б.А., Шейнкман А.К. Реакции и методы исследования органических соединений. – Л.: Химия, 1964. –173 с.
- 3 The thiol-Michael addition click reaction. A powerful and widely used tool in materials chemistry / D. P. Nair, M. Podgorski, S. Chatani, T. Gong, W. Xi, C. R. Fenoli, C.N. Bowman // Chemistry of Materials. –2014. –Vol. 26, № 1. – P. 724-744.
- 4 Significant rate acceleration of the aza-Michael reaction in water / B. C. Ranu, S. Banerjee // Tetrahedron Letters. – 2007. –Vol. 48, № 1. – P. 141-143.
5. Аза-реакция Михаэля: достижения и перспективы / А. Ю. Рулев //Успехи химии. –2011. – Т. 80, № 3. – С. 211-232.

СИНТЕЗ И АЛКИЛИРОВАНИЕ 5,6-ДИФЕНИЛ-2,3-ДИГИДРО-1,2,4-ТРИАЗИН-3-ТИОНА

А.В. Рыбакова, А.В. Герасенко, Д.Г. Ким
Южно-Уральский государственный университет
Российская Федерация, 454080, г. Челябинск, просп. Ленина, 76.
e-mail: gerasenko96@mail.ru

Алкилированием 5,6-дифенил-2,3-дигидро-1,2,4-триазин-3-тиона 3-бромпропеном и 2-метил-3-хлорпропеном впервые получены 5,6-дифенил-3-аллилсульфанил-, 5,6-дифенил-3-(2-метилпропен-2-ил)сульфанил-1,2,4-триазины, строение которых подтверждено данными ЯМР ^1H .

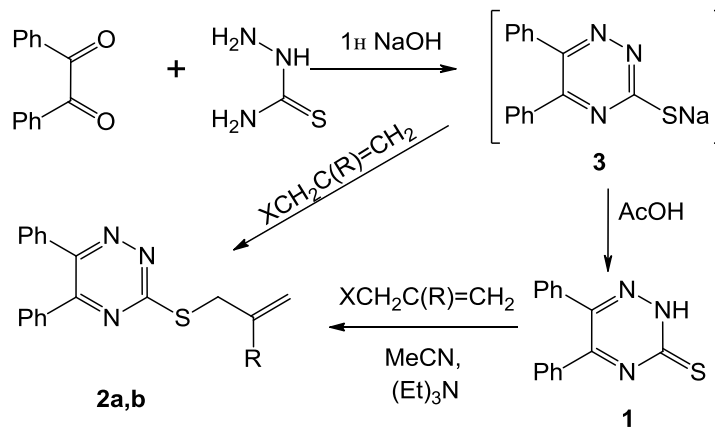
The alkylation of 5,6-diphenyl-2,3-dihydro-1,2,4-triazine-3-thione by 3-bromopropene and 2-methyl-3-chloropropene leads to the formation of 5,6-diphenyl-3-allylsulfanyl-, 5,6-diphenyl-3-(2-methylpropen-2-yl)sulfanyl-1,2,4-triazines. Structures of the synthesized compounds are established by ^1H NMR spectral data.

Различные соединения, содержащие 1,2,4-триазиновый фрагмент, обладают высокой биологической активностью. Имеются данные о противоопухолевых свойствах некоторых S-производных 5,6-замещенных 1,2,4-триазин-3-тионов [1]. Кроме того, некоторые 1,2,4-триазины нашли применение в качестве гербицидов, пестицидов и красителей [1].

В литературе имеются данные о синтезе 5,6-дифенил-2,3-дигидро-1,2,4-триазин-3-тиона (**1**) взаимодействием бензила с тиосемикарбазидом в этаноле в присутствии карбоната калия [2]. Взаимодействие бензила с тиосемикарбазидом в присутствии концентрированной HCl в метаноле при комнатной температуре приводит к образованию 5-метокси-5,6-дифенил-4,5-дигидро-2H-1,2,4-триазин-3-тиона [3].

В настоящей работе соединение **1** получено конденсацией бензила с тиосемикарбазидом (или его солянокислой солью) при кипячении в 1н растворе NaOH. Для триазинтиона **1** нами были исследованы реакции алкилирования 3-бромпропеном и 2-метил-3-хлорпропеном в ацетонитриле в присутствии триэтиламина при комнатной температуре. При этом синтезированы неизвестные ранее 5,6-дифенил-3-аллилсульфанил-, 5,6-дифенил-3-(2-метилпропен-2-ил)сульфанил-1,2,4-триазины (**2a,b**), структуры которых подтверждаются данными спектров ЯМР ^1H . Следует отметить, что в литературе для реакций алкилирования соединения **1** используются системы KOH-этанол [4] и K_2CO_3 -DMF при нагревании [1].

Для соединения **2a** нами также разработан метод одnoreакторного синтеза. Суть данного метода заключается в том, что смесь бензила с тиосемикарбазидом кипятят в 1н растворе NaOH в течение 5 ч., и образующаяся при этом S-натриевая соль **3** без выделения подвергается алкилированию 3-бром-1-пропеном в присутствии хлорида триэтилбензиламмония (ТЭБАХ).



2a: R = H; **2b:** R = CH₃

В спектрах ЯМР ^1H соединений **2a,b** имеется сигнал протонов SCH_2 группы в области 4.00-4.03 м.д. Сигналы протонов $=\text{CH}_2$ группы в случае соединения **2b** смещаются в сторону сильного поля на 0.3 м.д. по сравнению с теми же сигналами в соединении **2a**, что связано с влиянием электронодонорной метильной группы, которая в свою очередь образует синглет при 1.86 м.д. В спектре ЯМР ^1H соединения **2a** имеется характерный мультиплет протона $-\text{CH}=\text{}$ при 6.02-6.08 м.д.

Литература

1. Nassar I.F. // J. Heterocyclic Chem. 2013, 50, 129.
2. Maliheh B.T // Synthesis of 5,6-diphenyl-2,3-dihydro-1,2,4-triazine-3-thione as a New Reagent for Spectrophotometric Determination of Palladium. 2015, 4(1), 227-233.
3. Behrooz R. // Synthesis, solvatochromism and crystal structure of 5-Methoxy-5,6-diphenyl-4,5-dihydro-2H-1,2,4-triazine-3-thione. 2013,7,130.
4. Kopchuk D.S. // Synthesis of unsymmetric 6,6-diaryl-2,2-bipyridines using a 1,2,4-triazine methodology. 2015, 64(3), 695-698.

СИНТЕЗ И АЛКИЛИРОВАНИЕ 5,6-ДИФЕНИЛ-1,2,4-ТРИАЗИН-3-ТИОНОВ

А.В. Рыбакова, В.Г. Соболевская, Д.Г. Ким
Южно-Уральский государственный университет
Российская Федерация, 454080, г. Челябинск, просп. Ленина, 76.
e-mail: valeriya_sobolevskaya@mail.ru

Конденсацией бензоина с тиокарбонгидразидом или с тиосемикарбазидом в 0.1 н KOH впервые получены производные 5,6-дифенил-1,2,4-триазин-3-тиона и осуществлено их аллилирование. Структура S-аллильных соединений подтверждено данными спектров ЯМР ^1H .

New derivatives of 5,6-diphenyl-1,2,4-triazine-3-thione have been obtained by condensation of benzoin with thiocarbohydrazide or thiosemicarbazide in the medium of 0.1 N KOH as well as reaction of their allylation has been studied. Structures of synthesized S-allyl derivatives have been established by ^1H NMR spectral data.

Наиболее распространенным способом синтеза 1,2,4-триазин-3-тионов является реакция конденсации 1,2-дикарбонильных соединений с тиосемикарбазидом и его производными. Многие синтезированные при этом гетероциклические соединения, содержащие в своей структуре фрагмент тиомочевины, обладают широким спектром биологической активности, среди которой противоопухолевая, противовирусная, антимикробная, противовоспалительная и противогрибковая активность [1].

В литературе имеются данные о конденсации 2-оксо-4-(2-тиенил)бут-3-еновой кислоты с тиокарбонгидразидом в ледяной уксусной кислоте, которое приводит к образованию 4-(N-ацетил)-5-оксо-6-[2-(2-тиенил)винил]-1,2,4-триазин-3-тиона. Неацилированный 5-оксо-1,2,4-триазин-3-тион был получен при проведении данной реакции в отсутствие растворителя в условиях микроволнового облучения [2].

В настоящей работе нами впервые изучено взаимодействие тиокарбонгидрида с бензоином в 0.1н растворе KOH при нагревании. По данным хроматомасс-спектрометрии образуется смесь двух изомеров: 4-амино-5,6-дифенил-4,5-дигидро-1,2,4-триазин-3(2H)-тион (**1a**) и 1-амино-5,6-дифенил-1,6-дигидро-1,2,4-триазин-3(2H)-тион (**1b**) с общим выходом 80 % (схема 1). В масс-спектрах соединений **1a,b** имеется соответствующий пик молекулярного иона.

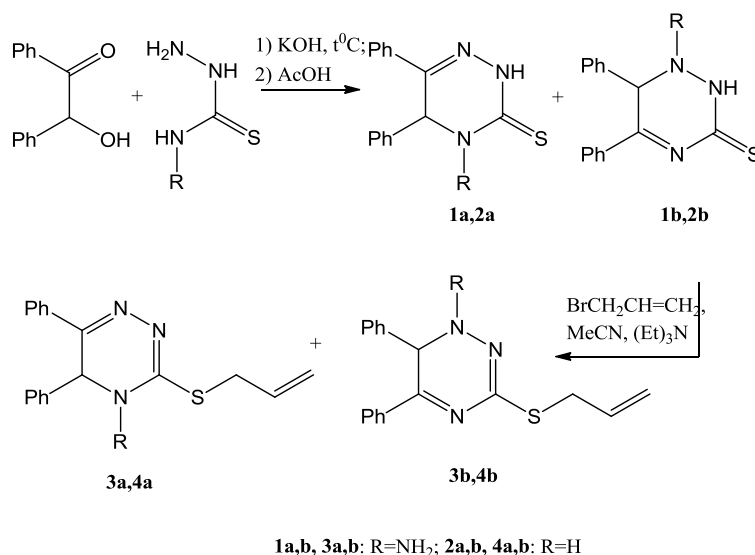


Схема 1. Синтез и аллилирование производных 5,6-дифенил-1,2,4-триазин-3-тиона

Конденсация бензоина с тиосемикарбазидом (или его солянокислой солью) в аналогичных условиях приводит к синтезу смеси 5,6-дифенил-4,5-дигидро-1,2,4-триазин-3(2H)-тиона (**2a**) и 5,6-дифенил-1,6-дигидро-1,2,4-триазин-3(2H)-тиона (**2b**) с общим выходом 85 %. Смесь триазин-

3-тионов **2a,b** также удалось получить конденсацией бензоина с солянокислым тиосемикарбазидом в ледяной уксусной кислоте (выход изомеров при этом составил 77 %).

При алкилировании смесей соединений **1a,b** и **2a,b** аллилбромидом в ацетонитриле в присутствии триэтиламина были получены 5,6-дифенил-3-аллилсульфанил-1,2,4-триазины (**3a,b** с общим выходом 76 % и **4a,b** с общим выходом 82 %, соответственно). В спектре ЯМР ^1H смеси соединений **3a,b** и в спектре смеси соединений **4a,b** помимо сигналов ароматических протонов имеются удвоенные сигналы протонов S-аллильной группы: при 3.90 и 4.02 м.д. (протоны SCH_2 -группы), при 5.17-5.43 и 5.63-5.70 м.д. (протоны группы $=\text{CH}_2$), при 5.95-6.10 м.д. (протоны $-\text{CH}=\text{}$ группы).

Работа выполнена при поддержке Правительства РФ (Постановление №211 от 16.03.2013 г.), соглашение № 02.A03.21.0011".

Литература

1. Nassar, I. F. Synthesis and antitumor activity of new substituted mercapto-1,2,4-triazine derivatives, their thioglycosides, and acyclic thioglycoside analogs / I. F. Nassar // J. Heterocyclic Chem. – 2013. – 50. – 129.
2. Saad, H. A. Microwave assisted synthesis of some new fused 1,2,4-triazines bearing thiophene moieties with expected pharmacological activity / H. A. Saad, M. M. Youssef, M. A. Mosselhi // Molecules. – 2011. – Vol. 16. – P. 4937 – 4957.

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА 3-(2-МЕТИЛПРОПЕН-2-ИЛ)СУЛЬФАНИЛ-5-ФЕНИЛ-1,2,4-ТРИАЗИНА

О.В. Сажаева, А.В. Рыбакова, Д.Г. Ким
Южно-Уральский государственный университет
Российская Федерация, 454080, г. Челябинск, просп. Ленина, 76.
e-mail: olesya397@mail.ru

Гетероциклизацией 3-(2-метилпропен-2-ил)сульфанил-5-фенил-1,2,4-триазина под действием галогенов получены неизвестные ранее галогениды 3-галогенметил-3-метил-7-фенил-2,3-дигидро[1,3]тиазоло[3,2-b][1,2,4]триазиния.

The heterocyclization of 3-(2-methylpropen-2-yl)sulfanyl-5-phenyl-1,2,4-triazine under the action of halogens proceeds to give previously unknown 3-halomethyl-3-methyl-7-phenyl-2,3-dihydro[1,3]thiazolo[3,2-b][1,2,4]triazinium halides.

Известно, что 1,2,4-триазины и их производные представляют большой интерес для медицинской химии, поскольку обладают широким спектром биологической активности [1]. В частности, известен противосудорожный (противоэпилептический) препарат - 3,5-диамино-6-(2,3-дихлорфенил)-1,2,4-триазин (ламотриджин). Несмотря на то, что триазиновый цикл является структурным фрагментом многих природных и синтетических биологически активных соединений, 5-фенил-1,2,4-триазин-3-тион (**1**) и его производные практически не описаны в литературе.

В работе [2] предложен синтез [1,3]тиазоло[3,2-*b*][1,2,4]триазининовых систем при действии иода и брома на 3-аллилсульфанил-5-фенил-1,2,4-триазин (**2a**). В настоящей работе нами изучено взаимодействие 3-(2-метилпропен-2-ил)сульфанил-5-фенил-1,2,4-триазина (**2b**) с галогенами и галогенводородными кислотами. Соединение **2b** получено нами алкилированием триазинтиона **1** 2-метил-3-хлор-1-пропеном в ацетоне в присутствии триэтиламина (схема 1). В спектре ЯМР ¹H соединения **2b** помимо сигналов ароматических протонов присутствуют сигналы металлильной группы: синглет протонов метильной группы при 1.85 м.д. и синглет протонов SCH₂ группы при 4.02 м.д., мультиплеты протонов группы =CH₂ при 4.91 и 5.12 м.д.

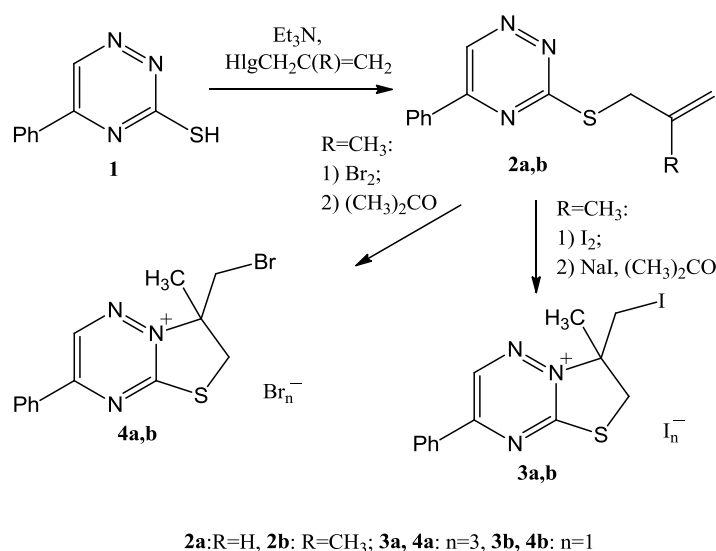
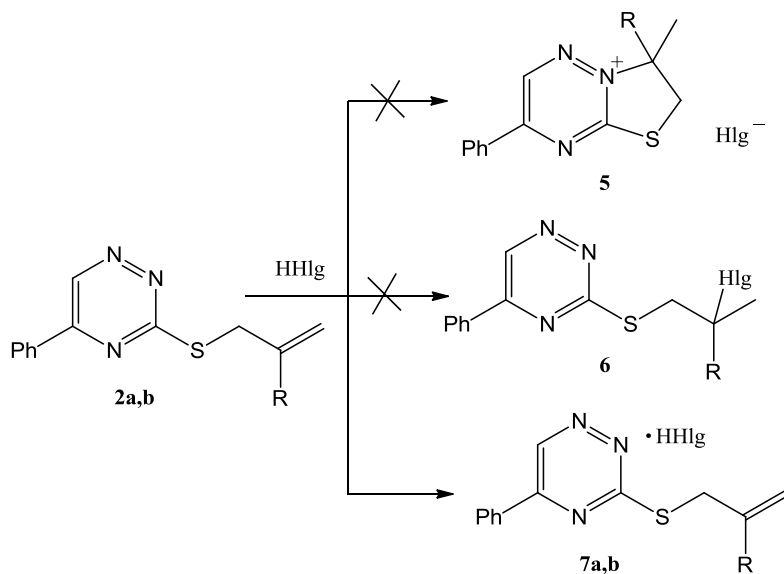


Схема 1. Синтез и гетероциклизация
3-аллилсульфанил-(3-(2-метилпропен-2-ил)сульфанил)-5-фенил-1,2,4-триазинов

При взаимодействии соединения **2b** с двукратным избытком иода в хлороформе образуется трийодид 3-йодметил-3-метил-7-фенил-2,3-дигидро[1,3]тиазоло[3,2-*b*][1,2,4]триазиния (**3a**). Трийодид **3a** при обработке иодидом натрия в ацетоне переходит в моноиодид (**3b**). В спектре

ЯМР ^1H соединения **3b** по сравнению со спектром исходного металлилсульфида **2b** наблюдается смещение сигнала ароматического протона Н-6 на 0.27 м.д. в сторону слабого поля, а протоны группы SCH_2 становятся неэквивалентными и образуют сигналы при 3.90 м.д. и 3.95 м.д. Протоны группы CH_2I в спектре ЯМР ^1H соединения **3b** образуют сигнал в области 4.00 м.д.

Металлилсульфид **2b** подвергается гетероциклизации при действии на него двукратного избытка брома в хлороформе. При этом образуется трибромид 3-бромметил-3-метил-7-фенил-2,3-дигидро[1,3]тиазоло[3,2-*b*][1,2,4]триазины (**4a**). Обработка трибромида **4a** ацетоном приводит к образованию монобромида (**4b**), в спектре ЯМР ^1H которого протоны SCH_2 группы дают дублеты в области 4.00 и 4.09 м.д. При 4.18 и 4.20 м.д. проявляются сигналы протонов группы CH_2Br , расщепленные за счет дальних взаимодействий с протонами метильной и SCH_2 групп.



2a: R=H, **2b:** R=CH₃; **7a,b:** R=H; **7c,d:** R=CH₃; **7a,7c:** Hlg=Cl; **7b,7d:** Hlg=Br

Схема 2. Взаимодействие 3-аллилсульфанил-(3-(2-метилпропен-2-ил)сульфанил)-5-фенил-1,2,4-триазинов с галогенводородными кислотами

Нами исследовано взаимодействие аллилсульфидов **2a,b** с галогенводородными кислотами (HCl, HBr) в ацетоне (схема 2). Теоретически при этом могут образоваться продукты гетероциклизации (**5**), присоединения (**6**) или соответствующие гидрогалогениды (**7**). Найдено, что образуются соли **7a-d**, которые под действием водного раствора карбоната натрия дают исходные аллилсульфиды **2a,b**. В спектре ЯМР ^1H продуктов реакций присутствуют сигналы протонов аллильных групп.

Работа выполнена при поддержке Правительства РФ (Постановление №211 от 16.03.2013 г.), соглашение № 02.A03.21.0011.

Литература

1. Nassar I.F. // J. Heterocyclic Chem. 2013, 50, 129.
2. Рудаков Б.В., Ким Д.Г., Алексеев С.Г., Чарушин В.Н., Шоршнев С.В. // Журн. орг. химии. 1997, 33, 1103-1106.

СИНТЕЗ НОВЫХ ПРЕДСТАВИТЕЛЕЙ ПРОИЗВОДНЫХ БЕНЗО[gh]ПЕРИМИДИНА НА ОСНОВЕ РЕАКЦИИ РЕЦИКЛИЗАЦИИ ПИРИМИДИНОВ В ПОЛИФОСФОРНОЙ КИСЛОТЕ

Ю.А. Сарапий, И.В. Лобач, С.В. Щербаков, Д.А. Лобач, А.В. Аксенов

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования

«Северо-Кавказский федеральный университет»

Российская Федерация, 355009, г. Ставрополь, ул. Пушкина, 1.

e-mail: denlobden@mail.ru

Разработан метод синтеза бензо[gh]перимидинов (1,3-дизапиренов), основанный на реакции 1H-перимидинов с пиримидинами в полифосфорной кислоте с 86%-ным содержанием фосфорного ангидрида.

A method for the synthesis of benzo[gh]perimidines (1,3-diazapyrenes) based on the reaction of 1H-perimidines with pyrimidines in polyphosphoric acid with 86% phosphoric anhydride was developed.

Полиазапирены с различным расположением атомов азота по периферии пиренового цикла проявляют широкий спектр полезных с точки зрения медицинской химии свойств (обнаружены соединения с анальгетической [1], антибактериальной [2], антираковой активностью [3]). Неуклонный интерес к подобным структурам обусловлен интенсивным развитием в 2000-е годы супрамолекулярной и кластерной химии [4].

Ранее [5] сообщалось о найденной нами реакции раскрытия пиримидинового цикла с дальнейшей циклизацией, в результате которой происходила надстройка карбоциклического ядра к производным 1H-перимидина. Таким образом, были получены некоторые представители 1,3-дизапиренов (бензо[gh]перимидинов), в частности 1,3-дизапирены, содержащие в положении 6 фенильный заместитель (схема 1).

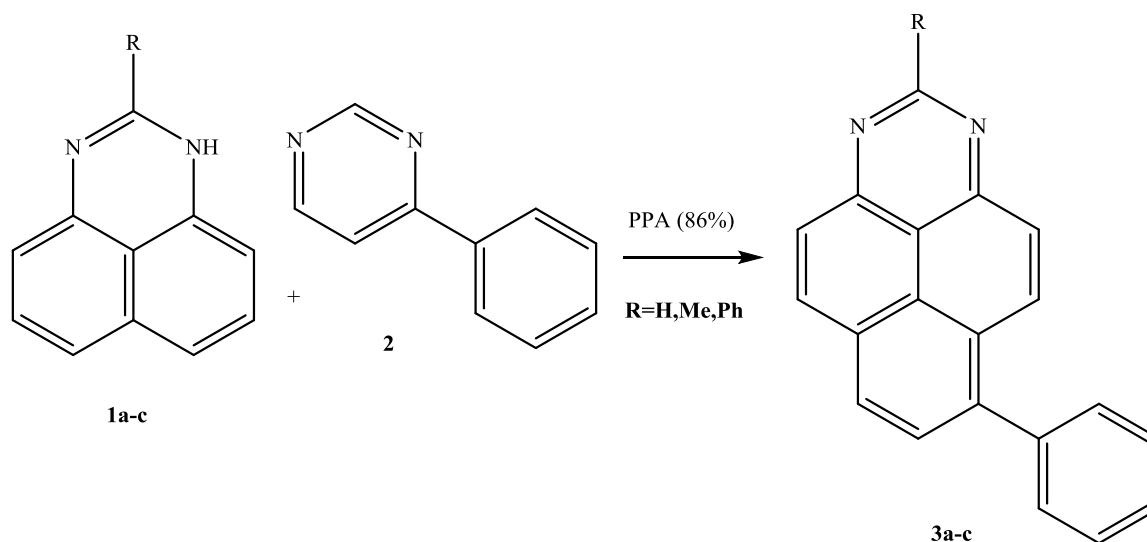


Схема 1. Синтез 2-R-6-фенилбензо[gh]перимидинов

Реакция гладко протекает при интенсивном перемешивании и нагревании до температуры 140-150 °С смеси соединений **1a-c** с 4-фенилпиримидином (**2**) в 86%-ной полифосфорной кислоте.

В дальнейшем мы предприняли попытку осуществить реакцию рециклизации соединений **1a-c** с 4-метилпиримидин-2-амином (**4**) в тех же условиях. В результате с выходами 60-62% были получены новые представители (**5a-c**) производных бензо[gh]перимидина (1,3-дизапирена) с метильным заместителем в положении 6 (схема 2).

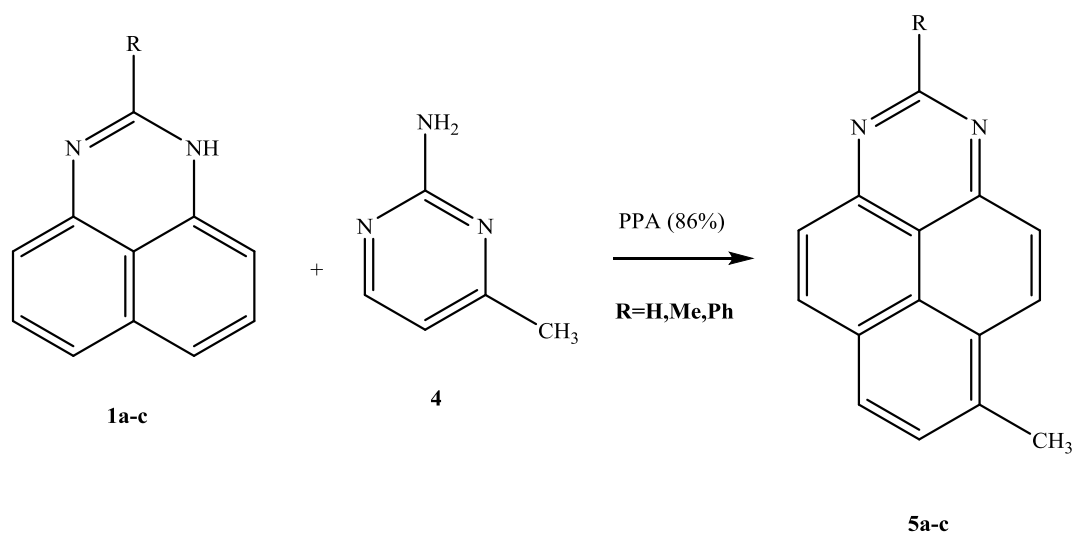


Схема 2. Синтез 2-R-6-метилбензо[gh]перимидинов

Литература

1. Andricopolo A.D., Muller L.A., Filho V.C., Cani G.-N.R.J., Yunes R.A., // *Farmaco.* – 2000. – V. 55(4). – P. 319.
2. Fairfull A.E.S., Peak D.A., Short W.F., Watkins T.I., // *J. Chem. Soc.* – 1952. – P. 4700.
3. Roknic S., Glavas-Obrovac L., Karner I., Piantanida I., Zinic M., Pavelic K., // *Chemotherapy.* – 2000. – V. 46. – P. 143.
4. Balzani V., Credi A., Langford S.J., Raymo F.M., Stoddart J.F., Venturi M., // *J. Am. Chem. Soc.* – 2000. – V. 122. – P. 3542.
5. Лобач Д. А., Лобач И. В., Аксенов А. В. Метод аннелирования карбоциклического фрагмента к перимидинам // Тез. докл. Уральского научного форума «Современные проблемы органической химии». – Екатеринбург. – 2014. – С. 167.

УДК 547.794.3, 547.556.33, 66.095.86

АЗОСОЧЕТАНИЕ ДИАЗОТИРОВАННЫХ 5-ЗАМЕЩЕННЫХ 2-АМИНО-1,3,4-ТИАДИАЗОЛОВ С *N,N*-ДИАЛКИЛАНИЛИНАМИ

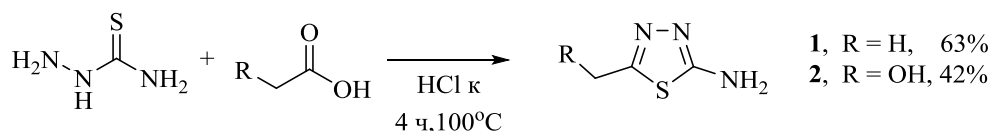
А.Д. Сколяпова, Г.А. Селиванова, Е.В. Третьяков
ФГБУН Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова
Сибирского отделения Российской академии наук
Российская Федерация, 630090, г. Новосибирск, проспект Академика Лаврентьева, д. 9.
e-mail: alskol@nioch.nsc.ru

*Работа посвящена разработке методов синтеза новых азохромофоров, обладающих нелинейно-оптическими свойствами второго порядка. В качестве донорного блока использован фрагмент *N,N*-диалкиланилина. В качестве линкера рассматриваются производные 1,3,4-тиадиазола, далее планируется присоединение к нему сильного акцепторного блока – 2,3',4'-трициандифенила. Получены 2-амино-5-замещенные-1,3,4-тиадиазолы и исследована возможность их диазотирования с целью вовлечения во взаимодействие с *N,N*-диалкиланилинами.*

*The work is devoted to development of azo chromophores synthesis with second order nonlinear optical properties. The amino group of *N,N*-dialkylanilines was used as a donor block. The derivatives of 1,3,4-thiadiazole were selected as a linker, the attachment of 2,3',4'-tricyandiphenyl as a strong acceptor block to 1,3,4-thiadiazole is planned in the future. 2-Amino-5-substituted-1,3,4-thiadiazoles have been obtained and the possibility of diazotization have been investigated in order to involve the products in reaction with *N,N*-dialkylanilines.*

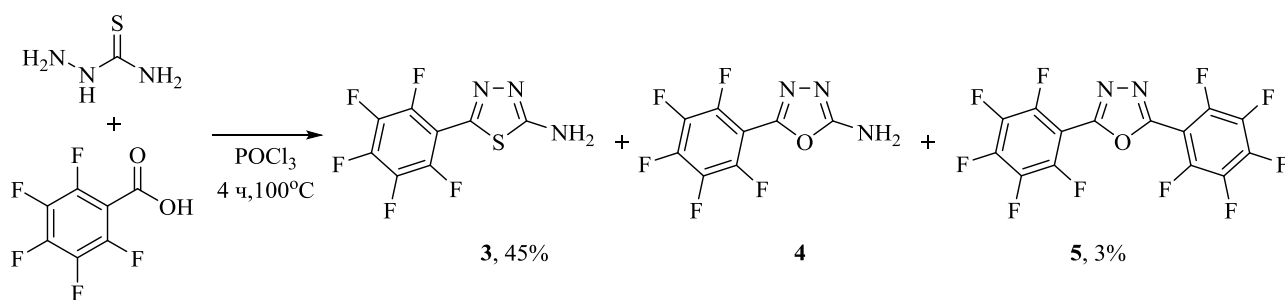
Нелинейно-оптические органические материалы приходят на смену традиционным оптическим материалам, таким как стекло, кварц, LiNbO₃ [1] и т. п. Это связано с их меньшей стоимостью, лучшей технологичностью и более совершенными электрооптическими характеристиками. В настоящее время активно ведется поиск новых эффективных органических светочувствительных материалов для задач фотоники и оптоэлектроники, а именно органических хромофоров, проявляющих нелинейно-оптические свойства второго порядка [2]. Азосоединения, содержащие донорный и акцепторный блоки, сопряженные азогруппой, вследствие чего обладающие выраженными дипольными моментами, а также благодаря их термической устойчивости, хорошей растворимости и синтетической доступности, используются в качестве оптически активных хромофоров [3]. Известно, что гетероциклы рассматриваются в качестве перспективных фрагментов оптически активных азохромофоров [4]. На сегодняшний день найдено единственное упоминание о синтезе азосоединений на основе 1,3,4-тиадиазола [5], а их физико-химические свойства остаются неизученными, поэтому данное направление является актуальным. Целью данной работы является синтез азохромофора на основе таких строительных блоков, как доноры - *N,N*-диалкиланилины и электронно-дефицитные линкеры – тиадиазолы, с последующим введением сильного акцептора: 2,3',4'-трициандифенила.

Производные 2-амино-1,3,4-тиадиазолов удобно получать циклизацией тиосемикарбазида. По методике, подобной литературной [6], 5-метил- (1) и 5-гидроксиметил- (2) 2-амино-1,3,4-тиадиазолы получены с выходом 63% и 42% кипячением в концентрированной соляной кислоте тиосемикарбазида с уксусной и гликолевой кислотами соответственно.

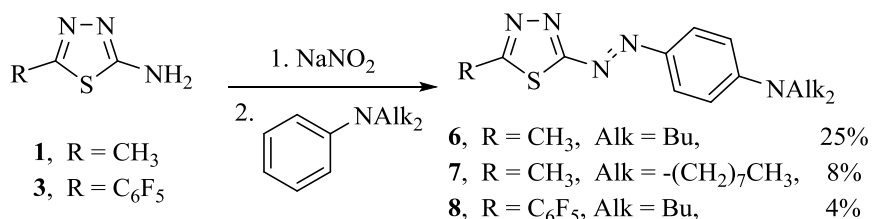


Однако взаимодействие тиосемикарбазида и перфторбензойной кислоты в тех же условиях не приводит к образованию 2-амино-5-(перфторфенил)-1,3,4-тиадиазола (3), в реакционной смеси наблюдаются только исходные соединения. Использование более сильного конденсирующего агента – POCl₃ позволяет получить тиадиазол 3 в качестве основного продукта. По данным ЯМР ¹⁹F и ХМС в реакционной смеси присутствуют в качестве основного продукта тиадизол 3 – 89% и в следовых количествах производные 1,3,4-оксадиазола: 2-амино-5-(перфторфенил)-1,3,4-

оксадиазол (**4**) – 5% и 2,5-бис-(перфторфенил)-1,3,4-оксадиазол (**5**) – 6%. Тиadiaзол **3** выделен с умеренным выходом 45%.



Азосочетание диазотированных аминов **1** и **3** с N,N -диалкиланилинами приводит к неизвестным ранее азосоединениям: N,N -дибутил-4-(5-метил-1,3,4-тиадиазол-2-ил)- (**6**) и N,N -диоктил-4-(5-метил-1,3,4-тиадиазол-2-ил)- (**7**), N,N -дибутил-4-((5-пентафторфенил)-1,3,4-тиадиазол-2-ил)- (**8**) диазениланилинам. Следует отметить, что тиadiaзолы **1-3** плохо растворимы в органических растворителях, но хорошо растворяются в воде, тогда как растворимость в водных растворах N,N -диалкиланилинов с увеличением длины алкильного хвоста падает. Подбор условий диазотирования и азосочетания представляет собой сложную задачу, требующую индивидуального подхода для каждой пары реагентов. Проводились эксперименты с варьированием растворителя (водные растворы соляной и серной кислот, смеси пропионовой и уксусной кислот), pH реакционной смеси, порядком смешивания азосоставляющей и диазосоставляющей, соотношения реагентов и их концентрации в растворе.



На данный момент лучшими условиями для синтеза красителя **6** (выход 25%) следует считать следующие: проведение как диазотирования, так и азосочетания в растворе серной кислоты с pH = 1 с добавлением азосоставляющей компоненты к соли диазония. Для синтеза красителя **7** (выход 8%) необходимо проводить азосочетание в присутствии органических кислот, повышающих растворимость N,N -диоктиланилина. Азокраситель **8** удается получить с низким выходом 4% только в смеси пропионовой и уксусной кислот.

Структура соединений **6-8** установлена на основании данных ЯМР-, ИК- и УФ-спектроскопии. В электронных спектрах соединений **6** и **7** наблюдается полоса поглощения при 503 нм. Замена метильного заместителя на сильный акцептор – пентафторфенил приводит к батохромному сдвигу ~на 30 нм (полоса поглощения при 532 нм для **8**). Как модельные соединения для создания электрооптических материалов сейчас используются коммерчески доступные красители типа DR (например, DR1) с поглощением в области 500 нм, поэтому соединения **5-8** способны конкурировать с модельными хромофорами.

Благодарим сотрудников ЦКП НИОХ СО РАН за содействие в работе. Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (№ 16-13-10156).

Литература

1. Rashed, A.N.Z. Ultra high speed LiNbO₃ and polymer electrooptic modulators in lightwave optical access communication networks // Intern. J. Adv. Sci. Technology – 2011 – V. 35 – P. 41–60; Firestone K.A., Reid P., Lawson R., Jang S.-H., Dalton L.R. Advanced in organic electro-optic materials and processing // Inorganica Chimica Acta – 2004 – V. 357 – Is.13 – P. 3957–3966.

2. Dalton L.R., Sullivan P.A., Bale D.H., Electric field poled organic electro-optic materials: state of the art and future prospects // *Chem. Rev* – 2010 – V. 110 – Is. 1 – P. 25–55.
3. Yesodha S.K., Pillai C.K.S., Tsutsumi N. Stable polymeric materials for nonlinear optics: a review based on azobenzene systems // *Prog. Polym. Sci.* – 2004 – V. 29 – P. 45–74; Siao Y.-Y., Shau S.-M., Tsai W.-H., Chen Y.-C., Wu T.-H., Lin J.-J., Wu T.-M., Lee R.-H., Jeng R.-J. Orderly arranged NLO materials on exfoliated layered templates based on dendrons with alternating moieties at the periphery // *Polym. Chem.* – 2013 – V. 4 – P. 2747–2759; Jia Y., Spring A.M., Yu F., Yamamoto K., Aoki I., Otomo A., Yokoyama S. A norbornene polymer brush for electro-optic applications // *Thin Solid Films* – 2014 – V. 554 – P. 175–179; Zhao Y., Ikeda T. *Smart lightresponsive materials: Azobenzene-containing polymers and liquid crystals*, Ed., John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey – 2009 – p. 535.
4. Wang L.-D., Tang J., Li R.-Z., Zhang T., Tong L., Tang J. Synthesis and characterization of cross-linkable polyurethaneimide electro-optic waveguide polymer // *Appl. Phys. A Mater. Sci. Processing* – 2016 – V. 122 – Is. 38 – DOI 10.1007/s00339-015-9556-7; He M., Zhou Y., Liu R., Dai J., Cui Y., Zhang T. Novel nonlinearity–transparency–thermal stability trade-off of thiazolylazopyrimidine chromophores for nonlinear optical application // *Dyes Pigm.* – 2009 – V. 80 – P. 6–10.
5. Chinnagiri T.K.K., Jathi K., Tantry N.R., Sanhalli K.P., Angadi R.S.A. Synthesis, characterization, and biological activity of 5-phenyl-1,3,4-thiadiazole-2-amine incorporated azo dye derivatives chemistry international // *Org. Chem. Int* – 2013 – ID 370626 – pp. 7.
6. Liu Y., Liang G., Yin D. Synthesis and antimicrobial activity of novel mancozeb derivatives containing 1,3,4-thiadiazole // *Res. Chem. Intermed.* – 2015 – V. 41 – P. 2019-2024.

УДК 547.831.4, 547.831.6, 66.095.81

НИТРОВАНИЕ ПОЛИФТОРИРОВАННЫХ ПО БЕНЗОЛЬНОМУ ФРАГМЕНТУ 2-ХЛОРХИНОЛИНОВ И ХИНОЛИН-2-ОНОВ

А.Д. Сколяпова, Г.А. Селиванова, Е.В. Третьяков

ФГБУН Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова

Сибирского отделения Российской академии наук

Российская Федерация, 630090, г. Новосибирск, проспект Академика Лаврентьева, д. 9.

e-mail: alskol@nioch.nsc.ru

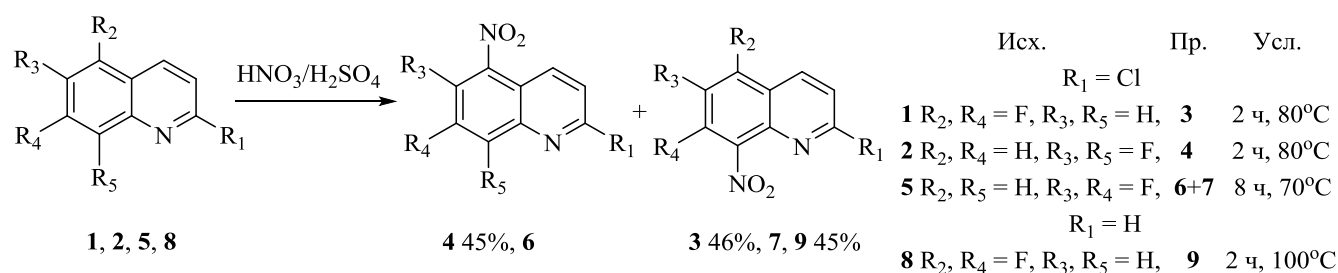
Фторированные аминхинолины – перспективные соединения с точки зрения фармакологической и координационной химии. Получение таких соединений возможно восстановлением фторированных нитрохинолинов. В данной работе исследовано нитрование фторированных по бензольному кольцу хинолин-2-онов и 2-хлорхинолинов. Разработан подход к фторированным аминхинолинам иным способом не доступным.

Fluorinated aminoquinolines are promising compounds for pharmacological and coordination chemistry. Such compounds can be obtained by reduction of fluorinated nitroquinolines. Nitration of fluorinated on the benzene ring 2-quinolinones and 2-chloroquinolines was studied in this work. An approach to a several fluorinated aminoquinolines previously inaccessible has been developed.

Аминохинолины привлекают внимание исследователей, как предшественники в синтезе различных биологически активных соединений [1]. Кроме того, аминхинолины способны выступать в качестве полидентатных лигандов [2]. Наличие атомов фтора во фторированных аминхинолинах открывает широкие перспективы для функционализации хинолинового остова реакциями нуклеофильного замещения, а присутствие аминогруппы оставляет возможность для осуществления реакций гетероциклизации и азосочетания. Получение 2- и 8-аминозамещенных фторированных хинолинов представляет интерес для изучения влияния количества и расположения атомов фтора в бензольном кольце на способность к комплексообразованию и свойства комплексов. В свете вышесказанного, направленный синтез фторированных по бензольному кольцу аминхинолинов является актуальной задачей.

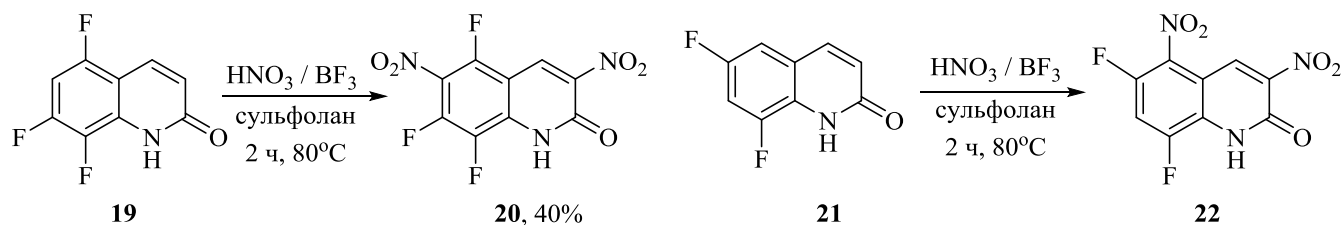
Известно получение фторированных аминхинолинов восстановлением нитрогруппы, которая вводится на стадии сборки хинолинового остова [3]. Возможно получение фторированных аминхинолинов из фторированных хинолинов двумя другими способами: нитрованием, с последующим восстановлением нитрогруппы или аминированием с замещением на аминогруппу атомов фтора или водорода. Последний подход был успешно показан в работах [4]. Ранее мы систематически изучили аммонолиз действием водного и жидкого аммиака на полифторированные по бензольному кольцу 2-хлорхинолины и открыли доступ к широкому ряду аминпроизводных фторированных хинолинов [5]. Вместе с тем, ясно, что в рамках этого подхода некоторые из аминпроизводных в принципе не могут быть получены. С целью выхода на последние в данной работе разработан альтернативный путь; он включает получение нитропроизводных полифторированных по бензольному кольцу хинолинов и их восстановление в соответствующие аминпроизводные.

Исследовали действие трех нитрующих систем: смесей азотной и серной кислот, $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ с азотной кислотой и BF_3 с азотной кислотой в сульфолане. При действии нитрующей смеси на 5,7-дифтор- (1) и 6,8-дифтор- (2) 2-хлорхинолины получены 8-нитро-5,7-дифтор- (3) и 5-нитро-6,8-дифтор- (4) 2-хлорхинолины с выходом 45%. 6,7-Дифтор-2-хлорхинолин (5) образует изомерные 5-нитро- (6) и 8-нитро- (7) 6,7-дифтор-2-хлорхинолины в соотношении 1:3.



Наличие атома хлора во втором положении хинолинового остова не влияет на ход превращения. Так, практически в тех же условиях, аналог **1** – 5,7-дифторхинолин (**8**) образует 8-нитро-5,7-дифторхинолин (**9**) с таким же выходом. Для нитрования хинолинов, содержащих два и более атомов галогена в хинолиновом остове, принципиальным моментом является вакантность положений 5 и 8. В случае 5,7-дифтор-6-хлорхинолина (**10**) образуется 8-нитро-5,7-дифтор-6-хлорхинолин (**11**), а в случае 6,7,8-трифтор-2-хлорхинолина (**12**) – 5-нитро-6,7,8-трифтор-2-хлорхинолин (**13**). 5,6,7,8-Тетрафтор- (**14**) и изомерные 5,6,8-трифтор- (**15**) и 5,7,8-трифтор-2-хлорхинолины (**16**) в этих условиях не активны. При проведении реакции в более жестких условиях происходит разрушение фторированного кольца, и образуется 2,3-пиридиндикарбоновый ангидрид. Использование более сильного нитрующего агента – смеси трехфтористого бора с азотной кислотой в сульфолане, также не позволяет получить нитропроизводные хинолинов **14-16**.

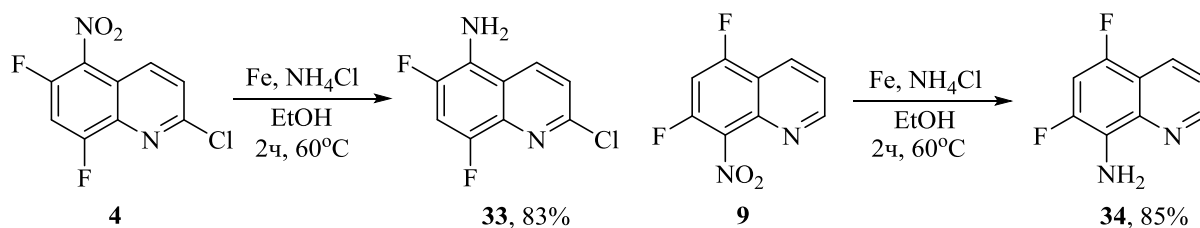
Нитрование более активных субстратов хинолин-2-онов и последующее превращение их в 2-хлорнитрохинолины представляется перспективным методом синтеза нитропроизводных **14-16**. Действием нитрующей смеси на 5,6,7,8-тетрафторхинолон (**17**) удастся получить 3-нитро-5,6,7,8-тетрафторхинолон (**18**). Показана также возможность синтеза динитропроизводных: действием BF_3 в HNO_3 на 5,7,8-хинолин-2-он (**19**) синтезирован 3,6-динитро-5,7,8-хинолин-2-он (**20**), а из 6,8-дифторхинолин-2-она (**21**) – 3,5-динитро-6,8-дифторхинолин-2-он (**22**).



Расположение атомов фтора в бензольном фрагменте хинолинового остова определяет направление электрофильной атаки. Хинолон **21** при действии нитрующей смеси образует 5-нитро-6,8-дифторхинолин-2-он (**23**), 6,7-дифторхинолин-2-он (**24**) смесь 3-нитро- (**25**), 5-нитро- (**26**) и 8-нитро- (**27**) хинолин-2-онов в соотношении 7:1:3, соответственно. При нитровании хинолона **19** происходит преимущественное введение нитрогруппы в бензольный фрагмент, с образованием смеси 3-нитро- (**28**) и 6-нитро- (**29**) 5,7,8-хинолин-2-онов в соотношении 1:2, а 6,7,8-трифторхинолон (**30**) образует смесь 3-нитро- (**31**) и 5-нитро- (**32**) 6,7,8-трифторхинолонов практически в равном соотношении.

При действии смеси $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ и азотной кислоты (1:10) на хлорхинолины **2** и **16** с малой степенью конверсии образуются только продукты гидролиза и окисления: соответствующие хинолиноны.

На примере нитрохинолинов **4** и **9** при действии железа в спирте показана принципиальная возможность получения с высоким выходом соответствующих 5-амино-6,8-дифтор- (**33**) и 8-амино-5,7-дифтор- (**34**) хинолинов.



В работе получены новые нитропроизводные фторированных по бензольному кольцу хинолинов и хинолин-2-онов. Найден эффективный способ восстановления нитрохинолинов, позволивший получить недоступные аминодегалогенированием аминохинолины с выходами выше 80%.

Благодарим сотрудников ЦКП НИОХ СО РАН за содействие в работе. Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 14-03-00108).

Литература

1. Eswaran S., Adhikari A.V., Pal N.K., Chowdhury I.H. Design and synthesis of some new quinoline-3-carbohydrazone derivatives as potential antimycobacterial agents // *Bioorg. Med. Chem. Lett.* – 2010 – V. 20 – Is. 3 – P. 1040-1044; Gamage S.A., Brooke D.G., Redkar S., Datta J., Jacob S.T., Denny W.A. Structure–activity relationships for 4-anilinoquinoline derivatives as inhibitors of the DNA methyltransferase enzyme DNMT1 // *Bioorg. Med. Chem.* – 2013 – V. 21 – Is. 11 – P. 3147–3153.
2. Sadimenko A.P. Organometallic complexes of aminopyridines // *Advances in Heterocyclic Chemistry* – 2011 – V. 102 – P. 229–286.
3. Tabart M., Picaut G., Lavergne M., Wentzler S., Malleron J.-L., Dutka-Malen S., Berthaud N. Benzo[f]naphthyridones: a new family of topical antibacterial agents active on multi-resistant gram-positive pathogens // *Bioorg. Med. Chem. Lett.* – 2003 – V. 13 – P. 1329–1331.
4. Сафина Л.Ю., Селиванова Г.А., Багрянская Л.Ю., Штейнгарц В.Д. Взаимодействие фторированных по бензольному кольцу хинолинов с азотцентрированными нуклеофилами // *Изв. АН, Сер. Хим.* – 2009 – Т. 58 – № 5 – С. 1049–1061. Gurskaya L.Y., Selivanova G.A., Shteingarts V.D. Interaction of quinolines polyfluorinated on the benzene moiety with sodium and potassium amides in liquid ammonia // *J. Fluor. Chem.* – 2012 – V. 13 – P. 32–37.
5. Skolyapova A.D., Selivanova G.A., Tretyakov E.V., Bogdanova T.F., Shchegoleva L.N., Bagryanskaya I.Yu., Gurskaya L.Yu., Shteingarts V.D. Interaction of polyfluorinated 2-chloroquinolines with ammonia // *Tetrahedron* – 2017 – V. 37 – Is. 9 – P. 1219-1229.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ 3-АМИНО-8-ГИДРОКСИ-1,6-ДИОКСО-2,7- ДИАЗАСПИРО[4.4]НОН-3-ЕН-4-КАРБОНИТРИЛОВ С РЕАКТИВОМ ЛОУССОНА

С.В. Федосеев

Чувашский государственный университет им. И.Н.Ульянова
Российская Федерация, 428015, Чебоксары, Московский пр-т, 15.
e-mail: sergey.fedoseev88@gmail.com

Взаимодействием 3-амино-8-гидрокси-1,6-диоксо-2,7-дiazаспиро[4.4]нон-3-ен-4-карбонитрилов с реактивом Лоуссона была получена трициклическая система – 4-амино-6-сульфанилиден-3,7,9-триазатрицикло[6.2.1.0]ундек-4-ен-2,10-дион.

The tricyclic system – 4-amino-6-sulfanylidene-3,7,9-triazatricyclo [6.2.1.0] undec-4-ene-2,10-dione – was prepared by reacting of 3-amino-8-hydroxy-1,6-dioxo-2,7-diazaspiro [4.4] non-3-ene-4-carbonitriles with a Lawesson's reagent.

В химии гетероциклических соединений нередко встречаются примеры молекул, способных существовать как в циклической так и в линейной форме в зависимости от условий. Такая возможность имеется за счет благоприятно организованной системы электроотрицательных гетероатомов (N, O, S), обуславливающих перераспределение зарядов в молекуле с последующей ее дециклизацией. Линейная таутомерная форма в данном случае представляет собой цепь с пространственно сближенными электроотрицательными гетероатомами соответствующей циклической системы [1-4].

Объекты данного исследования – 3-амино-8-гидрокси-1,6-диоксо-2,7-дiazаспиро[4.4]нон-3-ен-4-карбонитрилы **1** – способны к проявлению такого вида таутомерии за счет наличия 5-гидроксилактамного фрагмента (рис. 1) [5, 6]. Ключевым заместителем, ответственным за таутомерные свойства изучаемых соединений, является гидроксильная группа, подвижный протон которой участвует в дециклизации.

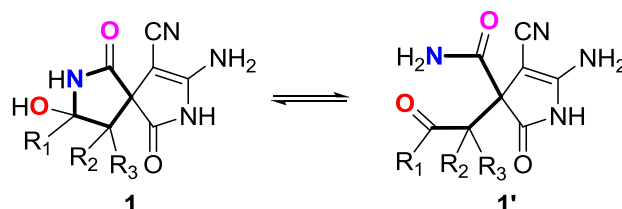


Рис. 1. Кольчато-цепная таутомерия соединений **1**

С целью зафиксировать структурный аналог линейной формы **1'** заменой атома кислорода образующейся при дециклизации карбонильной группы на атом серы было осуществлено взаимодействие спиранов **1** с реактивом Лоуссона. В этом случае предполагалось, что ЛР заменит C=O открытой формы на C=S и на этом превращения останутся, позволив зафиксировать открытую форму. Однако, в данном случае образуется трициклическая система – 4-амино-6-сульфанилиден-3,7,9-триазатрицикло[6.2.1.0^{1,5}]ундек-4-ен-2,10-дион **2** с выходом 74-87% (рис. 2).

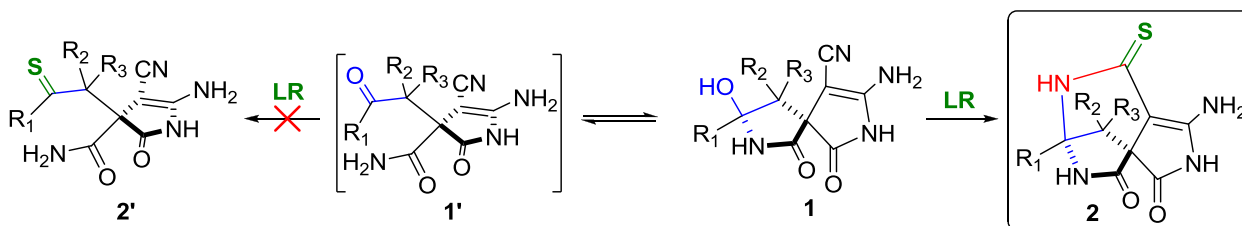
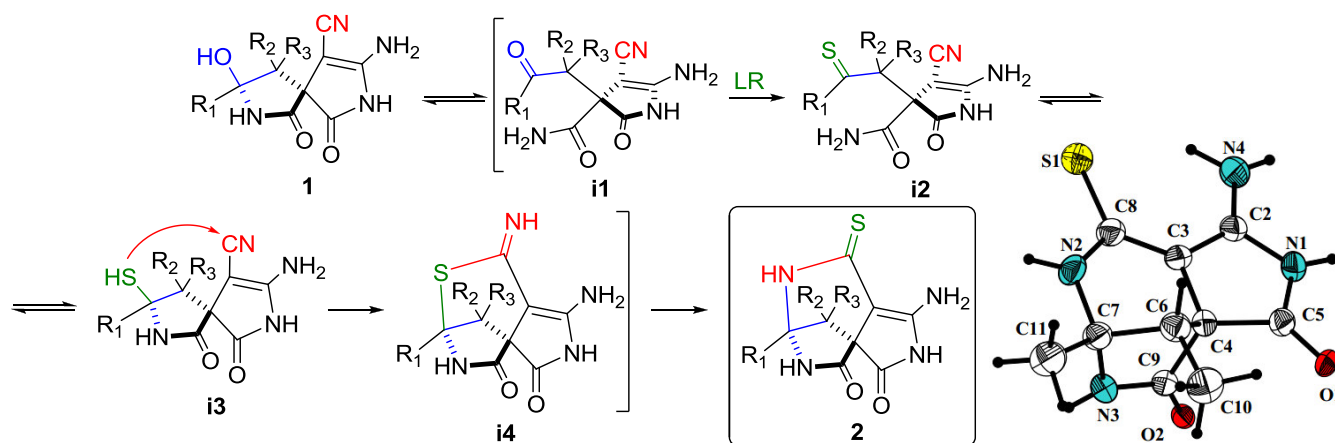


Рис. 2. Схема образования соединений **2**

По-видимому, тиокетонная группа снова циклизуется в 5-меркаптопирролодин-2-он, вызвав более глубокие внутримолекулярные превращения с участием цианогруппы (рис. 3).

Рис. 3. Механизм взаимодействия соединений **1** с реактивом Лоуссона

Преобразование начинается с атаки ЛР по C=O линейной формы с образованием **i2**. Далее снова происходит циклизация с участием вновь образованного тиокетона. В этом случае более нуклеофильный атом серы атакует цианогруппу, что приводит к образованию имиотиофена **i4**. Последующая перегруппировка завершает процесс образования соединений **2**.

Строение соединений **2** установлено комплексом физических методов, таких как ИК, ЯМР ^1H , ЯМР ^{13}C спектроскопии, масс-спектрометрии и рентгеноструктурного анализа.

Таким образом, в ходе взаимодействия 3-амино-8-гидрокси-1,6-диоксо-2,7-дiazаспиро[4.4]нон-3-ен-4-карбонитрилов **1** с реактивом Лоуссона с выходом 74-87% была получена редкая трициклическая система [7-9] – 4-амино-6-сульфанилиден-3,7,9-триазатрицикло[6.2.1.0 1,5]ундек-4-ен-2,10-дион **2**.

Исследование выполнено в рамках стипендии Президента РФ для молодых ученых и аспирантов СП-2802.2015.4.

Литература

- Toth G., Hornyák G., Lempert K. as-Triazine und kondensierte Derivate, XVIII. Zur Ring-Ketten-Tautomerie bei 3-Hydroxythiazolo[3,2-b]-as-triazin-7-onen // Chem. Ber. – 1977. – №4. – P. 1492–1496.
- Таутомерия 2-ацил-3-оксиизоксазолидинов / К.Н. Зеленин, И.П. Бежан, Л.А. Свиридова, Г.А. Голубева, И.А. Моторина // ХГС. – 1985, –№8. – С. 1137–1138.
- Масс-спектрометрическое исследование кольчато-цепной таутомерии в серии замещенных 4-гидроксигексагидропиримидин-2-тионов / А.С. Московин, Н.Н. Гусева, Л.А. Игнатова, И.В. Мирошниченко, Б.В. Унковский // ХГС. – 1983. – №9. – С. 1273–1278.
- The first chemical synthesis of the core structure of the benzoylhydrazine – NAD adduct, a competitive inhibitor of the mycobacterium tuberculosis enoyl reductase / S. Broussy, V. Bernardes-Génisson, A. Quémard, B. Meunier, J. Bernadou // J. Org. Chem. 2005. – №25. – P. 10502–10510.
- Domino synthesis of 3-amino-8-hydroxy-1,6-dioxo-2,7-diazaspiro[4.4]non-3-ene-4-carbonitriles / S.V. Fedoseev, O.V. Ershov, M.Yu. Belikov, K.V. Lipin, I.N. Bardasov, O.E. Nasakin, V.A. Tafeenko // Tetrahedron Letters. – 2013. – №17. P. 2143–2145.
- The rare transformation of 2,7-diazaspiro[4.4]nonanes in furo[3,4-c]pyridines / S.V. Fedoseev, O.V. Ershov, K.V. Lipin, M.Yu. Belikov // RSC Adv. – 2016. – №6. P. 10597–10600.
- Синтез 3,7,9-триазатрицикло[6.2.1.0 1,5]ундека-2,4-диенов взаимодействием 2-окса-7-азаспиро[4.4]нон-3,6,8-триенов с гидроксидом натрия // М.Ю. Беликов, И.В. Беликова, О.В. Ершов, С.В. Федосеев // ЖОрХ. – 2016. – №12. – С. 1860–1862.
- Синтез 11,11-диалкил-5-хлор-3,7,9-триазатрицикло-[6.2.1.0 1,5]ундекан-2,4,6,10-трионов / А.В. Еремкин, О.В. Ершов, В.В. Давыдова, О.Е. Насакин // ЖОрХ. – 2015. – №12. – С. 1846–1847.
- Взаимодействие 2,2,3,3-трицианоциклопропил кетонов с гидроксидом натрия и калия / Я.С. Каюков, И.Н. Бардасов, С.В. Карпов, О.В. Ершов, О.Е. Насакин, О.В. Каюкова, В.А. Тафеенко // ЖОрХ. – 2012. – №11. – С.1463–1471.

АРОМАТИЧЕСКИЕ АМИНЫ В АЗА-РЕАКЦИИ МИХАЭЛЯ

А.И. Федотова

ИрИХ им.А.Е.Фаворского СО РАН,

Российская Федерация, 664033, Иркутск, ул. Фаворского 1.

e-mail: alenaf91@list.ru

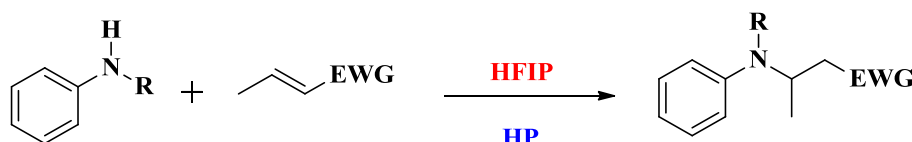
Уникальная комбинация 1,1,1,3,3,3-гексафторизопропанола (HFIP) как растворителя и высокого давления позволяет осуществить 1,4-присоединение первичных и вторичных ароматических аминов к стерически затрудненным акцепторам Михаэля.

The unique combination of hexafluoroisopropanol (HFIP) employed as solvent and hyperbaric conditions (10–15 kbar) allows unprecedented 1,4-addition of poor nucleophiles, such as aromatic amines, onto sluggish (cumbersome) Michael acceptors without any promoter or workup.

Аза-реакция Михаэля является одним из фундаментальных и часто используемых способов создания связи углерод-азот. Она открывает доступ к синтетически и фармакологически важным производным β -аминокислот и β -аминокетонов. [1]

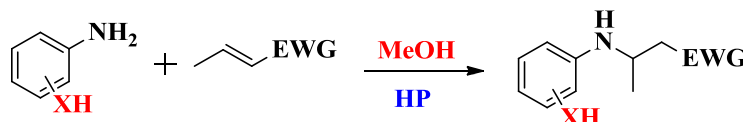
Несмотря на привлекательность реакции (100% атомная эффективность, недорогие и легкодоступные исходные реагенты), вовлечение в неё слабых нуклеофилов (например, ароматических аминов) до сих пор является серьезной проблемой. Обычно реакции с их участием требуют использования дополнительной физической (нагревание, MW, ультразвук) или химической (катализатор) активации [2].

Недавно мы показали, что уникальная комбинация сильного протондонорного растворителя (1,1,1,3,3,3-гексафторизопропанола, HFIP) и высокого давления промотирует сопряжённое присоединение первичных и вторичных анилинов к β -замещённым акцепторам Михаэля. [3]



EWG = CN, CO₂Me.

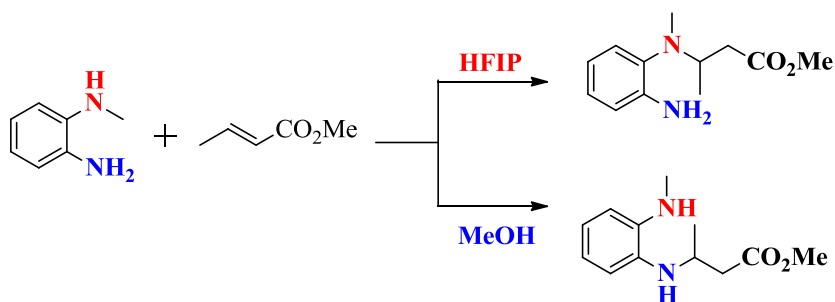
При введении второй электронодонорной группы в ароматическое кольцо анилина использование HFIP как растворителя становится неэффективным, и реакции легко протекают в метаноле.



X = NH, O;

EWG = CO₂Me.

Изучена хемоселективность сопряжённого присоединения анилинов, содержащих вторичную аминогруппу. В этом случае структура аддукта полностью зависит от природы среды: в более полярном растворителе нуклеофильное присоединение протекает за счёт вторичной аминогруппы, в то время как в метаноле более активной является первичная аминогруппа.



Автор благодарит Министерство иностранных дел Франции за стипендию, присужденную по программе «Мечников-2014».

Литература

1. Ranu, B.C. Significant rate acceleration of the Aza-Michael reaction in water / B.C. Ranu, S.Banerjee // Tetrahedron Letters – 2007. – Vol. 48. – P. 141-143.
2. Rulev, A.Yu. Aza-Michael reaction: achievements and prospects / A.Yu. Rulev // Usp.Chem. – 2011. – Vol. 80, № 3. – P. 211-232.
3. Fedotova, A. I. Benefits of a dual chemical and physical activation: direct aza-Michael addition of anilines promoted by solvent effect under high pressure / A. I. Fedotova, B. Crousse, I. Chataigner, J. Maddaluno, A.Yu. Rulev, J. Legros // J.Org.Chem. – 2015 – Vol. 80. – P. 10375-10379.

УДК 547.436'466.1+547.298

N-(2,2,2-ТРИХЛОРЭТИЛ)БЕНЗОЛСУЛЬФОНАМИД В РЕАКЦИИ ДЕГИДРОХЛОРИРОВАНИЯ

К.П. Федотова¹, И.В. Никитин², Г.Н. Чернышёва²

¹ Иркутский государственный университет

Российская Федерация, 664003, г. Иркутск, ул. Карла Маркса, 1.

² Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН

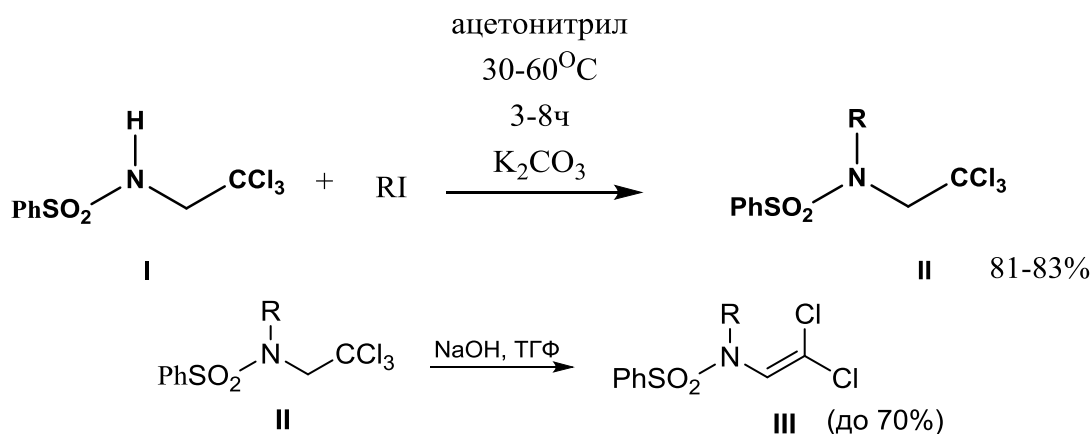
Российская Федерация, 664033, г. Иркутск, ул. Фаворского, 1.

e-mail: gelya2010@irioch.irk.ru, ksenya-kreker@ya.ru

С целью разработки методов получения новых полихлорэтилсульфонамидов, представляющих интерес для последующих превращений и необходимых для исследования биологической активности, в настоящей работе изучено взаимодействие ряда N-(2,2,2-трихлорэтил)аренсульфонамидов с представителями галогенсодержащих электрофилов.

The reaction of N-(2,2,2-trichloroethyl) arenesulfonamides with representatives of halogen-containing electrophiles has been studied in this work to develop the preparation methods of new polychloroethylsulfonamides, that are of interest for subsequent transformations and required for the study of the biological activity.

Галогенвиниламиды представляют интерес в качестве ценных реагентов на пути получения разнообразных амидных и полиамидных производных [1-3]. В рамках разработки препаративно эффективных подходов к получению галогенированных N-(винил)сульфонамидов, необходимых для изучения биологической активности и для дальнейших превращений, нами предварительно осуществлен синтез N-(2,2,2-трихлорэтил)бензолсульфонамида (**I**) согласно методике [4], далее на его основе синтезирован ряд N-алкил-N-(2,2,2-трихлорэтил)бензолсульфонамидов (**II**), которые, в свою очередь, были изучены в реакции дегидрохлорирования.



В процессе варьирования условий показано, что для дегидрохлорирования трихлорэтиламидов (**II**) оптимальным является проведение реакции в тетрагидрофуране с избытком NaOH. В этом случае выходы целевых N-(2,2-дихлорвинил)бензолсульфонамидов (**III**) достигают 70%.

Состав и строение соединений (**III**) доказаны спектральными методами и подтверждаются элементным анализом. Дихлорвиниламиды (**III**) представляют интерес в качестве реагентов в процессах нуклеофильного винильного замещения.

Литература

1. Ynamides: A Modern Functional Group for the New Millennium Kyle A. DeKorver, Hongyan Li, Andrew G. Lohse, Ryuji Hayashi, Zhenjie Lu, Yu Zhang, Richard P. Hsung // Chem. Rev. 2010, 110, 5064–5106.
2. Синтезы азотсодержащих гетероциклических соединений на основе амидоалкилирующих агентов Драч Б.С., Броварец В.С., Смолей О.Б. Киев, Наукова Думка, 1992.
3. Rozentsveig I. B., Popov A. V., Rozentsveig G. N. at al. A novel regiospecific cascade synthesis of sulfonamide derivatives from N-(2-polychloroethyl)sulfonamides via chloroaziridine intermediates in the presence of mercaptoethanol // Mol. Divers. – 2010, 14, 533–541.
4. Рыбакова Н.А., Достовалова В.И., Слепушкина А.А., Робос В.И., Фрейдлина Р.Х. Изв. АН СССР. Сер. Хим., 1973, 359.

УДК546.661:546.668

ПРИМЕНЕНИЕ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКИХ МЕТОДОВ MALDI TOF И MS ICP В ИДЕНТИФИКАЦИИ ПЕРВОГО ГЕТЕРОБИМЕТАЛЛИЧЕСКОГО СОЕДИНЕНИЯ РЗЭ С РЕДОКС-АКТИВНЫМИ ЛИГАНДАМИ

И.Л. Федюшкин¹, А.А. Скатова¹, Д.С. Ямбулатов¹, И.Д. Гришин²¹ ФГБУ науки ИМХ им. Г. А. Разуваева РАН

Российская Федерация, 603950, Н. Новгород, ул. Тростинина, 49.

² ФГБОУ ВПО ННГУ им. Н.И. Лобачевского

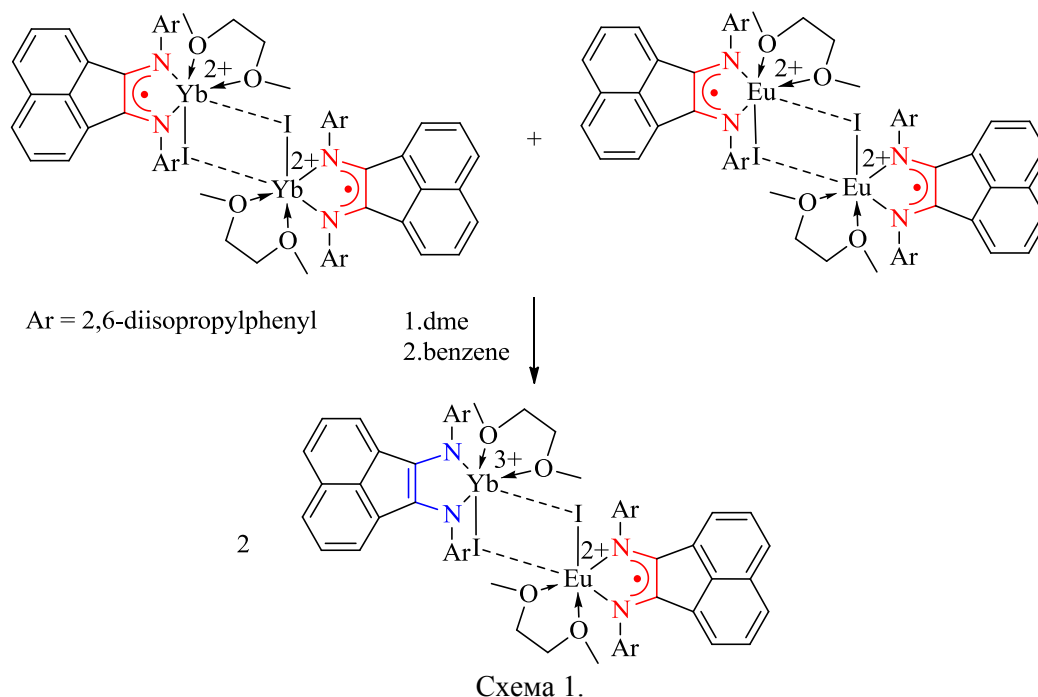
Российская Федерация, 603950, Н. Новгород, пр. Гагарина, 23.

e-mail: yambulatov@yandex.ru

Исследователями было синтезировано и охарактеризовано первое в мире гетеробиметаллическое соединение редкоземельных элементов (Yb и Eu) с редокс-активным лигандом дииминового ряда.

The world's first heterobimetallic compound of rare earths (Yb and Eu) with a redox-active ligand of diimine series had been synthesized and characterized by researchers.

В настоящее время существует лишь два сообщения [1-2] о существовании молекулярных органических гетеробиметаллических соединений редкоземельных элементов. Существование двух ионов РЗЭ в одной молекуле вещества представляет фундаментальный интерес - исследование взаимодействия f-f'- электронов. Такие объекты обладают бифункциональными физическими свойствами – магнитными и люминесцентными, что является крайне важным в прикладной электронике и создании принципиально новых нано-материалов. Соединение было получено по разработанной нами схеме (Схема 1).



Принципиальная проблема заключается в идентификации полученного соединения. Дело в том, что новое гетеробиметаллическое соединение может обладать всеми теми же физико-химическими свойствами, как и физическая смесь исходных гомобиметаллических соединений. Нам же удалось выделить кристаллы исследуемого комплекса, провести рентгеноструктурный анализ. Однако, РСА для сокристаллизата гомобиметаллических соединений дал бы такую же картинку. Тогда по специальной методике мы приготовили образцы для MS ICP, который показал, что атомы Yb и Eu находятся в исследуемом соединении в отношении 1:1, что косвенно указывает на желаемое строение. Мы решили провести анализ соединения MALDI TOF, для

этого на специальную подложку в инертном боксе нанесли раствор гетеробиметаллического соединения в ДМЭ, после испарения раствора получился тонкий кристаллический слой соединения. Анализ MALDI TOF засёк молекулярный ион гетеробиметаллического соединения (**Рисунок 1**), ему соответствует пик 1757.9. Пик 1684.4 соответствует иону гетеробиметаллического соединения без одной молекулы ДМЭ, но с двумя атомами кислорода на РЗЭ (фрагментация).

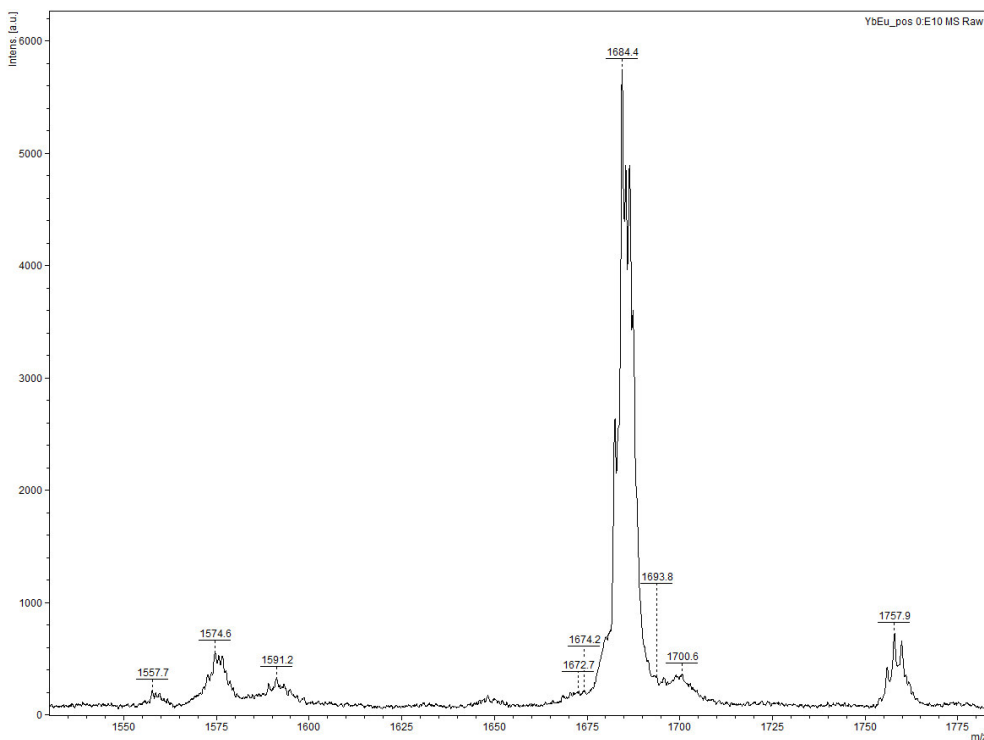


Рис. 1.

Присутствие гомобиметаллических соединений должно отражаться «семейством» из трёх пиков с разным отношением молекулярной массы к заряду. На **рисунке 1** подобного семейства нет, что является доказательством получения нами гетеробиметаллического комплекса, а также применимости метода MALDI TOF для анализа органических производных РЗЭ.

Литература

1. Structural and Photophysical Studies on Geometric (Er₂Yb₂/Yb₂Er₂) and Configurational (EuTb₃/Eu₃Tb) Isomers of Heterotetranuclear Lanthanide(III) Complexes / X. Hai-Bing, D. Jian-Guo, Z. Li-Yi, C. Zhong-Ning // *Crystal Growth & Design*. – 2013. – Vol. 2, iss. 2. – P. 849-857. – doi: 10.1021/cg3015546.
2. First Eu(II)/Ln(III) Mixed Complex with High Oxidative Stability / W. Yongqin, W. Gaoji, W. Kechen // *Crystal Growth & Design*. – 2015. – Vol. 15, iss. 11. – P. 5288-5292. – doi: 10.1021/acs.cgd.5b00804

УДК 547.72

РАЗРАБОТКА МЕТОДА СИНТЕЗА ОПТИЧЕСКИ АКТИВНЫХ СЕРОСОДЕРЖАЩИХ ПРОИЗВОДНЫХ 2(5H)-ФУРАНОНА

А.М. Хабибрахманова¹, Р.Г. Фаизова¹, Л.З. Латыпова¹, С.А. Штейнгольц¹, Л.Н. Потапова¹,
Д.Р. Кузнецов¹, О.А. Лодочникова^{1,2}, А.Р. Курбангалиева¹

¹ Лаборатория биофункциональной химии, Химический институт им. А. М. Бутлерова,
Казанский федеральный университет

Российская Федерация, 420008, г. Казань, ул. Кремлевская, 18.

² Институт органической и физической химии им. А. Е. Арбузова
Казанского научного центра Российской академии наук

Российская Федерация, 420088, г. Казань, ул. Академика Арбузова, 8.

e-mail: alsu-khabibrakhmanova@mail.ru

В данной работе проведено тиолирование оптически активных 3,4-дигалоген-5-ментилокси-2(5H)-фуранонов в условиях основного катализа. Новые сульфонильные производные получены при действии на 4-арилтиоэферы пероксида водорода в уксусной кислоте. С помощью м-хлорнадбензойной кислоты выделен сульфоксид фуранонового ряда. Методом рентгеноструктурного анализа охарактеризована молекулярная и кристаллическая структура новых серосодержащих производных 2(5H)-фуранона.

In this work a thiilation reaction of optically active 3,4-dihalogen-5-menthyloxy-2(5H)-furanones was carried out under base catalysis. Novel sulfonyl derivatives were obtained in the reactions of 4-substituted aryl thioethers with hydrogen peroxide in acetic acid. The sulfoxide of the furanone series was isolated with m-chloroperbenzoic acid. The molecular and crystal structure of novel sulfur-containing derivatives of 2(5H)-furanone were characterized by single crystal X-ray diffraction.

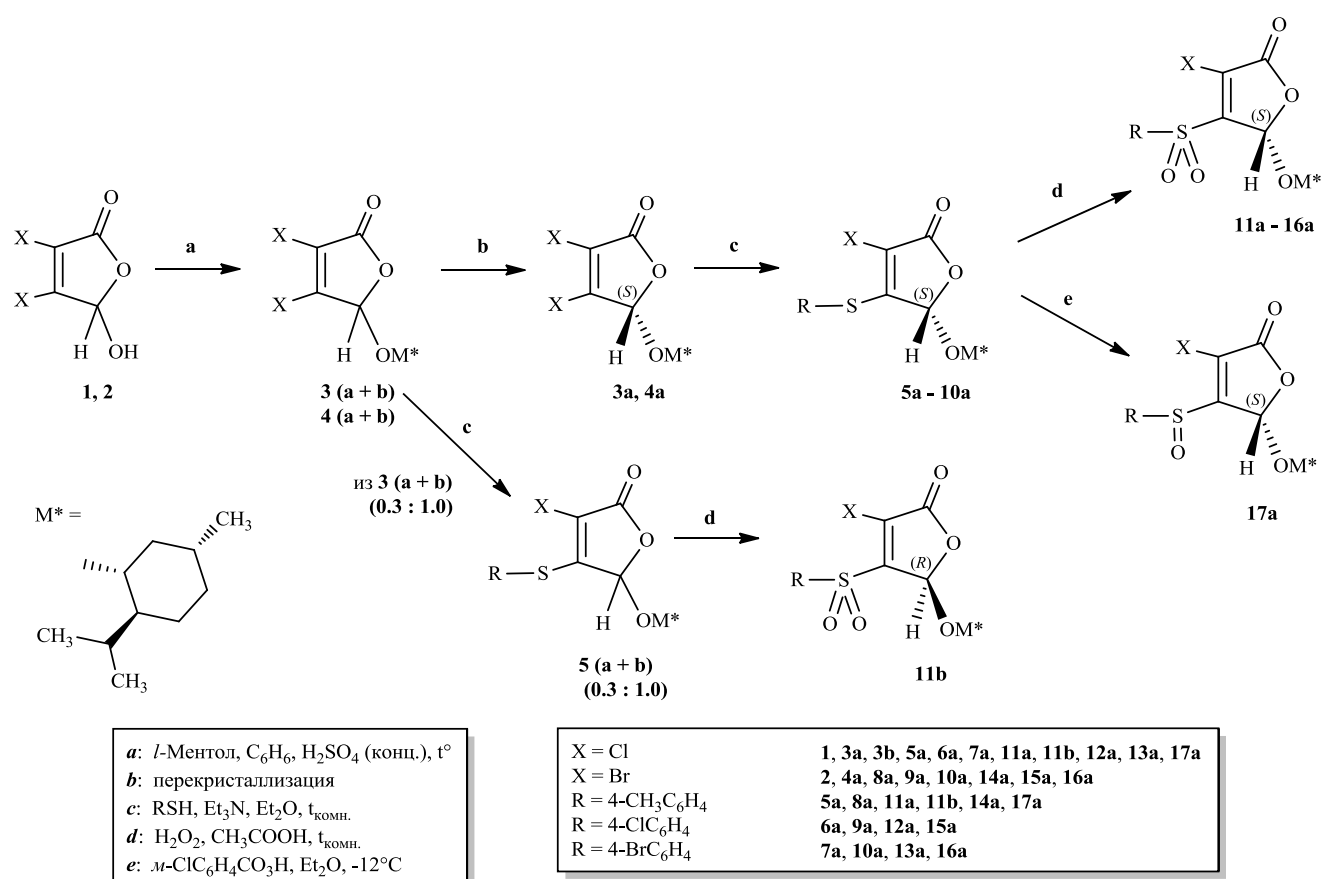
Синтез оптически активных соединений является одной из важнейших и стремительно развивающихся областей органической химии. Широкая популярность данного направления связана с тем, что стереохимические параметры органических молекул определяют их биологическую активность. Как правило, биологической активностью обладает только один стереоизомер, в то время как второй изомер может оказаться как относительно безвредным для организма, так и проявлять канцерогенные, мутагенные свойства.

Данная работа посвящена синтезу оптически активных производных пятичленного кислородсодержащего гетероцикла – 2(5H)-фуранона. Молекулы, имеющие в своем составе ненасыщенный γ -лактонный фрагмент, встречаются во многих природных объектах и привлекают большой интерес исследователей в связи с обнаружением противогрибковых, антибактериальных, противовоспалительных и противоопухолевых свойств.

Молекулы 3,4-дигалоген-5-гидрокси-2(5H)-фуранонов содержат асимметрический атом углерода C⁵ и могут существовать в виде R- или S-стереоизомеров, однако мукохлорная и мукобромная кислоты **1** и **2** существуют в виде рацематов. Одним из подходов к синтезу оптически активных производных фуранонового ряда является введение хирального заместителя в молекулу 2(5H)-фуранона и последующее разделение образующихся диастереомеров. В данной работе в качестве хирального реагента был использован *l*-ментол.

При взаимодействии мукохлорной и мукобромной кислот **1** и **2** с энантиоочиным *l*-ментолом в условиях кислотного катализа были синтезированы 5-ментилокси-2(5H)-фураноны **3** и **4** [1, 2]. В обеих реакциях сначала была получена смесь диастереомеров, из которой методом дробной перекристаллизации из гексана выделяли индивидуальные S-стереоизомеры **3a** и **4a**. В случае фуранона **3** в результате многократных перекристаллизаций был выделен образец, обогащенный вторым диастереомером **3b** с R-конфигурацией атома углерода C⁵ (схема 1).

Далее проводили тиолирование выделенных стереоизомеров в условиях основного катализа. Известно, что в присутствии триэтиламина реакции с тиолами протекают с замещением атома галогена в 4 положении лактонного цикла [3]. В результате в реакциях с ароматическими тиолами были выделены 4-замещенные тиоэферы **5a** – **10a** в виде бесцветных кристаллических веществ. Структура полученных продуктов **5a** – **10a** подтверждена методами спектроскопии ИК, ЯМР ¹H, ¹³C{¹H}, HSQC.

Схема 1 – Синтез новых 5-ментилоксипроизводных 2(5*H*)-фуранона.

Далее тиоэфиры фуранона были вовлечены в реакции окисления до соответствующих сульфонильных и сульфинильных производных. Ранее в нашей исследовательской группе были разработаны селективные методы окисления моно- и дитиопроизводных 2(5*H*)-фуранона, и для получения сульфонов был успешно использован 33% раствор пероксида водорода в уксусной кислоте [4]. При действии избытка окислителя на тиоэфиры были получены сульфоны **11a – 16a** (схема 1). Отметим, что при окислении смеси диастереомеров **5a + 5b** (в соотношении 0.3 : 1.0) из реакционной смеси был выделен индивидуальный стереоизомер сульфона **11b** с *R*-конфигурацией атома углерода C^5 лактонного цикла. Об образовании в данных реакциях продуктов с сульфонильной группой мы судили, прежде всего, по появлению в ИК спектрах новых узких интенсивных полос, характерных для валентных колебаний SO_2 группы в двух областях, присущих антисимметричным и симметричным колебаниям. Спектры ЯМР 1H тиоэфиров и продуктов их окисления содержат одинаковое количество сигналов, однако в случае сульфонов все сигналы протонов сдвинуты в область слабых полей.

Получение оптически чистого сульфоксида с ментильным фрагментом является более сложной задачей, поскольку необходимо, во-первых, избежать часто наблюдаемого переокисления до сульфона, а, во-вторых, провести разделение получаемой смеси диастереомерных сульфоксидов. Ранее в нашей исследовательской группе было показано, что среди большого круга окислителей, используемых в синтезе сульфоксидов, наиболее эффективным реагентом в случае 4-арилтиопроизводных фуранона является *m*-хлорнадбензойная кислота [4]. Так, при окислении фуранона **5a** эквимольным количеством окислителя в диэтиловом эфире при температуре $-12^\circ C$ был выделен сульфоксид **17a** (схема 1).

Для оптически чистых серосодержащих производных 2(5*H*)-фуранона была определена величина удельного вращения в хлороформе. Молекулярная и кристаллическая структура отдельных 5-ментилоксипроизводных фуранона охарактеризована методом рентгеноструктурного анализа (рис. 1). В случае сульфоксида **17a** для РСА эксперимента был отобран кристалл, который образован одним диастереомером с *R* конфигурацией сульфинильного атома серы.

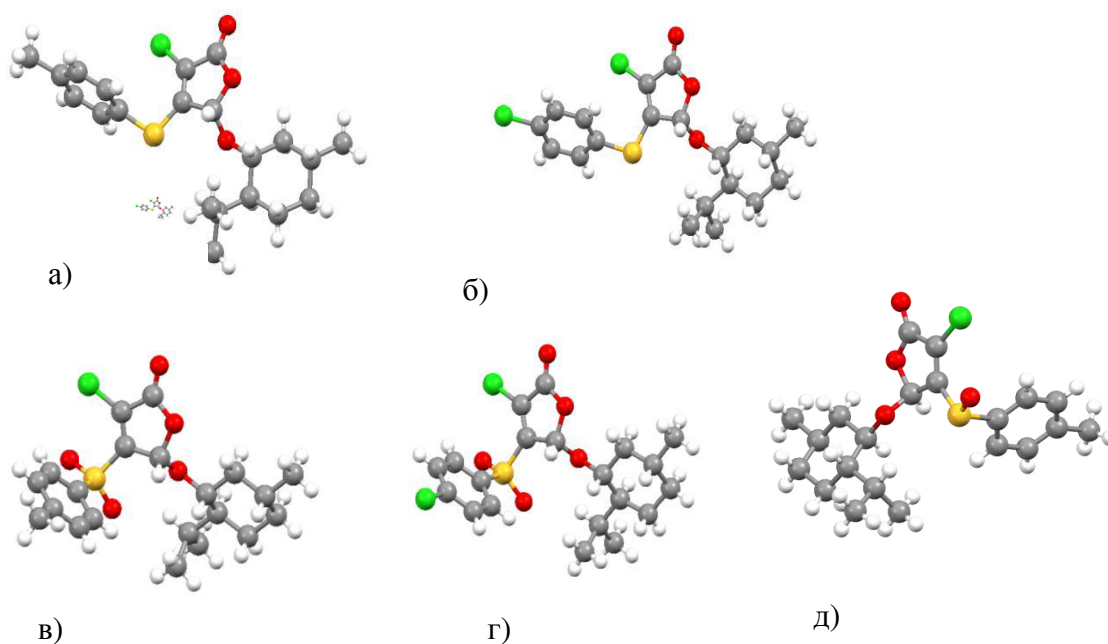


Рис. 1. Геометрия молекул тиоэфиров **5a** (а), **6a** (б), сульфонов **11a** (в), **12a** (г) и сульфоксида **17a** (д) в кристалле.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 15-14-00046).

Литература

1. Fenske D., Merzweiler K. Ein Beitrag zur Synthese neuer chiraler Phosphanliganden // Z. Naturforsch. – 1989. – Vol. 44b. – P. 879–883.
2. Chen Q., Geng Z., Huang B. Synthesis of enantiomerically pure 5-(*l*-mentyloxy)-3,4-dibromo-2(5*H*)-furanone and its tandem asymmetric Michael addition-elimination reaction // Tetrahedron Asymmetry. – 1995. – Vol. 6, iss. 2. – P. 401–404.
3. Synthesis of novel arylthio derivatives of mucochloric acid / A. R. Kurbangalieva, N. F. Devyatova, A. V. Bogdanov, E. A. Berdnikov, T. G. Mannafov, D. B. Krivolapov, I. A. Litvinov, G. A. Chmutova // Phosphorus, Sulfur, Silicon, Relat. Elem. – 2007. – Vol. 182, iss. 3. – P. 607–630.
4. Тиоэфиры, сульфоны и сульфоксиды 2(5*H*)-фуранонового ряда: синтез и строение / Л. З. Латыпова, Е. Ш. Сайгитбаталова, Д. Р. Чулакова, О. А. Лодочникова, А. Р. Курбангалиева, Е. А. Бердников, Г. А. Чмутова // Журн. орган. химии. – 2014. – Т. 50. – №4. – С. 532–545.

РАЗРАБОТКА ПОРИСТЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ДИЦИКЛОПЕНТАДИЕНА ИЗ ЭМУЛЬСИЙ С ВЫСОКИМ СОДЕРЖАНИЕМ ВНУТРЕННЕЙ ФАЗЫ

П.А. Хахулин

*Национальный Исследовательский Томский Политехнический Университет,
кафедра Технологии Органических Веществ и Полимерных Материалов,
Российская Федерация, 634034, г. Томск, пр. Ленина 30.
e-mail: petr.kha@gmail.com*

Разработка пористых полимерных материалов с высоким содержанием внутренней фазы на основе дициклопентадиена (ДЦПД) по механизму метатезисной полимеризации с раскрытием цикла (ROMP) с использованием рутениевых катализаторов.

Development Porous Polymers from High Internal Phase Emulsions based on dicyclopentadiene (DCPD) by the mechanism of ring opening metathesis polymerization (ROMP) with using ruthenium catalysts.

В настоящее время пористые материалы находят широкое применение в различных областях человеческой деятельности, среди которых особое значение имеют пористые полимерные материалы. Пористые полимеры представляют собой вид пористых материалов, имеющие ряд преимуществ, например, простота производства в виде пленок и сфер с четкой морфологией и высокой удельной площадью поверхности [1]. Пористые полимеры часто используют для создания легких материалов, которые представляют интерес в различных отраслях промышленности, используются в качестве разделительных мембран, применяются в медицине (тканевая инженерия - каркасы для регенерации поврежденных тканей), в биоинженерии (культивирование клеток), в производстве катализаторов (инертная подложка носителя) и разработке «интеллектуальных» материалов, а также используются в качестве шаблонов в производстве пористой керамики и пористого углерода [2].

Относительно новым способом получения пористых полимерных материалов являются материалы, полученные по технологии polyHIPE.

PolyHIPE это пористые полимерные материалы, синтезированные из эмульсий с высоким содержанием внутренней фазы (HIPEs). HIPEs это вязкие, пастообразные эмульсии, внутренняя фаза которых обычно составляет более 70% от объема эмульсии [3]. Последующая полимеризация внешней фазы эмульсии, приготовленной таким образом, позволяет получать однородный пористый полимерный материал [4]. Однако серьезным недостатком большинства материалов, полученных по технологии polyHIPE, являются их низкие физико-механические свойства [5].

Эту проблему может решить использование дициклопентадиена (ДЦПД) в качестве мономера для внешней непрерывной фазы, продуктом полимеризации которого является полидициклопентадиен (ПДЦПД).

ПДЦПД представляет собой твердый, жесткий, негнувшийся термореактивный полимер, имеющий высокую стойкость к ударным нагрузкам, обладает устойчивостью к коррозии и высокой устойчивостью к агрессивным средам, имеет высокую температуру тепловой деформации [6].

Полимеризация ДЦПД протекает по механизму метатезисной полимеризации с раскрытием цикла (ROMP). Протекание ROMP-полимеризации обусловлено использованием каталитических комплексов на основе переходных металлов, таких как Mo, Ti, W, Ru [7].

Объектом данного исследования была выбрана эмульсия с процентным соотношением внешней фазы к внутренней 20%/80% с использованием ДЦПД в качестве внешней и дистиллированной воды в качестве внутренней фаз.

Известно, что для получения устойчивой эмульсии обычно используют от 1 до 30%об стабилизатора [8]. Таким образом, первой целью исследования было получить устойчивую эмульсию с заданным соотношением внешней фазы к внутренней. Все эмульсии были получены

следующим образом: в заранее продутый азотом реактор смешения загружалось расчетное количество мономера (ДЦПД), после чего вводилось необходимое количество стабилизатора и постепенно, при постоянном смешении в течении 60 минут добавлялась внутренняя фаза. По завершении введения внутренней фазы, готовая эмульсия выгружалась в герметичную, предварительно продутую азотом посуду. В результате эксперимента были получены образцы эмульсий с концентрацией стабилизатора равной 5, 10 и 15%об. В качестве стабилизатора эмульсии использовали «Pluronic L81» фирмы «Sigma-Aldrich». Полученные образцы выдерживали до 168 часов в инертной атмосфере при комнатной температуре. По истечении срока эксперимента расслоения фаз эмульсии не наблюдалось, ввиду чего было принято решение дальнейшие опыты проводить при концентрации стабилизатора равной 5%об.

Дальнейшей задачей было проведение ROMP-полимеризации с использованием рутениевых катализаторов Хоеведы-Граббса второго поколения. Для этого в полученную эмульсию при постоянном смешении вводилось расчетное количество катализатора, после чего продолжали перемешивать смесь в течение 1 минуты. Отношение концентраций катализатора и мономера составляло 1:10000, соответственно. Далее, реакционную смесь выгружали в предварительно продутые азотом стеклянные формы, в которых проводили дальнейшую полимеризацию. Полимеризацию проводили в печи при температуре 180 °С в течение двух часов.

Все эксперименты проводились в инертной атмосфере.

После полимеризации эмульсии образцы отмывали от остатков мономера в ацетоне, лиофилизировали в течение 12 часов и проводили SEM-анализ для изучения структуры полученного материала. Результаты SEM-анализа представлены на рис. 1.

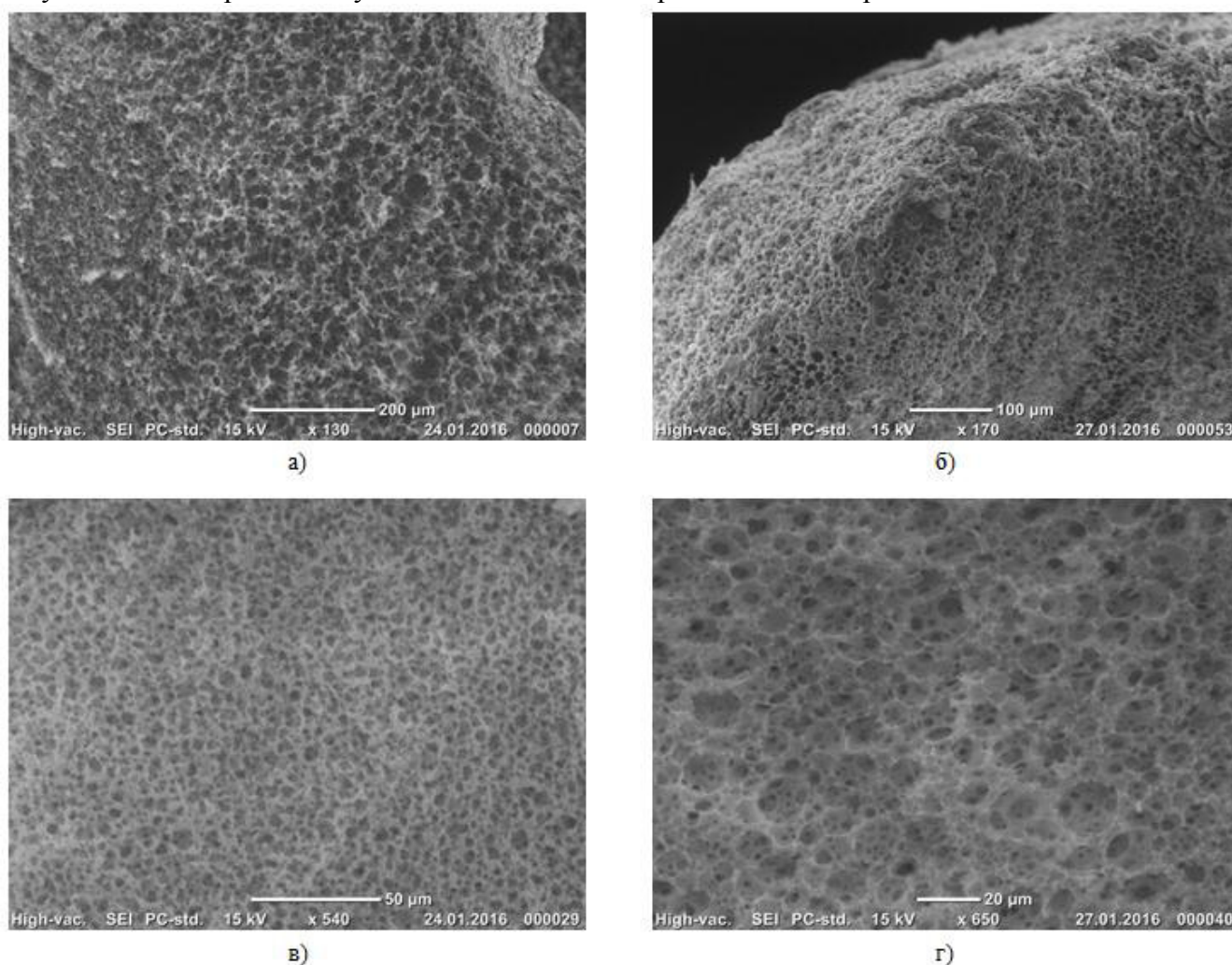


Рис. 1. Результаты SEM-анализа.

По результатам анализа, было замечено, что во всех полученных образцах наблюдается однородная пористая структура открытого типа. Кроме того, все пористые материалы,

полученные при разной концентрации стабилизатора, имеют одинаковый белый цвет и обладают достаточно прочной структурой.

Литература

1. M. Talha Gokmen, Filip E. Du Prez. Porous polymer particles-A comprehensive guide to synthesis, characterization, functionalization and applications. // Progress in Polymer Science 37 (2012) 365-405
2. Michael S. Silverstein. PolyHIPEs: Recent advances in emulsion-templatedporous polymers. // Progress in Polymer Science 39 (2014) 199-234.
3. K. J. Lissant. The Geometry of High-Internal-Phase-Ratio Emulsions. // Journal Of Colloid And Interface Science 22, 462-468 (1966)
4. Michael S. Silverstein. PolyHIPEs: Recent advances in emulsion-templatedporous polymers. // Progress in Polymer Science 39 (2014) 199- 234.
5. Sebastijan Kovacic, Peter Krajnc and Christian Slugovc. Inherently reactive polyHIPE material from dicyclopentadiene. // Chem. Commun., 2010, 46, 7504-7506.
6. Zhen Yao, Li-wu Zhou, Bin-bin Dai, Kun Cao. Ring-Opening Metathesis Copolymerization of Dicyclopentadiene and Cyclopentene Through Reaction Injection Molding Process. // Journal of Applied Polymer Science 2012. P. 2489-2493.
7. Chenard J.-Y., Commereuc D., Chauvin Y. Complexes du cyanoforniate d'éthyle avec les dérivés carbonyles des métaux de transition. // C.R. Acad. Sc. Paris série Chimie. - 1971. - Т. 273. - P. 1469-1472.
8. Neil R. Cameron, Peter Krajnc, Michael S. Silverstein. Colloidal templating. // Porous Polymers. New York: John Wiley & Sons; 2011. p. 119-172.

ЭФФЕКТИВНЫЙ СПОСОБ СИНТЕЗА МОНОМЕРОВ ДЛЯ ПОЛИХИНОКСАЛИНОВ

А.И. Хлопотинин, А.А. Башкирова, Н.О. Добрецова
 Ярославский государственный университет им. П.Г. Демидова
 Российская Федерация, 150000, г. Ярославль, ул. Советская, д. 14.
 e-mail: mouthleg547@gmail.com

Предложен эффективный способ синтеза ароматических тетрааминов, содержащих простые эфирные связи. Для формирования полиядерной структуры в ходе реакции S_NAr использовалась активация ультразвуком. Восстановление нитрогрупп проводилось в результате проточного каталитического гидрирования.

An effective method for the synthesis of aromatic tetraamines containing ether bonds was proposed. Ultrasound activation was used to form the polynuclear structure during the S_NAr reaction. The reduction of nitro groups was carried out by flow catalytic hydrogenation.

Полихиноксалины (ПХ) один из востребованных классов ароматических конденсационных полимеров, поскольку обладают рядом полезных свойств: высокими термомеханическими свойствами, устойчивостью к химическим реагентам и т.д. [1,4]. Поэтому они находят широкое применение для создания абляционных теплозащитных покрытий, различных композиционных и антифрикционных материалов, тканей специального назначения, обмоток высокотемпературной изоляции, клеев для металлов [2,3].

Основной проблемой, препятствующей развитию работ по синтезу и использованию ПХ, является отсутствие развитой мономерной базы. Это в первую очередь относится к ароматическим тетрааминам. Способы синтеза подобных структур являются многостадийными и малоэффективными.

Привлекательным является использование в качестве базовой структуры вместо обычно применяемого 1-хлор-4-нитробензола его аминопроизводного - 5-хлор-2-нитроанилина (**1a**), что позволяет значительно уменьшить количество стадий. Препятствием для эффективного применения этого субстрата является его низкая реакционная способность в реакции S_NAr .

Поэтому был разработан эффективный двухстадийный способ синтеза высокочистых полиядерных тетрааминов, суть которого заключалась в применении ультразвуковой активации реакции S_NAr . Процесс нуклеофильного замещения проводили в ультразвуковой ванне S 10 H Elmasonic (частота ультразвука 37 кГц, температурный диапазон: 30-80 °С, производитель Elma Schmidbauer GmbH, Germany) при 80 °С. В качестве растворителя использовали ДМСО, депротонирующего агента – K_2CO_3 . В случае применения ДМФА в реакционной массе присутствовали продукты замещения хлора на *N,N*-диметиламиногруппу, образующуюся в результате гидролиза растворителя. Время реакции S_NAr в зависимости от природы электрофила и бис-фенола составило от 5 до 120 мин. Соединения **3a-d** были получены с выходом 91-97% и не требовали дополнительной очистки.

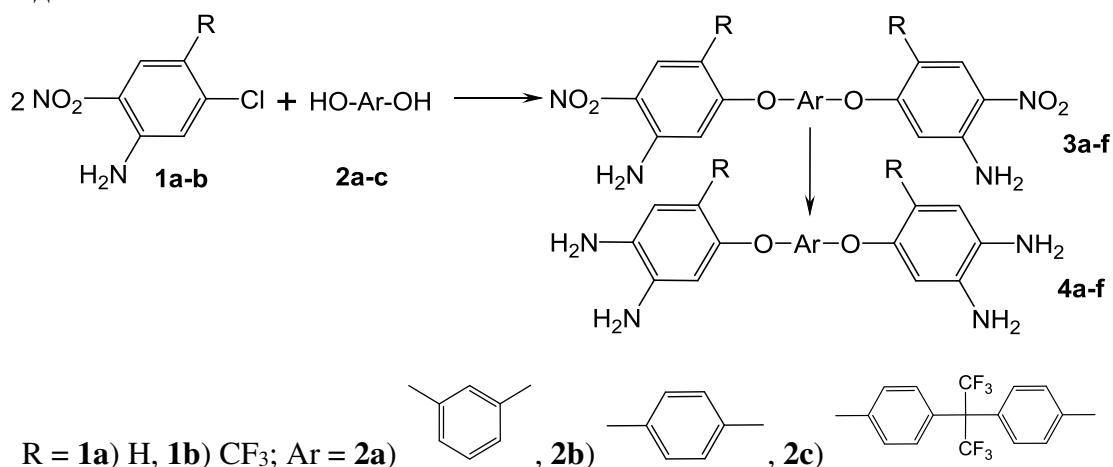


Схема 1.

Структура полученных полиядерных диаминодинитросоединений была доказана с помощью ЯМР ^1H -спектроскопии, масс-спектрометрии высокого разрешения и элементного анализа. На рисунке 1 приведен ЯМР ^1H -спектр соединений **3c** с отнесением сигналов протонов.

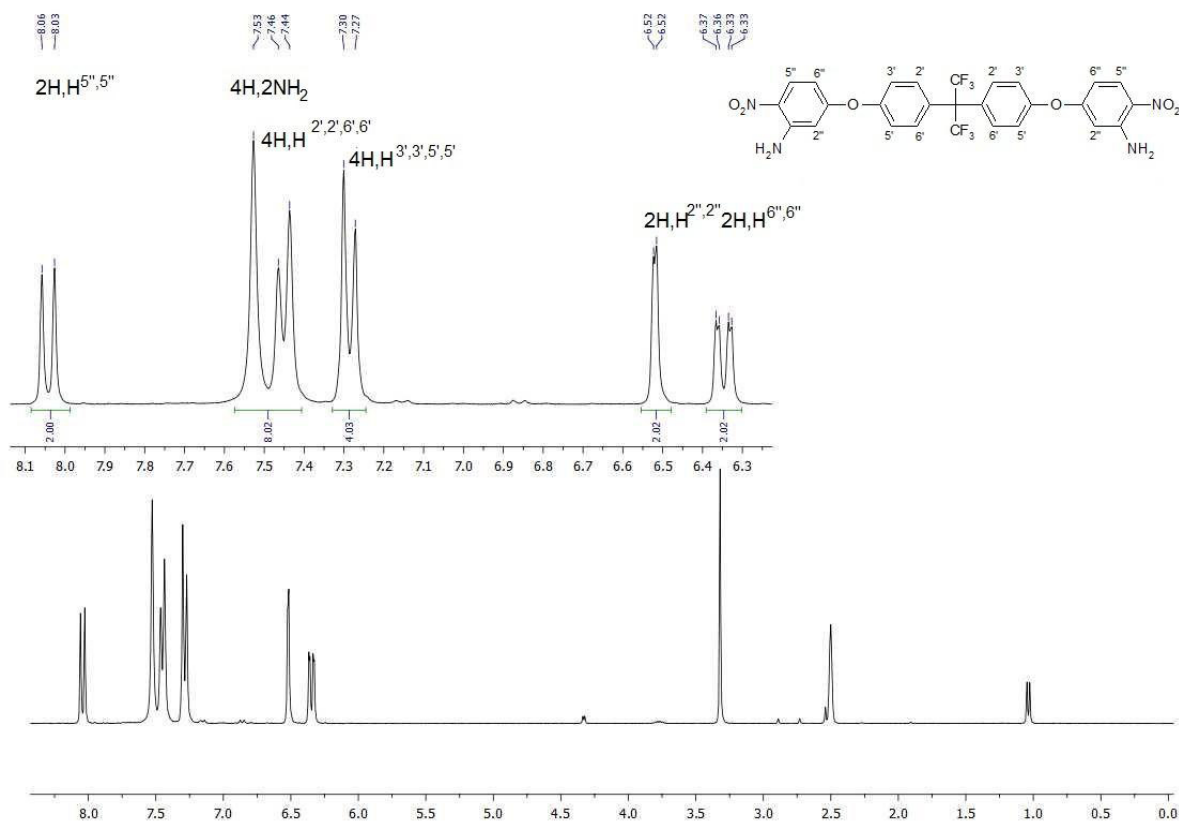


Рис. 1. ^1H ЯМР-спектр 2,2-бис[4-(3-амино-4-нитрофенокси)фенил]-гексафторпропана (**3c**) (Bruker DRX500, 500 МГц, $\text{DMSO-}d_6$ 303 К)

Восстановление нитрогрупп в структурах **3a-f** осуществляли в условиях гетерогенного катализа, который проводили в реакторе для проточного гидрирования H-CUBE Pro. Для восстановления соединений **3a-f** в качестве катализатора был использован 10 % Pd/C. Генерация водорода происходила в ходе электролиза воды. Процесс проводили в изопропиловом спирте при 60 °С, давлении 20 бар со скоростью потока раствора ароматического динитродиаминна 1мл/мин. По окончании реакции, после отгонки части растворителя тетраамины **4a-f** были получены с выходом 91-96%. В результате были синтезированы как известные тетрааминоарены, так и не описанные в литературе мономеры.

В дальнейшем планируется получение ПХ и исследование их физико-химических характеристик.

Литература

- Rusanov, A. L. Aromatic Condensation Monomers and Polymers Containing Quinoxal-2,3-diyl Groups / A. L. Rusanov, N. M. Belomoina // *Polymer Science Ser. B.* - 2011. - Vol. 53. - Pp 223–255.
- Belomoina, N. M. Modified phenylquinoxaline-containing polymers and materials on their basis / N. M. Belomoina, A. L. Rusanov // *Polymer Science Ser. C.* - 2007. - Vol. 49. – Pp 386-406.
- Hergenrother, P.M. Polyquinoxaline Matrix Resins And Composites / P.M. Hergenrother, J. W. Connell // *NASA Publications.* - 2012. - P 115.
- Keshtov, M. L. New Carbazole-Containing Polyphenylquinoxalines: Synthesis, Photophysical, and Electroluminescent Properties / M. L. Keshtov, E. I. Mal'tsev, D. A. Lypenko et al. // *Polymer Science, Ser. A.* - 2006. - Vol. 48. Pp. 1135–1146.
- Shaabanzadeh, M. One-pot diastereoselective synthesis of new spiro indenoquinoxaline derivatives containing cyclopropane ring/ M. Shaabanzadeh, F. Khabari // *ARKIVOC.* – 2009. - Pp. 307-315.

НИТРОВАНИЕ АЛКИЛБЕНЗОЛОВ НИТРОНИЙ-ФТОРИДОМ В СИНТЕЗЕ ПРЕКУРСОРОВ ФАРМАЦЕВТИЧЕСКИХ ПРЕПАРАТОВ

Д.В. Цветкова¹, Е.Н. Крылов¹, Л.В. Вирзум²

¹ Ивановский государственный университет

Российская Федерация, 153025 Иваново, ул. Ермака, 39.

² Ивановская государственная сельскохозяйственная академия им. Д. К. Беляева,

Российская Федерация, 153012 Иваново, ул. Советская, 45.

e-mail: Enk2000S@yandex.ru

Проведено исследование селективности реакции нитрования диалкилбензолов нитроний фторидом, получаемым из нитратов и фторидов металлов в среде трифторуксусной кислоты и сопоставление полученных результатов с аналогичными литературными.

The study of selectivity on nitration reaction of dialkyl benzenes with nitril fluoride are carry out. Nitril fluoride is formed from nitrate and fluoride alkali metals in ambience of trifluoroacetic acid. The collation got result with similar literary are compared.

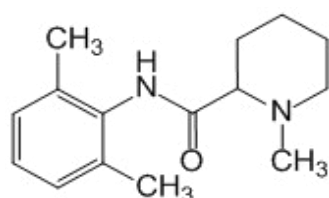
В настоящее время большинство фармацевтических средств получают главным образом посредством химического синтеза, в том числе на основе реакций электрофильного ароматического замещения [1]. Ведется поиск новых реагентов и реакционных сред с целью расширения возможностей данных методов органического синтеза. В частности, известен способ нитрования и бромирования гетероциклических соединений галогенидами нитрония, генерируемыми из нитрата и галогенидов калия [2] в среде AcOH.

К растворителям, способным активно ускорять полярные процессы электрофильного замещения (S_E2Ar), относится трифторуксусная кислота (CF_3COOH). В среде этого растворителя указанные процессы протекают с высокими выходами, что способствует синтезу целевых изомеров при нитровании и бромировании. Кроме того данный растворитель, имеющий низкую температуру кипения, может быть легко отогнан от реакционной массы и возвращен в рабочий цикл, что соответствует одному из принципов «зеленой химии» - предотвращение загрязнений окружающей среды путем создания замкнутых производственных циклов на основе растворителей, не содержащих хлора и способных к эффективной рециркуляции путем отгона и возвращения в производственный цикл.

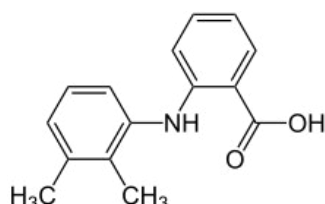
Продуктами реакции нитрования ксилолов является смесь изомерных диметилнитробензолов, которые после восстановления превращаются в изомерные ксилидины, используемые в производстве фармацевтических препаратов. В частности, продукт нитрования *орто*-ксилола – 1,2-диметил-4-нитробензол является интермедиатом в реакции получения 4-амино-1,2-диметилбензола, который используется на одной из стадий при химическом синтезе витамина B₂ (рибофлавина). 1,2-диметил-3-нитробензол используется в производстве мефенамовой кислоты – лекарственного препарата с противовоспалительным и жаропонижающим действием. Поэтому одновременный синтез обоих изомеров путем нитрования *орто*-ксилола представляется синтетически выгодным.

Смесь изомерных 2,6-диметил- и 2,4-диметилнитробензола вполне делима ректификацией (температуры кипения 225 и 244°C, соответственно). Аналогично может быть разделена ректификацией смесь 1,2-диметил-3-нитробензола (245 °C) и 1,2-диметил-4-нитробензола (255°C).

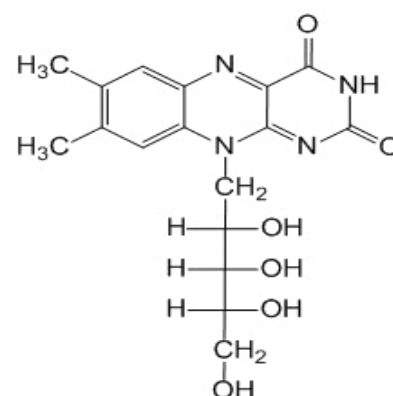
Мета-ксилол при нитровании неорганическими нитратами (в частности, $LiNO_3$) в Ac_2O , катализируемом $BF_3 \cdot Et_2O$ образует до 24% 2,6-диметилнитробензола при комнатной температуре, в то время как при катализе $Yt(OTf)_2$ образуется только 19% этого изомера (Tf – трифторметансульфонат-анион, трифлат-анион). Трифлат скандия в ацетонитриле позволяет получить до 29% этого изомера, пригодного для синтеза мепивакаина [перспективный местный анестетик, N-(2,6-диметилфенил)-1-метил-2-пиперидинкарбоксамид].



Мепивакаин



Мефенамовая кислота



Рибофлавин

Как показывает сопоставление экспериментальных данных с литературными (табл. 1), применение CF_3COOH в качестве растворителя позволяет получить продукты нитрования изомерных ксилолов с выходом и селективностью, сходными, или даже лучшими, по сравнению с таковыми в случае применения «экзотических» катализаторов, таких, как трифлаты лантанидов. Опыт 8 (табл. 1) показывает, что относительное количество 1,3-диметил-2-нитробензола может быть увеличено до 38%, что в сочетании с разделением нитро-*мета*-ксилолов методом ректификации вследствие заметного различия в температурах кипения может быть использовано в производстве мепивакаина.

Таблица 1

Позиционная селективность реакции нитрования *мета*-ксилола и выход продуктов нитрования

№, источник	Условия	1,3-Me ₂ -2-NO ₂ Ph	1,3-Me ₂ -4-NO ₂ -Ph	Выход
1 [4]	69% HNO ₃ , La(III)Tf, T _{boil}	14	86	22 (Yt – 85)
2 [3]	BF ₃ *Et ₂ O/Ac ₂ O/LiNO ₃ /T _{boil} .	24	76	17
3 [3]	BF ₃ *Et ₂ O/Ac ₂ O/LiNO ₃ /T _{boil} .	13	87	23
4 [3]	Sc(OTf) ₃ /Ni(NO ₃) ₂ /Ac ₂ O/MeCN/T _{boil}	30	70	10
5 [3]	Sc(OTf) ₃ /Mg(NO ₃) ₂ /Ac ₂ O/MeCN/T _{boil}	25	75	4
6	KNO₃+KHF₂/TFAA/50°C	31.1	68.9	67.9
7	KNO₃+KHF₂/TFAA/60°C	19.5	80.5	37.9
8	KNO₃+KHF₂/TFAA/70°C	38.1	61.9	48.0

Использование нитратов и фторидов щелочных металлов в качестве нитрующих агентов позволяет увеличить выход продуктов и селективность процесса с одновременным увеличением выхода стерически затрудненных *орто*-изомеров, что достигается малым размером реагента (фторида нитрония). **Исследуемые реагенты (растворитель и нитроний – фторид) существенно доступнее и эффективнее экзотических катализаторов, и не создают сернокислотных стоков.**

Поскольку рабочие температуры в интервале 40 – 60 °C приводят к образованию продуктов окисления, что загрязняет реакционную массу, одновременно снижая выход целевых продуктов, снижение рабочей температуры позволяет получить более чистые продукты нитрования с одновременным увеличением как общего выхода нитро-*орто*-ксилолов, так и стерически затрудненного 1,2-диметил-3-нитробензола (табл. 2, 3). Такое высокое содержание этого изомера в смеси нитропродуктов при нитровании *орто*-ксилола ранее не достигалось ни в одной среде [5, 6].

Аналогичные результаты достигнуты при исследовании процессов бромирования моно- и диалкилбензолов в указанной среде с использованием в качестве реагента пары KBr – KNO₃. При этом из *орто*-ксилола получают одновременно 4-бром-1,2-диметилбензол (прекурсор синтеза рибофлавина) и 3-бром-1,2-диметилбензол в сопоставимых количествах.

Таблица 2

Выход и изомерный состав продуктов нитрования *орто*- и *мета*-ксилола NO₂F в среде CF₃COOH

Т, °С	Субстрат	Изомерный состав, %		η _{нитр.} , %
		3-NO ₂ (1,3-Ме,2-NO ₂ -)	4-NO ₂ (1,3-Ме ₂ ,4-NO ₂ -)	
50	<i>Орто</i> -ксилол	49.1	50.9	32.6
60		51.8	48.2	18.8
70		47.1	52.9	30.8
50	<i>Мета</i> -ксилол	31.1	68.9	68.0
60		19.5	80.5	37.9
70		38.1	61.9	47.9

Таблица 3

Нитрование *орто*-ксилола нитратом калия и бифторидом калия в среде CF₃COOH

Время, мин	КHF ₂ :KNO ₃ , моль/моль	t, °С	Изомерный состав нитроксилолов, % от суммы		Выход нитроксилолов, % от теор.
			1,2-Ме ₂ ,3-NO ₂ -бензол	1,2-Ме ₂ -4-NO ₂ -бензол	
20	1;1	20,9	52,5	47,5	18,2
40	1;1	20,9	59,6	40,4	27,2
60	1;1	20,9	56,3	43,7	34,1
Среднее			56.1	43.9	
20	1;0.8	25	61,4	38,6	30,7
40	1;0.8	25	62,3	37,7	45,1
60	1;0.8	25	58,5	41,5	62,3
Среднее			60.7	39.3	

Анализ изомерного состава и выхода нитропродуктов проведен методом ГЖХ. Прибор ЛХМ-80, модель 6, колонка 3000x3 мм, неподвижная жидкая фаза полинитрилсиоксан ХЕ-60, 5% на хезасорбе N-AW-HMDS 0.2 – 0.25 мм, газ-носитель водород, 30 мл/мин. Детектор ионизационно-пламенный, питание и формирование пламени осуществлялось воздухом, 300 мл/мин. Изомерный состав определен методом внутренней нормализации, а выход продуктов нитрования – методом внутреннего стандарта (4-нитротолуол) [6]. Порядок выхода продуктов нитрования определен по чистым компонентам.

Литература

1. Мокрушин В.С., Вавилов Г.А. Основы химии и технологии биоорганических и синтетических лекарственных веществ. СПб: Проспект науки. 2009. С. 73 – 170.
2. Кулманакова Ю.Ю. Нитраты щелочных металлов в синтезах некоторых нитро- и галоидсодержащих органических соединений. Автореф. дисс... канд. хим. наук. Томск. Томский политехнический университет. 2009. 20 с.
2. Kawada A., Takeda S., Yamashita K., Abe H., Narayama T. // Chem. Pharm. Bull. 2002. Vol. 50. N 8. P. 1060 – 1965.
3. Waller F.J., Barrett A.G.M., Braddock D.C., Ramprasad D. // Chem. Commun. 1997. P. 613 – 614.
4. Adams J. P. Nitro and related groups. // J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1. 2002. P. 2586 – 2597.
5. Smith K., El-Hiti G.A. Use of zeolites for greener and more *para*-selective electrophilic aromatic substitution reactions. // Green Chem. 2011. Vol. 13. P. 1579 – 1608.
6. Столяров Б.В., Савинов И.М., Витенберг А.Г. Руководство к практическим работам по газовой хроматографии. Л.: Химия. 1978. 288 с.

ВЛИЯНИЕ ТАУТОМЕРНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ НА ФОТОГЕНЕРАЦИЮ КИСЛОТНОСТИ В РЯДУ 3-ПИРАЗОЛИНИЛКУМАРИНОВ

Д.А. Чепцов, М.В. Буланова, Г.В. Вершинина, И.В. Иванов, В.Ф. Травень

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева

Российская Федерация, 125047, г. Москва, Миусская пл., 9.

e-mail: dchepcov@yandex.ru

Изучены таутомерные превращения 3-пиразолинилкумаринов в растворе диметилформамида (ДМФА) с помощью электронных спектров поглощения (ЭСП) соединений в присутствии гексахлорэтана и их изменение при облучении в области 380-465 нм.

Tautomeric transformations of 3-pyrazolinylcoumarins in a solution of dimethylformamide (DMF) using electronic absorption spectra (EAS) of compounds in the presence of hexachloroethane and their variation upon irradiation in the 380-465 nm region are studied.

В настоящее время для создания регистрирующих сред многослойных оптических дисков архивного типа является актуальным поиск новых фотогенераторов кислот, способных активировать флуоресценцию прекурсоров длинноволновым, а, следовательно, и менее деструктивным излучением. В качестве фотогенераторов кислот применяют светочувствительные и термически стабильные соединения, подвергающиеся фотохимическому превращению с образованием кислоты после возбуждения светом подходящей длины волны. Именно поэтому в системах архивной записи информации применяют следующие фотогенераторы кислот: триарилсульфониевые и триарилйодоновые соли некоторых органических и неорганических кислот, производные сульфокислот, а также нитробензальдегиды и нитронафтаальдегиды [1].

Ранее нами было установлено, что роль фотогенераторов кислот могут выполнять арил(гетарил)пиразолины, например, 1,5-диарил-(4-гидроксикумарин-3-ил)пиразолины в присутствии субстратов, содержащих тригалогенметильные фрагменты [2]. В связи с этим, для изучения фотогенерации кислотности 1,5-диарил-(4-гидроксикумарин-3-ил)пиразолинов были записаны их ЭСП в различных органических растворителях в присутствии флуоресцентного прекурсора (лактона родамина Б) и гексахлорэтана. Наибольшие изменения в ЭСП наблюдались в ДМФА. Так, нами было установлено, что в ДМФА максимум поглощения раствора 1-фенил-5-(4-метоксифенил)-(4-гидроксикумарин-3-ил)пиразолина находится при 380 нм и при облучении сразу сдвигается в более длинноволновую область до 420 нм (рис. 1).

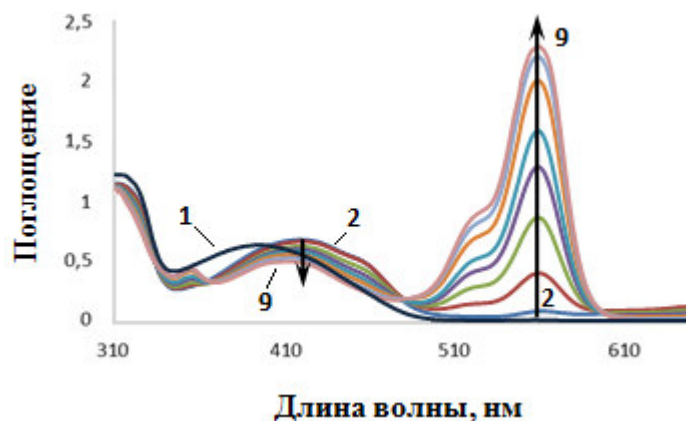


Рис. 1. Изменение спектров поглощения 1-фенил-5-(4-метоксифенил)-(4-гидроксикумарин-3-ил)пиразолина до (1) и после (2-9) облучения раствора в ДМФА с лактоном родамина Б и гексахлорэтаном

Мы показали, что эти спектральные изменения на начальном этапе фотопревращения обусловлены таутомерными превращениями 1-фенил-5-(4-метоксифенил)-(4-гидроксикумарин-3-

ил)пиразолина. При этом кето-форма фотодегидрированию не подвергается; при облучении наблюдается таутомерный переход пиразолина из кето-формы **1** в гидрокси-форму **2**, которая и подвергается фотодегидрированию при дальнейшем облучении (рис. 2) [3]:

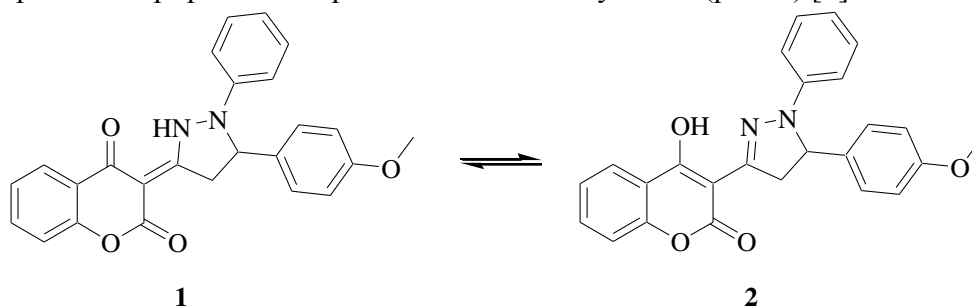


Рис. 2. Кето-енольная таутомеризация 1-фенил-5-(4-метоксифенил)-(4-гидроксикумарин-3-ил)пиразолина

Как и следовало ожидать, независимо от природы растворителя, 3-пиразолинилкумарины, не содержащие гидроксигруппу в положении 4 фрагмента кумарина, не склонны к подобным таутомерным превращениям. Отсутствие таутомерных превращений было подтверждено данными ЭСП раствора 1-фенил-5-(4-метоксифенил)-(кумарин-3-ил)пиразолина в ДМФА при облучении в присутствии гексахлорэтана и лактона родамина Б. Длинноволновый максимум поглощения этого пиразолина в ДМФА находится в области 442 нм, и при облучении его положение не изменяется. При этом максимум поглощения при 560 нм, относящийся к роданину Б, возрастает, что свидетельствует о раскрытии его лактонного цикла под действием кислоты, образующейся при облучении пиразолина с гексахлорэтаном в растворе ДМФА (рис. 3).

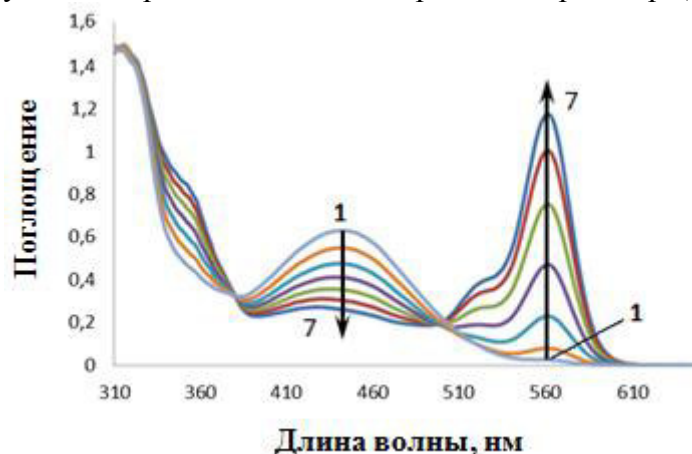


Рис. 3. Изменение спектров поглощения 1-фенил-5-(4-метоксифенил)-(кумарин-3-ил)пиразолина до (1) и после (2-7) облучения раствора в ДМФА с лактоном родамина Б и гексахлорэтаном

Таким образом, 3-пиразолинилкумарины, не способные к таутомерным превращениям, являются эффективными фотогенераторами кислотности, независимо от применяемого растворителя.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ, проект № 14-03-00564.

Литература

1. Новые реакции, функциональные соединения и материалы в ряду кумарина и его аналогов / В.Ф. Травень, А.В. Манаев, А.Ю. Бочков, Т.А. Чибисова, И.В. Иванов // Известия АН. Серия химическая. – 2012. – №7. – С. 1327-1347.
2. Aryl(hetaryl)pyrazolines as new photoacid generators for optical information recording / V.F. Traven, I.V. Ivanov, S.M. Dolotov, O.I. Kobeleva, T.M. Valova, V.A. Varachevsky // Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. – 2014. – Vol. 295. – P. 34-39. – doi: 10.1016/j.jphotochem.2014.08.016.
3. Активация флуоресценции лактонных форм роданиновых красителей фотодегидрированием арил(гетарил)пиразолинов / В.Ф. Травень, С.М. Долотов, И.В. Иванов // Известия АН. Серия химическая. – 2016. – №3. – С. 735-740.

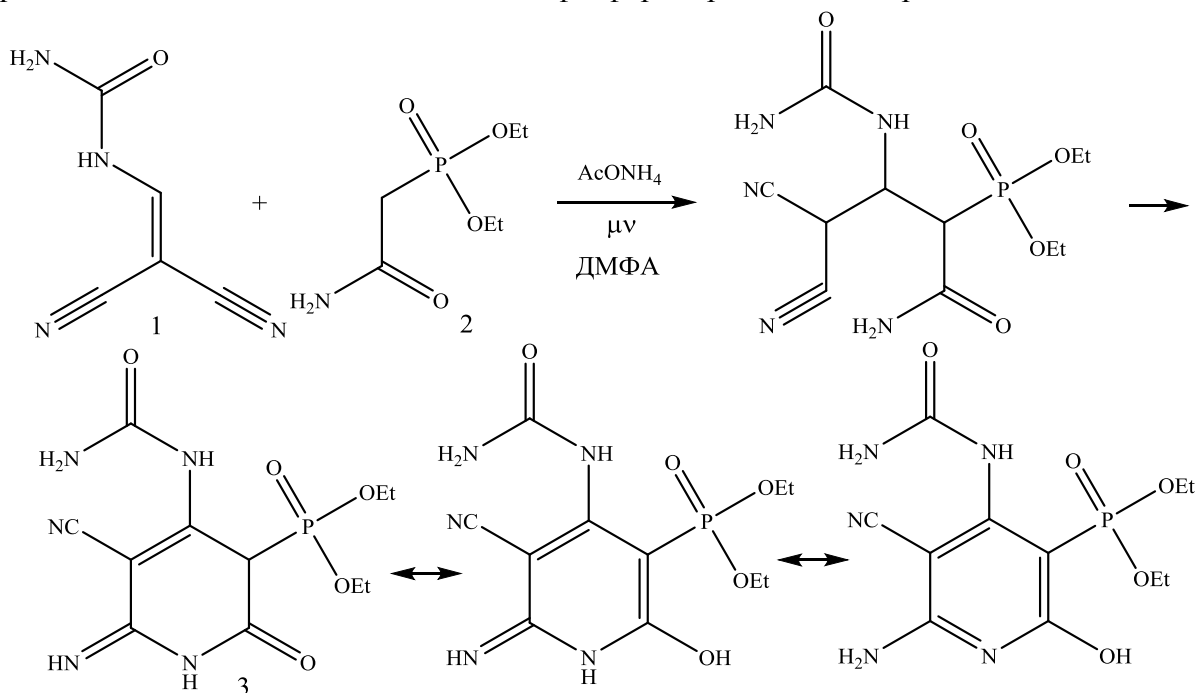
ДИЦИАНОВИНИЛМОЧЕВИНА В СИНТЕЗЕ ФОСФОРИЛИРОВАННЫХ ПИРИДОНОВ

О.В. Чернова, А.Н. Васильев, А.Н. Лыщиков, О.Е. Насакин
 Чувашский государственный университет им. И.Н. Ульянова
 Российская Федерация, Чебоксары, 428015, Московский пр. 15.
 e-mail: polycyan@mail.ru

Дициановинилмочевина вступает во взаимодействие с диэтилфосфонацетамидом с образованием фосфорилированного пиридона с орто-енаминонитрильным фрагментом в условиях микроволновой активации.

Dicyanovinylurea is reacted with diethylphosphonacetamide to form phosphorylated pyridone with an ortho-enaminenitrile fragment under microwave activation conditions.

Поиск новых методов синтеза гетероциклических соединений с фармакофорными группами является приоритетным направлением в органической химии для получения современных лекарственных препаратов. Особое место в этом занимают производные пиридина, полученные малостадийными методами и проявляющие высокую биологическую активность. Несомненным условием для этого является биодоступность соединений, которая может быть увеличена путем введения в структуру функциональных групп, увеличивающие способность проникать через мембраны клеток. Этим свойством обладают фосфорилированные гетероциклы.



В продолжение этой темы нами была проведена реакция между дициановинилмочевинной 1 и диэтилфосфонацетамидом 2 в присутствии ацетата аммония, приводящая к образованию диэтил (6-имино-5-циано-2-оксо-4-уреидо-пиридин-3-ил)фосфоната 3. Следует отметить, что обычная термическая активация приводит к осмолению реакционной массы. Альтернативное использование микроволнового облучения способствует образованию пиридона 3 с высоким выходом. Наличие в структуре полученного соединения реакционноспособных групп, а также их различных комбинаций, таких как, орто-енаминонитрильный, имидольный, амидинный, уреидонитрильный дает возможность получения впоследствии аннелированных фосфорилированных гетероциклов, проявляющих высокую биологическую активность. Структура полученного гетероцикла предложена исходя из ИК-спектров и данных хромато-масс-спектрометрии.

СИНТЕЗ И СТРУКТУРА НОВЫХ 2,6-ДИЗАМЕЩЕННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ 1,5-ДИАЗАЦИКЛООКТАНА

Д.Р. Чулакова¹, И.С. Смирнов¹, А.Р. Прадипта², Л.З. Латыпова¹, К.С. Усачёв³, И.А. Михайлова¹,
О.А. Лодочникова¹, К. Танака^{1,2}, А.Р. Курбангалиева¹

¹ Лаборатория биофункциональной химии, Химический институт им. А. М. Бутлерова,
Казанский федеральный университет

Российская Федерация, 420008, г. Казань, ул. Кремлевская, 18.

² Лаборатория биофункциональной и синтетической химии, Национальный институт естественных наук
RIKEN, Япония, 351-0198, Сайтама, г. Вако, Хиросава, 2-1.

³ Лаборатория ЯМР спектроскопии, Институт физики, Казанский федеральный университет,
Российская Федерация, 420008, г. Казань, ул. Кремлевская, 18.

e-mail: diliara.22@yandex.ru

Выявлены новые аспекты реакционной способности *N*-алкил ненасыщенных иминов – продуктов взаимодействия акролеина и хиральных аминоспиртов, образующих 1,5-дизазациклооктаны в реакции [4+4]-циклоприсоединения. Продукты реакции были успешно превращены в 2,6-дизамещенные производные 1,5-дизазациклооктана, которые трудно получить другими методами.

We described the novel reactivity of *N*-alkyl unsaturated imines derived from acrolein and chiral aminoalcohols to produce 1,5-diazacyclooctanes through a formal [4+4] cycloaddition reaction. The reaction products were successfully transformed via simple functional group manipulations to the 2,6-disubstituted derivatives of 1,5-diazacyclooctane, which could not be simply accessed by other methods.

Наши исследования посвящены синтезу новых производных восьмичленных азотсодержащих гетероциклов ряда 1,5-дизазациклооктана из α,β -ненасыщенных иминов. α,β -Ненасыщенные имины, которые легко образуются при взаимодействии аминов с α,β -ненасыщенными карбонильными соединениями, являются не только удобными интермедиатами для различных превращений в органической химии, но и эффективными синтонами в таких современных областях, как химия материалов, биоконъюгация и биоинженерная химия. Изучение новых аспектов их реакционной способности представляет большой интерес в области разработки новых синтетических превращений и новых биосинтетических методов получения азотсодержащих природных соединений.

Ранее было показано, что ненасыщенные имины, являющиеся продуктами взаимодействия акролеина с производными 1,2-этаноламина, участвуют в реакции [4+4]-димеризации по типу «голова к хвосту» и дают *N*-гетероциклы ряда 1,5-дизазациклооктана [1]. В данной работе разработан препаративный метод синтеза новых 2,6-дизамещенных производных 1,5-дизазациклооктана, основанный на: i) реакции оптически активных 1-амино-2-инданола и 2-фенилглицинола с акролеином, ii) последующем алкилировании полученных гетероциклических продуктов. Структура всех новых соединений охарактеризована с помощью одномерных ¹H и ¹³C экспериментов ЯМР и двумерных корреляционных экспериментов HSQC, COSY, HMBC. Молекулярная и кристаллическая структура трех новых *N*-гетероциклов охарактеризована методом рентгеноструктурного анализа.

Данная работа выполнена за счет средств субсидии, выделенной в рамках государственной поддержки Казанского (Приволжского) федерального университета в целях повышения его конкурентоспособности среди ведущих мировых научно-образовательных центров.

Литература

1. Facile preparation of 1,5-diazacyclooctanes from unsaturated imines: effects of the hydroxyl groups on [4+4] dimerization / K. Tanaka, R. Matsumoto, A. R. Pradipta, Y. Kitagawa, M. Okumura // Synlett. – 2014. – V. 25. – P. 1026–1030.

УДК 547.1'128, 547.442.3

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ НОВЫХ ВЫСОКОФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫХ СОЕДИНЕНИЙ ДЕНДРИМЕРНОЙ ПРИРОДЫ НА ОСНОВЕ ОКТАВИНИЛСИЛСЕСКВИОКСАНА

Е.А. Шаршина, Е.И. Карпова, М.В. Тутов

Дальневосточный федеральный университет

Российская Федерация, 690091, г. Владивосток, ул. Суханова, 8.

e-mail: sharshina2@gmail.com

Предложен простой одностадийный метод синтеза сложного класса высокофункционализированных соединений дендримерной природы, которые послужат прекурсорами при создании новых материалов для сорбции катионов щелочных и щелочноземельных металлов.

In this paper we proposed a simple one-step method for the synthesis of a complex class of highly functional compounds with dendrimeric nature that will serve as precursors for the creation of new materials for cations of alkali and alkali-earth metals.

Связывание катионов металлов, в том числе их радионуклидов, является важной задачей для экологии и современной промышленности. Подходящие для этой цели материалы находят применение в органическом синтезе, аналитической химии и радиохимии. В настоящей работе нами предложен способ получения методами клик-химии новых функциональных кремнийорганических соединений дендримерной природы, которые в дальнейшем будут использованы при создании перспективных материалов для сорбции катионов щелочных и щелочноземельных металлов.

Метод синтеза заключается в одновременном взаимодействии октавинилсилсесквиоксана, дитиолов и винилтриэтоксисилана в тетрагидрофуране под действием ультрафиолетового излучения (рис. 1). Октавинилсилсесквиоксан является удобным исходными кремнийорганическим мономером для получения наноструктурированных материалов дендримерной природы с заданной пространственной структурой, за счет наличия восьми функциональных винильных групп. В качестве дитиола для данного класса соединений был выбран 2,2'-(этилендиокси)диэтантиол. Винилтриэтоксисилан позволяет ввести в соединение триэтоксисилильные функциональные группы, которые позволят в дальнейшем методом гидролитической поликонденсации получать пространственно сшитые ксеро- и аэрогели.

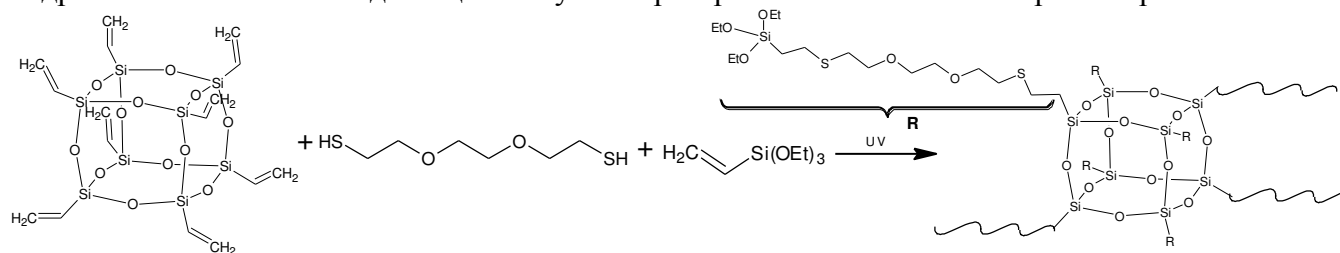


Рис. 1. Схема взаимодействия октавинилсилсесквиоксана, дитиола и винилтриэтоксисилана

Полученные соединения, выделенные методом гельпроникающей хроматографии, представляющие собой бесцветные вязкие жидкости, были исследованы методами ИК-, ЯМР ^1H , ^{13}C , ^{29}Si -спектроскопии. Согласно данным ЯМР ^1H , наблюдается полное взаимодействие винильных групп октавинилсилсесквиоксана и тиольных групп, а также, исходя из соотношения интенсивностей сигналов, можно сделать вывод о функционализации молекулы октавинилсилсесквиоксана пятью триэтоксисилильными группами.

Таким образом, нами предложен простой одностадийный метод синтеза сложного класса высокофункционализированных соединений дендримерной природы, которые послужат прекурсорами при создании новых материалов для сорбции катионов щелочных и щелочноземельных металлов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Гранта Минобрнауки РФ, проект № 4.8063.2017

1-БЕНЗОИЛ-5,5-ДИМЕТИЛ-2,3,5,6-ТЕТРАГИДРОПИРРОЛО[2,1-*a*]ИЗОХИНОЛИН-2,3-ДИОН В РЕАКЦИИ С N-НУКЛЕОФИЛАМИ

А.С. Юсов, А.Г. Михайловский

Пермская государственная фармацевтическая академия

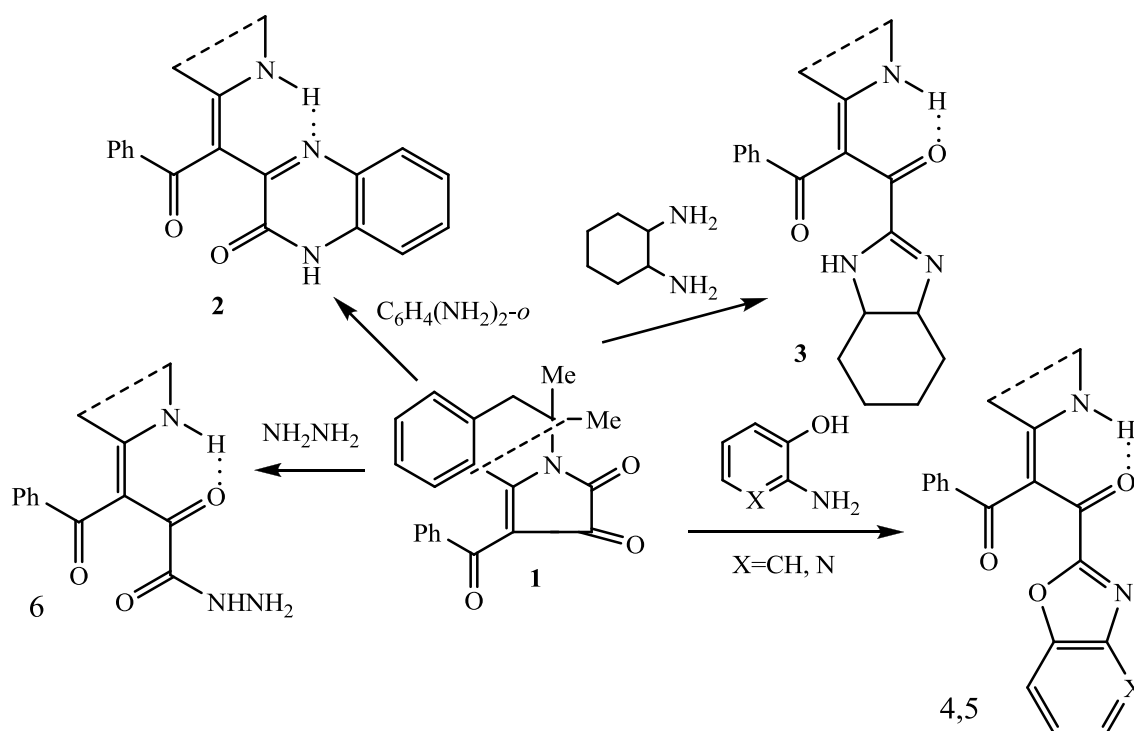
Российская Федерация, 614990, Пермь, ул. Полевая, 2.

e-mail: neorghim@pfa.ru

1-Бензоил-5,5-диметил-2,3,5,6-тетрагидропирроло[2,1-*a*]изохинолин-2,3-дион легко раскрывает пиррольный цикл под действием нуклеофилов, таких как *o*-фенилендиамин, *o*-аминофенол, 1,2-циклогександиамин, 3-гидрокси-2-аминопиридин. В результате имеет место гетероциклизация с образованием производных хиноксалина, имидазола, бензоксазола и оксазола[4,5-*b*]пиридина.

1-Benzoyl-5,5-dimethyl-2,3,5,6-tetrahydropyrrolo[2,1-*a*]isoquinoline-2,3-dione opens the pyrrole's ring under the influence of nucleophiles such as *o*-phenylenediamine, *o*-aminophenol, 1,2-cyclohexanediamine, 3-hydroxy-2-aminopyridine. As a result it takes place heterocyclisation forming the derivatives of quinoxaline, imidazole, benzoxazole and oxazolo[4,5-*b*]pyridine.

Производные 2,3-диоксопирроло[2,1-*a*]изохинолинов известны в качестве активных реагентов в синтезе биологически активных веществ [1,2]. Реакционная способность этих соединений во многом определяется дикарбонильным фрагментом пиррола и заместителями в положении 4 пиррольного цикла. Целью данной работы является изучение свойств 2,3-диоксопирроло[2,1-*a*]изохинолинов, содержащих в положении 1 бензоильную группу.



Исходный кетон **1** получен реакцией ацилирования 1,3,3-триметил-3,4-дигидроизохинолина бензоилхлоридом с последующим ацилированием оксалилхлоридом [1]. Обе реакции осуществляются в присутствии триэтиламина.

Исследования показали, что в реакциях соединения **1** с бинуклеофилами может иметь место гетероциклизация. Так, при кипячении с *o*-фенилендиамином в изопропанол с добавкой в качестве катализатора TsOH образуется производное хиноксалина **2**, что согласуется с ранее полученными данными [3]. При использовании в качестве бинуклеофила 1,2-циклогександиамина (смесь *cis*- и *trans*-изомеров) образуется производное имидазола **3**. Раскрытие цикла действием *o*-аминофенола имеет место при кратковременном кипячении в

изопропанол, при этом образуется производное бензизоксазола **4** [4]. В то же время, продукт реакции с 2-амино-3-гидроксипиридином был выделен лишь при кипячении в ледяной уксусной кислоте (соединение **5**). Практически мгновенно протекает взаимодействие с гидразингидратом, что контролируется по обесцвечиванию раствора соединения **1**, имеющего ярко-красную окраску. Структура гидразида **6** подтверждается образованием гидразона с *n*-нитробензальдегидом [5,6].

Спектры ЯМР ^1H соединений **2** – **6** зарегистрированы в DMSO-d_6 . Спектр хиноксалона **2** содержит синглеты двух групп NH: 11.53 и 11.79 м.д. Их положение в слабом поле свидетельствует о том, что одна из групп хелатирована, а вторая – достаточно кислотная, что соответствует приведённой структуре. Представленная структурная формула ранее была доказана с помощью РСА для аналогичных соединений, имеющих в положении 1 амидную группу [3]. Строение соединения **3** следует из наличия в спектре двух синглетов групп NH: 8.39 (NH имидазолина) и 11.72 (NH-цикла). Спектры производных оксазола **4,5** также содержат синглеты групп NH в слабом поле (соответственно 11.58 и 11.71 м.д.). Спектр гидразида **6** содержит два синглета групп в слабом поле: 9.46 (CONH) м.д. и 11.42 м.д. (NH-цикла).

В ИК спектрах соединений **2** – **6** наблюдаются уширенные полосы поглощения хелатированных групп CO ($1620 - 1640 \text{ см}^{-1}$) и NH ($3120 - 3150 \text{ см}^{-1}$). Кроме того, в спектрах содержатся полосы свободных кетонного карбонила ($1720 - 1740 \text{ см}^{-1}$) и группы NH-цикла ($3310 - 3340 \text{ см}^{-1}$).

Для подтверждения строения соединений **2** – **5** были также сняты масс-спектры. Спектр каждого из этих веществ содержит пик молекулярного иона (100 %). Спектры соединений **3** – **5** содержат фрагментарный ион 276 интенсивностью также примерно 100%, который можно отнести к 2-(3,3-диметил-3,4-дигидроизохинолин-1(2*H*)-илиден)-1-фенилэтанону $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{NO}$.

Таким образом, 1-бензоил-5,5-диметил-2,3,5,6-тетрагидропирроло[2,1-*a*]изохинолин-2,3-дион в реакции с N-нуклеофилами проявляет себя в качестве ацилирующего агента, реагирующего с раскрытием цикла с образованием новых циклических или линейных структур, представляющих собой новые потенциальные синтоны или лекарственные вещества. Бензоильная группа в данных условиях не затрагивается, что связано с её относительной инертностью в реакциях нуклеофильного присоединения.

Литература

1. Польшгалова Н.Н., Михайловский А.Г., Вихарева Е.В., Вахрин М.И. Енамины ряда 1,2,3,4-тетрагидроизохинолина в синтезе пирроло[2,1-*a*]изохинолинов по Чичибабину и с оксалилхлоридом // Химия гетероциклических соединений. – 2007. – №7. – с. 1068 – 1074.
2. Сурикова О.В., Михайловский А.Г., Александрова Г.А., Кирьянова И.Н., Вахрин М.И. Синтез и противогрибковая активность амидов и гидразидов 2-(3,3-диметил-1,2,3,4-тетрагидроизохинолин-1-иден)-2-оксопропановой кислоты // Химико-фармацевтический журнал. – 2010. – Т.44. – №.2. – С.10 – 12.
3. Сурикова О.В., Алиев З.Г., Польшгалова Н.Н., Михайловский А.Г., Вахрин М.И. Синтез изохинолиновых производных 2-хиноксалона реакцией 2,3-диоксопирроло[2,1-*a*]изохинолинов с *o*-фенилендиамином // Журнал органической химии. – 2008. – Т.44. - №.6. – С.909 – 913.
4. Сурикова О.В., Михайловский А.Г., Польшгалова Н.Н., Нейфельд П.Г., Вахрин М.И. Синтез производных 3,3-диметил-1-[метилен-(2-бензоксазолокарбонил)]-1,2,3,4-тетрагидроизо-хинолина // Журнал органической химии. – 2007. – Т.43. - №.9. – С.1416 – 1417.
5. Михайловский А.Г., Декаприлевич М.О. Синтез и свойства енаминокетогидразидов ряда 1,2,3,4-тетрагидроизохинолина // Химия гетероциклических соединений. – 1998. - №8. – с. 1111 – 1117.
6. Михайловский А.Г., Юсов А.С., Гашкова О.В. Синтез и свойства 1-ароил-5,5-диалкил-2,3,5,6-тетрагидропирроло[2,1-*a*]изохинолин-2,3-дионов // Журнал органической химии. – 2016. – Т.52. - №.2. – С.240 – 244.

FAST HIGHLY EFFICIENT ‘ON-SOLVENT’ NON CATALYTIC CASCADE TRANSFORMATION OF BENZALDEHYDES AND 4-HYDROXYCOUMARIN INTO BIS(4-HYDROXYCOUMARINYL)ARYLMETHANES

Y.E. Anisina, O.O. Sokolova, A.N. Vereshchagin

Zelinsky Institute of Organic Chemistry

Russia, 119991, Moscow, Leninsky Prospect, 47.

e-mail: julia4912@mail.ru

Некаталитическая каскадная реакция бензальдегидов и двух эквивалентов 4-гидроксикумарина, инициированная кипячением в пропанолу приводит к быстрому (15 мин) и эффективному образованию замещенных тетрагидро-1H-ксантен-1-онов с 93-98% выходами. Разработанный быстрый каскадный подход к замещенным бис(4-гидроксикумаринил) арилметанам, которые известны как лекарственные вещества с анти-ВИЧ, антибиотической, противовоспалительной и противоопухолевой активностью, является выгодным с точки зрения ориентированных на разнообразие крупномасштабных процессов и представляет собой быструю, эффективную и экологически безопасную синтетическую концепцию для стратегии каскадных реакций.

Non-catalytic cascade reaction of benzaldehydes and two equivalents of 4-hydroxycoumarin initiated by reflux in propanol results in the fast (15 min) and efficient formation of substituted tetrahydro-1H-xanthen-1-ones in 93–98% yields. The developed fast cascade approach to the substituted bis(4-hydroxycoumarinyl)arylmethanes, which are known as medicinally relevant substances with anti-HIV, antibiotic, anti-inflammatory and anti-cancer activity, is beneficial from the viewpoint of diversity-oriented large-scale processes and represents fast, efficient and environmentally benign synthetic concept for cascade reactions strategy.

Coumarins or benzopyran-2-ones are one of the most known oxygen heterocyclic compounds, which are efficiently studied from their discovery up to our days [1].

Dicoumarol (Fig. 1) is a competitive NADH quinone oxidoreductase (NQO1) inhibitor, and used as an anticoagulant by interfering with the metabolism of vitamin K. Dicoumarol is known as microtubule stabilizing natural product that is synergistic with Taxol [2]. It also potentiates cisplatin-induced apoptosis urogenital cancer cell lines [3].

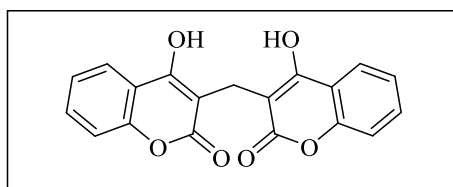
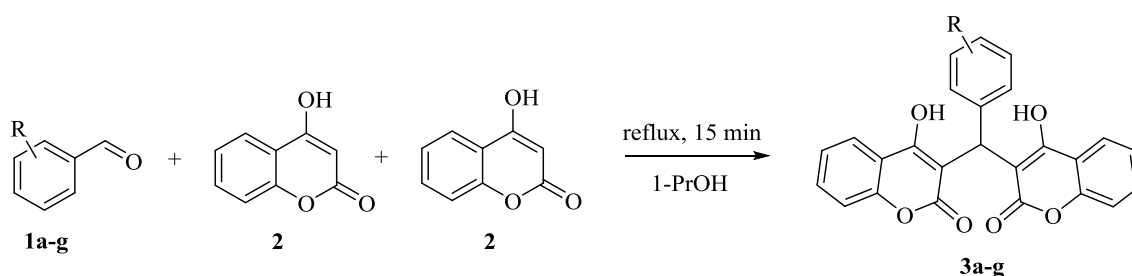


Figure 1

Biscoumarols are generally synthesized by cascade reaction of two equivalents of 4-hydroxycoumarin and different aldehydes. In the recent years, several methods have been reported to accomplish this reaction. In most of them, different catalysts are used, such as molecular iodine [4], DBU [5], piperidine [6], $MnCl_2$ [7] and others. Although all this procedures for the synthesis of corresponding dicoumarols have their merits, but all of them suffer from some drawbacks, such as insufficient yields, prolonged reaction times, the use of costly reagents or catalysts. The recovery of the catalyst and the procedure of isolation pure dicoumarols may also be complicated in many cases.

In the last years, the concept of ‘on-water’ and ‘on-solvent’ reactions with using minimum quantities of the solvents to carry out reactions in suspensions or emulsions has been developed [8].

In the present study we found very simple and fast (15 min.) non-catalytic, on-solvent (1 ml 1-PrOH for 5 mmol **1**), efficient and selective transformation of benzaldehydes **1a-g** and 4-hydroxycoumarin **2** into substituted 3,3'-(arylmethylene)bis(4-hydroxy-2H-chromen-2-ones) **3a-g** in excellent 93-98% yields (Scheme 1, Table 1).



Scheme 1

Table 1

Entry	R	Yield (%)
1	H	95
2	4-Me	98
3	2-OMe	96
4	4- <i>t</i> Bu	93
5	4-Cl	97
6	4-F	95
7	3-Br	96

This non-catalytic cascade procedure utilizes simple equipment; it is easily carried out and is valuable from the viewpoint of environmentally benign diversity-oriented large-scale processes.

This work was supported by the Council at President of the Russian Federation (grant MD-380.2017.3).

References

1. Comprehensive Heterocyclic Chemistry-II / A. R. Katritzky, C. W. Rees, E. F. V. Scriven // Pergamon: New York (c). – 1996. - Vol. 5. P. 417-434. - ISBN: 978-0-08-096518-5.
2. Dicoumarol / H. Madari, D. Panda, L. Wilson, R. S. Jacobs // Cancer research (c). – 2003. – Vol. 63, iss. 6. – P. 1214-1220.
3. Dicoumarol potentiates cisplatin-induced apoptosis mediated by c-Jun N-terminal kinase in p53 wild-type urogenital cancer cell lines / J. Watanabe, H. Nishiyama, Y. Matsui, M. Ito, H. Kawanishi, T. Kamoto, O. Ogawa // Oncogene (c). – 2006. – Vol. 25, iss. 17. – P. 2500-2508. – doi:10.1038/sj.onc.1209162.
4. Molecular iodine: A versatile catalyst for the synthesis of bis (4-hydroxycoumarin) methanes in water / M. Kidwai, V. Bansal, P. Mothsra, S. Saxena, R. K. Somvanshi, S. Dey, T. P. Singh // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical (c). – 2007. – Vol. 268, iss. 1. – P. 76-81. – doi: 10.1016/j.molcata.2006.11.054
5. Synthesis of methylenebis (4-hydroxy-2-pyrone) or methylenebis (4-hydroxycoumarin) derivatives by organic solid state reaction / H. Hagiwara, N. Fujimoto, T. Suzuki, M. Ando // Heterocycles (c). – 2000. - Vol. 53, iss. 3. – P. 549-552. – doi: 10.3987/COM-99-8817.
6. Synthesis, antibacterial activities, and theoretical studies of dicoumarols / J. Li, Z. Hou, G. H. Chen, F. Li, Y. Zhou, X. Y. Xue, Z. P. Li, M. Jia, Z. D. Zhang, M. K. Li, X. X. Luo // Organic & biomolecular chemistry (c). – 2014. – Vol. 12, iss. 29. – P. 5528-5535. – doi: 10.1039/c4ob00772g.
7. Water mediated efficient one-pot synthesis of bis-(4-hydroxycoumarin) methanes / J. N. Sangshetti, N. D. Kokare, D. B. Shinde // Green Chemistry Letters and Reviews (c). – 2009. – Vol. 2, iss. 4. – P. 233-235. – doi: 10.1080/17518253.2016.1139191.
8. A new strategy of the chemical route to the cyclopropane structure: direct transformation of benzylidenemalononitriles and malononitrile into 1,1,2,2-tetracyanocyclopropanes / M. N. Elinson, S. K. Feducovich, N. O. Stepanov, A. N. Vereshchagin, G. I. Nikishin // Tetrahedron (c). – 2008. – Vol. 64, iss. 4. – P. 708-713. – doi: :10.1016/j.tet.2007.11.027.

УДК 547.4 + 547.442+ 547.233+ 546.492

INTERACTION OF 4-(PROP-2-YNYL)MORFOLINE WITH ACETYLACETONE IN THE PRESENCE OF MERCURY (II) ACETATE

H.S. Nersisyan¹, V.M. Kobalyan^{1,2}

¹Institute of Organic Chemistry, Scientific Technological Center of Organic and Pharmaceutical Chemistry, National Academy of Sciences of Armenia.

Armenia 0014 Yerevan, pr. Azatutyun, 26.

²Kh. Abovyan Armenian State Pedagogical University
Armenia, Yerevan, 0010 Yerevan, pr. Tigran Metsi 17.

e-mail: hripsimenersisyan@mail.ru

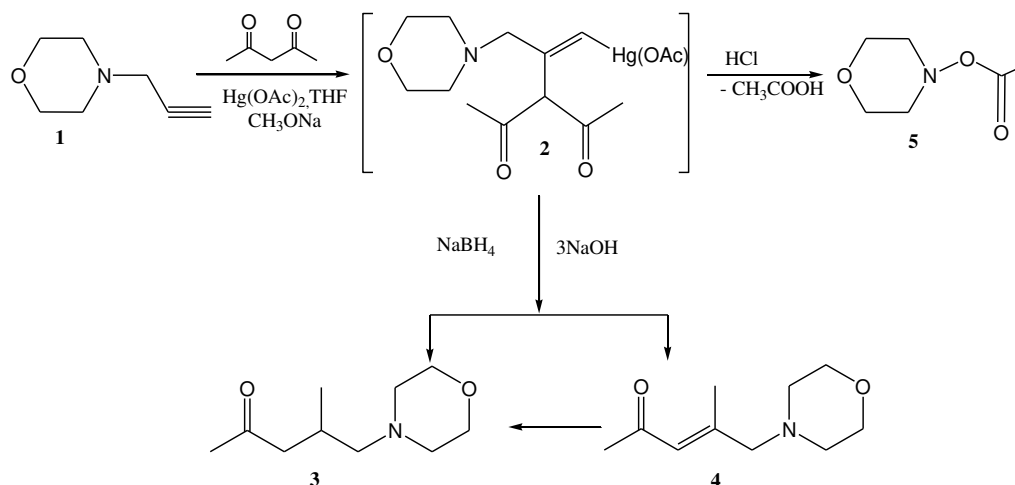
Исследована региохимия взаимодействия 4-(проп-2-инил) морфолина с ацетилацетоном в присутствии ацетата ртути(II). Выявлена возможность алкилирования по замещенному углеродному атому тройной связи азотсодержащих пропаргильных соединений натриевыми солями ацетилацетона с образованием кетонов.

Regiochemistry of the reaction of 4-(prop-2-ynyl)morpholine with acetylacetone in the presence of mercury(II) acetate has been studied. The possibility of alkylation at the substituted carbon atom of the triple bond of the nitrogen-containing propargyl compound by sodium salts of acetylacetone with the formation of ketons has been shown.

Aminomercuration of unsaturated species is among well studied reactions [1,2]. Addition reactions of mercury salts to alkenes and alkynes in the presence of various nucleophiles are of special interest. For example, the conjugate addition of CH-acids to alkylacetylenes and propargyl acetate using mercury(II) acetate, accompanied by intramolecular cyclization of the intermediately formed unsaturated dicarbonyl compounds into the furan derivatives has been earlier performed [3]. Substituted aminofurans have been formed via cyclization of dipropargyl esters promoted by mercury(II) acetate as well [4]. In the later studies, alkylation of acetylacetone as well as acetoacetic and malonic esters with propargyl esters in the presence of mercury(II) acetate in DMSO or dioxane has been demonstrated, resulting in regiospecific formation of the isomeric linear products via direct vinylation and further prototropic isomerization [5].

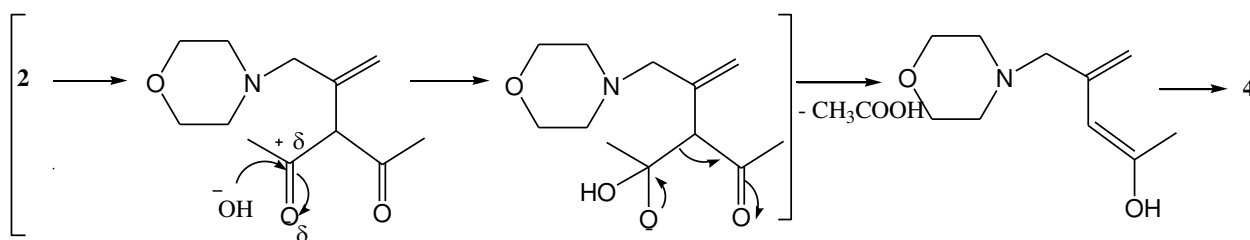
Extending our studies of new methods of propargyl compounds functionalization, we investigated the reaction of acetylacetone with nitrogen-containing terminal acetylenic substrate in the presence of mercury(II) acetate.

The reaction of 4-(prop-2-ynyl)morpholine **1** with acetylacetone in the presence of mercury(II) acetate in THF followed by demercuration of intermediate **2** with sodium borohydride afforded a mixture of 4-methyl-5-morpholinopentane-2-one **3** and 4-methyl-5-morpholinopent-3-en-2-one **4**. In contrast, reduction of intermediate **2** with 15% hydrochloric acid gave *N*-morpholyl acetate **5** (Scheme 1).

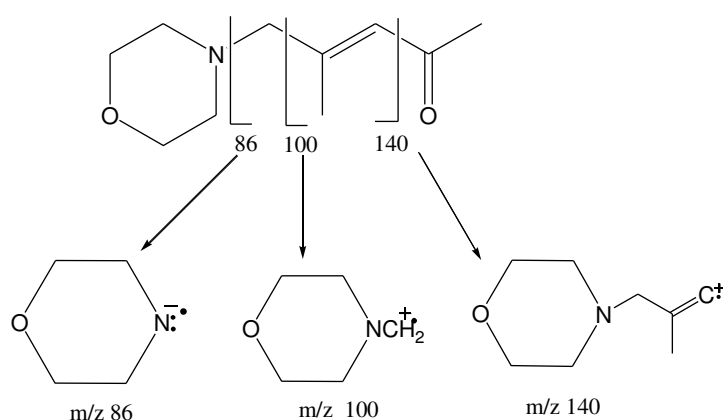
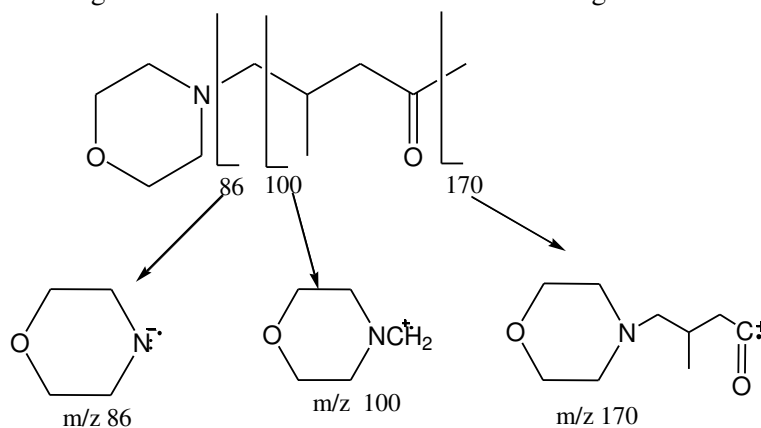


Scheme 1. Synthesis of 4-methyl-5-morpholinopentane-2-one **3**, 4-methyl-5-morpholinopent-3-en-2-one **4** and *N*-morpholyl acetate **5**

The formation of 4-methyl-5-morpholinopent-3-en-2-one **4** could be schematically represented by the following series of transformations (Scheme 2).

Scheme 2. Synthesis of 4-methyl-5-morpholinopent-3-en-2-one **4**

The ratio of compounds **4** and **3** in the mixture determined from the ^1H NMR spectroscopy data was of 80 : 20, 50 : 50, and 35 : 65 for the reactions carried out in hexane, dioxane, and THF, respectively. The formation of compounds **3** and **4** in the mixture was confirmed using chromatomass spectrometry method by the presence of molecular ions peaks with m/z 183 and 185. The fragmentation schemes and the most stable fragment ions of compounds **3** and **4** are shown in Schemes 3, 4. It should be noted that when using polar DMSO as the solvent, a mixture of products of resinification and the starting substrate **1** was formed.

Scheme 3. The fragmentation scheme and the most stable fragment ions of compound **3**Scheme 4. The fragmentation scheme and the most stable fragment ions of compound **4**

In summary, the alkylation of nitrogen-containing propargyl compound with acetylacetone in the presence of mercury(II) acetate was studied.

References

1. Müller, T., Hultsch, K., Yus, M., Foubelo, F., and Tada, M., *Chem. Rev.*, 2008, vol. 108, p. 3795. DOI: 10.1021/cr0306788.
2. Alonso, F., Beletskaya, I., and Yus, M., *Chem. Rev.*, 2004, vol. 104, no. 6, p. 3079. DOI: 10.1021/cr0201068.
3. Badanyan, Sh.O., Chobanyan, Zh.A., Tirakyan, M.R., and Danielyan, A.O., *Russ. J. Org. Chem.*, 1997, vol. 33, no. 1, p. 17.
4. Barluenga, J., Aznar, F., and Bayod, M., *Tetrahedron Lett.*, 1988, vol. 29, no. 39, p. 5029. DOI: 10.1016/S0040-4039(00)80671-1.
5. Hobosyan, N.G., Petrosyan, A.L., Balyan, K.V., Genzhoyan, L.M., Mickaelyan, G.V., Sargsyan, H.B., and Chobanyan, Zh.A., *Khim. Zh. Arm.*, 2011, vol. 64, no. 4, p. 556.

УДК 544.165

СОЗДАНИЕ НЕНУКЛЕОЗИДНЫХ ИНГИБИТОРОВ ОБРАТНОЙ ТРАНСКРИПТАЗЫ ВИЧ НА ОСНОВЕ БЕНЗОФЕНОНОВ И СПОСОБА ИХ ЭФФЕКТИВНОЙ ДОСТАВКИ.В.Т. Валуев-Эллистон¹, М.С. Новиков², А.А. Богданов³, С.Н. Кочетков¹¹Институт молекулярной биологии им. В.А. Энгельгардта Российской академии наук (ИМБ РАН);
Российская Федерация, 111991, г. Москва, ул. Вавилова, д.32e-mail: gansfaust@mail.ru²Волгоградский государственный медицинский университет (ВолгГМУ);
Российская Федерация, 400131, г. Волгоград, площадь Павших Борцов, д. 1³Laboratory of Molecular Imaging Probes, Department of Radiology, University of Massachusetts Medical
School, Worcester, 55 Lake Ave North Worcester, MA 01655

Целью данной работы являлось создание ненуклеозидных ингибиторов обратной транскриптазы (ННИОТ) ВИЧ, обладающих высокой активностью в отношении обратной транскриптазы (ОТ) вируса дикого типа и сохраняющих высокую ингибирующую активность в отношении мутантных форм фермента, часто встречающихся у пациентов с резистентностью к ННИОТ первого поколения. В ходе работы было создано множество бензофеноновых производных пиримидина, обладающих высокой ингибирующей активностью в отношении ОТ ВИЧ. Так же разработан эффективный способ доставки ингибиторов в клетку с помощью наночастиц на основе привитого сополимера метоксиполиэтиленгликоля-полилизина.

The aim of the work was to create nonnucleoside reverse transcriptase inhibitors (NNRTI) of HIV with a high activity against both wild type viral reverse transcriptase and different mutant forms of enzyme that are frequently occurred in patients with a resistance to the first generation NNRTI. Lots of benzophenone derivatives of pyrimidine (BDP) were obtained during this work and most of them strongly inhibit HIV reverse transcriptase. As well an effective way of BDP delivery to cell was developed by use of nanoparticles based on graft copolymer of methoxypolyethylene glycol-polylysine hydrophobic core.

Число носителей ВИЧ в мире продолжает увеличиваться и в настоящее время составляет около 40 млн. человек [1]. До настоящего времени не создано терапии, способной полностью излечить пациентов от ВИЧ-инфекции, однако прогресс в здравоохранении позволил добиться того, что последняя в развитых странах перешла из разряда смертельного заболевания в разряд хронической инфекции, достаточно успешно сдерживаемой препаратами антиретровирусной терапии (ВААРТ). К 2016-году для борьбы с ВИЧ-инфекцией FDA одобрено 27 веществ, применяющихся как индивидуально, так и в составе комплексных препаратов («коктейлей»), способных подавлять различные стадии жизненного цикла ВИЧ. Широкий спектр препаратов позволяет индивидуально подбирать лечение для каждого пациента, что существенно повышает эффективность терапии. Все это позволило поставить задачу к 2030 году полностью остановить рост числа ВИЧ-инфицированных в США [2]. В Российской Федерации ситуация с ВИЧ-инфекцией по-прежнему остается тяжелой и, более того, продолжает усугубляться. Официально в РФ зарегистрировано чуть более 1 млн. ВИЧ-инфицированных (по ряду оценок эта величина является заниженной [3]). В 2015 году среди граждан РФ зарегистрировано более 93 тыс. новых случаев ВИЧ-инфекции, что превышает аналогичные показатели предыдущих лет и говорит об устойчивом росте числа ВИЧ-инфицированных. Одним из негативных факторов является слабая доступность для них ВААРТ (ее получают лишь 25-30% пациентов) [4]. Связано это, в том числе, и с высокой стоимостью терапии, при почти полном отсутствии отечественных анти-ВИЧ препаратов. В связи с высокой изменчивостью генома ВИЧ у пациентов со временем возникает резистентность к препаратам, что требует их периодической смены. Таким образом, в условиях ограниченного набора препаратов, практически полного отсутствия производства анти-ВИЧ дженериков и высокой стоимости иностранных лекарств разработка новых анти-ВИЧ препаратов в РФ чрезвычайно актуальна.

Одной из широко используемых парадигм при создании новых препаратов, действие которых направлено против известной мишени, является комбинаторный метод, когда при дизайне нового перспективного соединения используются структурные мотивы соединений, проявивших активность в отношении выбранной мишени. Подобный подход активно используется при создании ненуклеозидных ингибиторов ОТ ВИЧ. В настоящей работе создание новых

ингибиторов следовало именно этой парадигме – используя мотивы ранее изученных соединений GW678248 [5] и GCA-186 [6], проявивших высокую активность в отношении ОТ ВИЧ, был создан новый класс ингибиторов на основе производных пириимидина (схема 1, табл. 1).

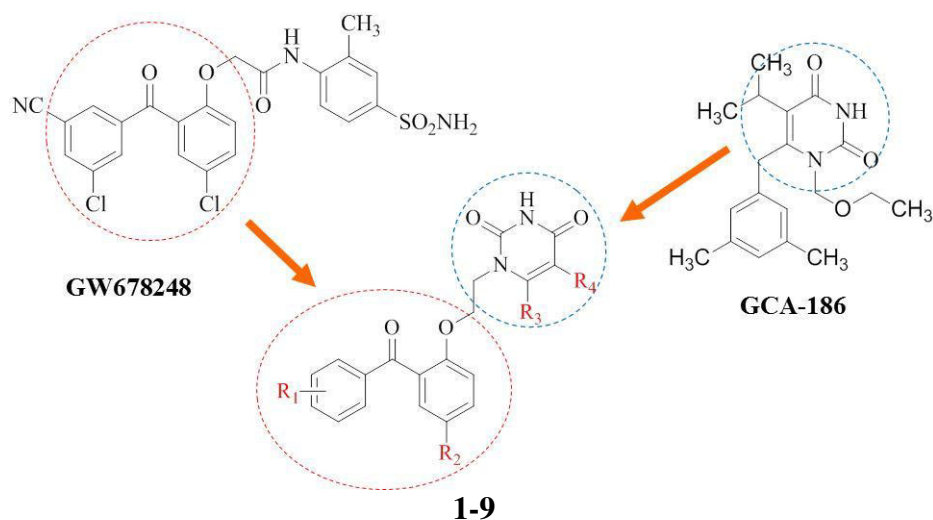


Схема 1. Концепция создания новых бензофеноновых ННИОТ.

Таблица 1

Ингибирующая активность бензофеноновых производных пириимидина 1-9. NVP –невирапин, EFV- эфавиренц. IC₅₀ – ингибирующая концентрация, необходимая для 50% ингибирования ОТ ВИЧ.

№	R1	R2	R3	R4	IC ₅₀ (мкМ)
1	H	H	H	H	1,3
2	3,5-(CH ₃) ₂	CH ₃	H	H	2,4
3	3,5-(CH ₃) ₂	Cl	H	H	2,4
4	3,5-(Cl) ₂	Cl	H	H	0,68
5	3,5-(Cl) ₂	Br	H	H	0,35
6	H	H	H	CH ₃	0,47
7	H	H	CH ₃	H	0,98
8	H	H	CH ₃	CH ₃	0,24
9	3,5-(CH ₃) ₂	Cl	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ -		0,7
NVP					7,2
EFV					0,01

Одной из наиболее значимых проблем соединений бензофенонового семейства является их чрезвычайно низкая растворимость в воде, что резко снижает вероятность их использования в качестве потенциальных анти-ВИЧ препаратов. В нашем случае для решения этой проблемы была выполнена попытка введения заместителей в пириимидиновый цикл, однако она успехом не увенчалась – введение гидрофильных заместителей в пириимидиновый фрагмент резко снижало ингибирующую активность соединений.

Другим способом улучшения растворимости гидрофобных соединений для их доставки в клетки является создание наночастиц с гидрофобным ядром, содержащим целевые молекулы. Для создания наночастиц был применен привитой полимер на основе метоксиполиэтиленгликоль полилизина и остатков стеариновой и олеиновой кислот [7]. Как видно из табл. 2, соединения **5** и **9** в целом сохранили высокую ингибирующую активность в составе наночастиц в отношении как ОТ ВИЧ дикого типа, так и резистентных мутантных форм фермента, что позволяет говорить о перспективности бензофеноновых производных пириимидина в качестве анти-ВИЧ препаратов.

Таблица 2

Ингибирующая активность бензофеноновых производных пиримидина 5,9 в отношении мутантных форм ОТ ВИЧ в свободном виде и в составе наночастиц. IC₅₀ – ингибирующая концентрация, необходимая для 50% ингибирования ОТ ВИЧ.

№	Мутантная форма ОТ ВИЧ	Р-р в 10% ДМСО IC ₅₀ (мкМ)	Комплекс с НС-PGC в водном р-ре IC ₅₀ (мкМ)
5	Дикий тип	0,35	1,2
	L100I	1,8	>100
	K103N	6	>100
	V106A	>100	>100
	Y181C	1,4	22
	G190A	1,6	2,6
	K103N+Y181C	10	>100
9	Дикий тип	0,7	0,5
	L100I	3	1,5
	K103N	70	95
	V106A	>100	>100
	Y181C	6	1,9
	G190A	45	0,9
	K103N+Y181C	50	9

Благодарности. Исследования были выполнены при поддержке гранта РФФ №13-04-00742.

Литература

1. UNAIDS, Fact sheet: 2014 statistics. 2015.
2. Sued, O. Clinical challenges in HIV/AIDS: Hints for advancing prevention and patient management strategies. / M.I. Figueroa, P. Cahn // *Adv Drug Deliv Rev.* -2016. -V. -P.
3. Samet, J. Comorbidities and care cascade consequences of the alcohol, substance use, and HIV/AIDS triad in Russia. in Встреча по выработке приоритетов российско-американских исследований в области предотвращения и лечения ВИЧ-инфекции и сопутствующих заболеваний 2016. Санкт-Петербург, Российская Федерация.
4. Рассохин, В.В. Анализ коморбидности при ВИЧ инфекции in Встреча по выработке приоритетов российско-американских исследований в области предотвращения и лечения ВИЧ-инфекции и сопутствующих заболеваний 2016. Санкт-Петербург, Российская Федерация.
5. Ferris, R.G. Antiviral activity of GW678248, a novel benzophenone nonnucleoside reverse transcriptase inhibitor. / R.J. Hazen, G.B. Roberts, M.H. St Clair, J.H. Chan, K.R. Romines, G.A. Freeman, J.H. Tidwell, L.T. Schaller, J.R. Cowan, S.A. Short, K.L. Weaver, D.W. Selleseth, K.R. Moniri, L.R. Boone // *Antimicrob Agents Chemother.* -2005. -V. 49. -№ 10. -P. 4046-4051.
6. Tanaka, H. Structure-activity relationships of 1-[(2-hydroxyethoxy)methyl]-6-(phenylthio)thymine analogues: effect of substitutions at the C-6 phenyl ring and at the C-5 position on anti-HIV-1 activity. / H. Takashima, M. Ubasawa, K. Sekiya, I. Nitta, M. Baba, S. Shigeta, R.T. Walker, E. De Clercq, T. Miyasaka // *J Med Chem.* -1992. -V. 35. -№ 2. -P. 337-345.
7. Leporati A. Hydrophobic-core PEGylated graft copolymer-stabilized nanoparticles composed of insoluble non-nucleoside reverse transcriptase inhibitors exhibit strong anti-HIV activity. / M.S. Novikov, V.T. Valuev-Elliston, S.P. Korolev, A.L. Khandzhinskaya, S.N. Kochetkov, S. Gupta, J. Goding, E. Bolotin 5, M.B. Gottikh, A.A. Bogdanov Jr. // *Nanomedicine.* -2016 -V.12/ -№8. -P. 2405-2413.

СИНТЕЗ НОВЫХ КОМПЛЕКСОВ ОЛОВООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ – ПОТЕНЦИАЛЬНЫХ НОСИТЕЛЕЙ БИОЛОГИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ

И.С. Веселова, В.И. Ширяев

Акционерное общество Государственный Научный Центр Государственный Научно-Исследовательский Институт Химии и Технологии Элементоорганических соединений
Российская Федерация, 105118, Москва, Шоссе Энтузиастов, д. 38.
e-mail: shirvi@mail.ru

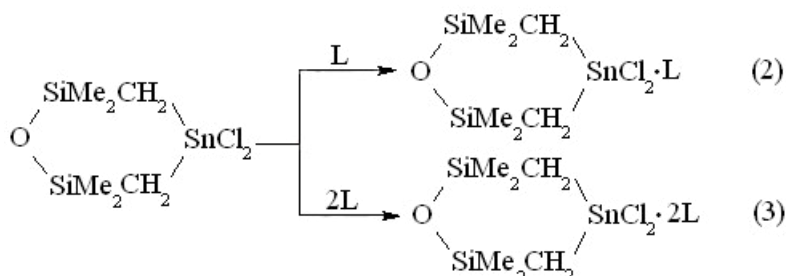
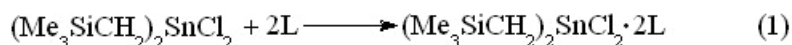
Синтезирован ряд новых оловоорганических комплексов на основе линейных и циклических силилметилдихлорстаннанов и моно – и бидентатных лигандов. Комплексы охарактеризованы элементным анализом, ^1H , ^{13}C and ^{119}Sn – ЯМР спектроскопией.

Some new organotin(IV) complexes on base of linear and cyclic silylmethylchlorostannanes and mono – and bidentate ligands were synthesized. The complexes are characterized by elemental analysis, ^1H , ^{13}C and ^{119}Sn – NMR spectra.

К началу нашей работы было исследовано более 2500 оловоорганических соединений и их комплексов на противораковую активность *in vivo* и *in vitro* на различных линиях раковых клеток человека и животных. В основном исследовались различные ди – и триорганололово(IV) галогениды и многочисленные их производные и комплексы [1], среди которых были обнаружены такие, активность которых не уступает, а в некоторых случаях даже превосходит активность таких известных, широко используемых в клинической практике лечения онкологических заболеваний лекарств, как цис-платин, доксорубин и некоторые другие [2].

Полученные результаты служат веским стимулом для продолжения поиска новых оловоорганических соединений и их комплексов, и изучения их противораковой активности *in vitro* на различных линиях раковых клеток и *in vivo* на животных. Эти исследования весьма актуальны, поскольку позволяют надеяться, что в будущем будут получены противораковые лекарства на основе оловоорганических соединений, лишенные недостатков, характерных для используемых в клинике лекарств на основе соединений платиновой группы. Поэтому синтез новых оловоорганических соединений и их комплексов с различными н-донорными лигандами и изучение их активности на различных линиях раковых клеток является важным этапом развития данного направления.

В этой связи нами был синтезирован ряд новых комплексов на основе линейных и циклических силилметилхлорстаннанов, прямой синтез которых был разработан нами ранее [3-5]:



где L – имидазол, 1-метилимидазол, 2-метилимидазол, 1-винилимидазол, 3,5-диметилпиразол.

Комплексы типа 1-3 (выход 45-76 %) – белые кристаллические вещества, плавящиеся при температуре от 187 до 247 °С (с разл.), охарактеризованы элементным анализом и данными ^1H , ^{13}C и ^{119}Sn – ЯМР спектров. Синтез и исследование аналогичных комплексов с использованием иных моно - и бидентатных лигандов продолжается.

Литература

1. *Gielen M.* Strategy for the development of novel organotin anti-cancer agents / M. Gielen, R. Willem, T. Mancilla et al. // *J. Rev. Silicon, Germanium, Tin and Lead Compounds*, 1986, Vol. 9, № 4, p. 349-365.
2. *Arjmand F., Parveen S., Pettinari C.* Organotin antitumor compounds: Their present status in drug development and future perspectives. // *Inorg. Chim. Acta*, 2014, vol. 423 (Part B), p. 26-37.
3. *Миронов В.Ф., Степина Э.М., Ширяев В.И.* Взаимодействие α -хлорметилсиланов с металлическим оловом. Синтез силметилстаннанхлоридов // *Ж. Общей Химии*, 1972, т. 42, № 3, с. 631-636.
4. *Миронов В.Ф., Ширяев В.И., Степина Э.М., Махалкина Л.В., Лапина А.И., Бочкарев В.Н., Нечаева А.И.* Синтез и свойства 1,1-дихлор-1-станна-3,3,5,5-тетраметил-3,5-дисила-4-оксациклогексана и его производных // *Ж. Общей Химии*, 1976, т. 46, № 5, с. 1043-1048.
5. А.с. 385971 (СССР). Способ получения кремнийсодержащих гетероциклических соединений элементов IV Б группы. - /Миронов В.Ф., Гар Т.К., Ширяев В.И., Степина Э.М., Буяков А.А., Власова С.Н. – Оpubл. в Б.И., 1973, № 26.

УДК 581.1

СЕЗОННЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ ЖИРНОКИСЛОТНОГО СОСТАВА СУММАРНЫХ ЛИПИДОВ ХВОИ *Larix sibirica* И *Larix gmelinii*

М.В. Иванова, Н.В. Семёнова, Г.Г. Суворова

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Сибирский институт физиологии и биохимии растений СО РАН
Российская Федерация, 664033, Иркутск, ул. Лермонтова, 132.
e-mail: omaria-84@yandex.ru

Изучен жирнокислотный (ЖК) состав суммарных липидов хвои *Larix sibirica* и *Larix gmelinii*. Показано, что ЖК-состав липидов хвои изменяется в течение вегетационного периода (июнь–сентябрь). В составе ЖК суммарных липидов хвои исследуемых видов идентифицированы ненасыщенные полиметилен-разделенные ЖК ($\Delta 5$ -UPIFA; пиноленовая, скиадоновая, конифероносовая и др.). Динамика содержания ПНЖК у обоих видов лиственниц имела общую тенденцию, при этом общее содержание ПНЖК суммарных липидов хвои у *L. sibirica* было несколько выше, чем у *L. gmelinii*. Предполагается, что выявленные различия относительного содержания ЖК суммарных липидов хвои *L. sibirica* и *L. gmelinii* в течение периода вегетации могут свидетельствовать об особенностях видоспецифической устойчивости фотосинтетического аппарата исследуемых видов хвойных в условиях Юга Восточной Сибири.

*The fatty acid composition of the total lipids of the needles Larix sibirica and Larix gmelinii was studied. It is shown that the fatty acid composition of needle varies during the growing season (June-September). The unsaturated polymethylene-separated fatty acids ($\Delta 5$ -UPIFA) were identified in the composition of the fatty acid total needle of the species under study. The dynamics of $\Delta 5$ -UPIFA content in both species of larch had a general tendency, while the total $\Delta 5$ -UPIFA content of total lipids of needles in *L. sibirica* was slightly higher than in *L. gmelinii*. It is assumed that the revealed differences in the relative content of fatty acid total lipids of the needles *L. sibirica* and *L. gmelinii* during the vegetative period indicate the peculiarities of the species-specific stability of the photosynthetic apparatus of the conifer species under study in the South of Eastern Siberia.*

Важную роль в адаптации живых организмов играют липиды, которые составляют структурную основу клеточных мембран и выполняют важные функции: транспорт веществ, рецепцию, и трансдукцию сигналов, межклеточные взаимодействия и др. [1]. В ответ на действие стрессоров происходят качественные и количественные изменения в составе жирных кислот (ЖК) мембранных липидов. Эти изменения носят приспособительный характер и обеспечивают выживаемость растений в изменяющихся условиях окружающей среды [2]. ЖК-состав липидов и, в первую очередь, уровень ненасыщенности ЖК в липидах, составляющих фотосинтетические мембраны, оказывает значительное влияние на протекание фотосинтетических процессов [3, 4]. Мембраны тилакоидов листьев характеризуются очень высоким относительным содержанием полиненасыщенных ЖК (более 80%) [1]. Известно, что диненасыщенные ЖК важны для фотосинтеза [3], а триненасыщенные – для сборки и поддержания структуры хлоропластов в условиях низких температур [5].

Целью данной работы было выявление особенностей состава и динамики ЖК суммарных липидов хвои *L. sibirica* и *L. gmelinii* в условиях вегетации.

Материал для изучения ЖК-состава липидов хвои *L. sibirica* и *L. gmelinii* собирали в экспериментальном насаждении хвойных пород, заложенном на территории СИФИБР СО РАН. Исследования проводили на хвое брахибластов *L. sibirica* и *L. gmelinii* с деревьев 25-летнего возраста с побегов южной части кроны. Метилловые эфиры ЖК получали методом, описанным в работе [6]. Дополнительную очистку метилловых эфиров ЖК проводили методом ТСХ на пластинках с силикагелем КСК (Россия); подвижной фазой служил бензол. Анализ метилловых эфиров ЖК проводили методом ГЖХ с использованием хромато-масс-спектрометра 5973N/6890N MSD/DS (“Agilent Technologies”, США). Идентификацию метилловых эфиров ЖК проводили методом масс-спектрометрии с использованием библиотеки масс-спектров NIST 05 [7, 8] и стандартов метилловых эфиров ЖК (standard Mix C8-C24, “Sigma”, США).

Относительное содержание ЖК определяли методом внутренней нормализации – в массовых процентах (% масс) от общего их содержания в исследуемом образце, с учетом коэффициента отклика ЖК. В таблицах представлены данные из 3-6 повторностей и их стандартные отклонения.

Достоверность различий сравниваемых средних значений оценивали с помощью *t*-критерия Стьюдента ($P < 0,05$).

В составе насыщенных ЖК суммарных липидов хвои *L. gmelinii* преобладала пальмитиновая (С16:0) кислота, относительное содержание которой варьировало в разные месяцы вегетации от 22.0 до 25.5 % (табл.1). В составе насыщенных ЖК суммарных липидов хвои *L. sibirica* также преобладала пальмитиновая кислота, но в первые два месяца вегетации (июнь-июль) ее содержание было несколько ниже (19.3–20.6%), по сравнению с *L. gmelinii*.

Относительное содержание насыщенных ЖК в начале вегетации в хвое *L. gmelinii* составляло 32.45% (июнь) и несколько уменьшилось до 30.17% в июле, затем увеличилось до 33.64% в августе, после чего уменьшалось в сентябре до 29.02%, при этом относительное содержание С16:0 было максимальным в июне (25.5%) (табл.1). У *L. sibirica* относительное содержание насыщенных ЖК имело подобную динамику в течение вегетации. Максимальное относительное содержание пальмитиновой кислоты у *L. sibirica* отмечалось в августе. Относительное содержание других длинноцепочечных НЖК, таких как арахидовая (С20:0) и бегеновая было незначительным и не отличалось выраженной динамикой у обоих исследуемых видов. Известно, что указанные ЖК (С20:0 и С22:0) присутствуют в фотосинтезирующих тканях практически всех голосеменных растений, в отличие от покрытосеменных [9].

Таблица 1.

Показатели ЖК–состава суммарных липидов хвои *L. gmelinii* и *L. sibirica*

	С16:0	С18:1 ω 9	С18:2 ω 6	С18:3 ω 3	ODR	LDR	ИН	$\Sigma\Delta$ УРІFA	Σ НЖК	Σ ПНЖК
<i>L. gmelinii</i>										
Июнь	25.5 \pm 2.3	7.0 \pm 0.5	10.0 \pm 0.8	34.4 \pm 3.7	0,86	0,76	1,71	6,78	32,45	67,55
Июль	23.4 \pm 2.0	6.3 \pm 0.7	9.5 \pm 0.9	39.1 \pm 4.2	0,86	0,79	1,97	5,50	30,17	69,82
Август	24.0 \pm 3.0	6.2 \pm 0.7	9.3 \pm 1.0	36.3 \pm 4.1	0,87	0,75	1,82	8,84	33,64	66,36
Сентябрь	22.0 \pm 0.2	3.5 \pm 0.4	7.8 \pm 0.8	45.5 \pm 5.0	0,92	0,83	1,95	8,46	29,02	70,97
<i>L. sibirica</i>										
Июнь	19.3 \pm 0.2	5.7 \pm 0.6	9.2 \pm 0.1	45.6 \pm 4.8	0,90	0,82	1,70	6,14	25,31	74,68
Июль	20.6 \pm 3.4	4.5 \pm 0.5	8.7 \pm 0.9	45.5 \pm 5.3	0,91	0,82	1,78	6,00	26,90	73,10
Август	23.8 \pm 4.6	3.5 \pm 0.4	6.9 \pm 0.7	43.9 \pm 4.7	0,92	0,85	1,73	5,84	34,12	65,87
Сентябрь	21.5 \pm 2.4	4.9 \pm 0.5	7.3 \pm 0.8	45.8 \pm 5.4	0,91	0,84	1,96	8,65	28,33	71,67

Относительное содержание стеариновой (С18:0) кислоты в составе суммарных липидов хвои обоих исследуемых видов увеличивалось в июле, достигало максимального значения в августе и снижалось к концу периода вегетации в сентябре. Динамика содержания стеариновой кислоты имела общую тенденцию с динамикой содержания арахидовой кислоты у *L. gmelinii* и *L. sibirica*. Как известно, изменение уровня стеариновой кислоты может быть связано как с ее элонгацией с образованием длинноцепочечных С20:0 и С22:0 кислот, так и с ее десатурацией стеариол-АПБ Δ 9-десатуразой с образованием олеиновой (18:1 ω 9) кислоты [11].

Среди полиненасыщенных ЖК у обоих видов преобладала α -линоленовая (С18:3 ω 3) кислота. Ее содержание составляло от 34.4 % до 45.8 % от общей массы и динамика содержания α -линоленовой кислоты в хвое *L. gmelinii* и *L. sibirica* в течение вегетации была практически неизменна (табл.1). Стоит отметить, что в июне, июле и августе содержание α -линоленовой кислоты у *L. sibirica* было выше, чем у *L. gmelinii*. Относительное содержание линолевой (С18:2 ω 6) кислоты составляло 6.9–10.0 %, динамика ее содержания уменьшалась с июня по сентябрь у обоих видов. Динамика содержания олеиновой (С18:1 ω 9) кислоты для обоих исследуемых видов была одинакова в период с июня по август и отмечалась постепенным уменьшением ее относительного содержания. При этом для *L. gmelinii* было показано минимальное содержание олеиновой кислоты в сентябре (3.5%), а для *L. sibirica* – в августе (3.5%), после чего в сентябре увеличилось до 4.9%. Максимальное значение содержания олеиновой кислоты у *L. gmelinii* и *L. sibirica* было отмечено в июне (7.0 и 5.7% соответственно).

Известно, что олеиновая кислота служит субстратом для синтеза не только линолевой и α -линоленовой кислот, но и для синтеза Δ 5-ненасыщенных полиметиленовых ЖК в мембранах хвои у хвойных растений [12]. У *L. gmelinii* и *L. sibirica* были обнаружены такие Δ 5-ненасыщенные полиметиленовые ЖК, как пиноленовая кислота (С18:3 Δ 5,9,12), Δ 5-

октадекатетраеновая (C18:4 Δ 5,9,12,15), скиадоновая (C20:3 Δ 5,11,14) и юнипириновая (C20:4 Δ 5,11,14,17). Динамика содержания Δ 5-ненасыщенных ЖК в суммарных липидах хвои *L. gmelinii* и *L. sibirica* была одинаковой в течение всего периода вегетации. Присутствие Δ 5-полиметилена разделенных кислот в хвое является одной из важных характеристик липидов хвойных [13].

Проанализировав динамику содержания ПНЖК суммарных липидов хвои *L. gmelinii* и *L. sibirica*, отметили, что у обоих видов она имеет общую тенденцию, при которой наименьшее содержание их отмечается в августе (табл.1). Наибольшее значение ПНЖК у *L. gmelinii* отмечается в августе, а у *L. sibirica* – в первой половине вегетационного периода, в июне и июле. При этом общее содержание ПНЖК суммарных липидов хвои у *L. sibirica* несколько выше, чем у *L. gmelinii*. Для суммарных липидов хвои *L. sibirica* показаны несколько большие значения олеил- и линолеил-десатуразного отношения (ODR, LDR), чем у *L. gmelinii*. Анализируя динамику индекса ненасыщенности (ИН), выявили общую тенденцию его изменения в период вегетации. Для обоих видов лиственниц показано увеличение ИН в июле и сентябре. Причем, самое высокое за период вегетации значение ИН для *L. gmelinii* отмечено в июле, а для *L. sibirica* – в сентябре. Динамика содержания Δ 5UPIFA также имела одинаковую тенденцию для обоих исследуемых видов (табл.1). Наибольшие значения содержания Δ 5UPIFA было отмечено в конце вегетации, у *L. sibirica* – в сентябре, у *L. gmelinii* – в августе.

Результаты проведенного анализа позволяют предположить, что выявленные различия относительного содержания ЖК суммарных липидов хвои *L. sibirica* и *L. gmelinii* в течение периода вегетации могут свидетельствовать об особенностях видоспецифической устойчивости фотосинтетического аппарата исследуемых видов хвойных в условиях Юга Восточной Сибири.

Работа выполнена при поддержке гранта Российского Фонда фундаментальных исследований, проект № 16-34-00412.

Литература

1. Harwood J.L. Plant acyl lipids: structure, distribution, and analysis. In The Biochemistry of Plants: A Comprehensive Treatise // – New York: Academic Press, – 1982. – P. 87.
2. Смирнов Л. П., Богдан В. В. Липиды в физиолого-биохимических адаптациях экотермных организмов к абиотическим и биотическим факторам среды. – М., – 2007. P. 214.
3. McConn M., Browse J. Polyunsaturated membranes are required for photosynthetic competence in a mutant of Arabidopsis // The Plant journal: for cell and molecular biology. – 1998. – V.15(4). – P. 521–530.
4. Barkan L., Vijayan P., Carlsson A.S., Mekhedov S., Browse J. A suppressor of fab1 challenges hypotheses on the role of thylakoid unsaturation in photosynthetic function // Plant Physiology. – 2006. – V.141(3). – P. 1012– 1020.
5. Routaboul J.M., Fischer S.F., Browse J. Trienoic fatty acids are required to maintain chloroplast function at low temperatures // Plant Physiology. – 2000. – V. 124(4). – P. 1697–1705.
6. Christie W.W. Preparation of ester derivatives of fatty acids for chromatographic analysis // Advances in Lipid Methodology / Ed. Christie W.W. Dundee (UK): Oily Press, – 1993. – P. 69–111.
7. Dobson G., Christie W.W. Mass spectrometry of fatty acid derivatives // Eur. J. Lipid Sci. Technol. – 2002. – V. 104. – P. 36–43.
8. Wolff R.L., Christie W.W. Structures, practical sources (gymnosperm seeds), gas liquid chromatographic data (equivalent chain lengths), and mass spectrometric characteristics of all cis Δ 5 olefinic acids // Eur. J. Lipid Sci. Technol. – 2002. – V. 104. – P. 234–244.
9. Mongrand S., Badoc A., Patouille B., Lacomblez C., Chavent M., Cassagne C., Bessoule J.J. Taxonomy of Gymnospermae: multivariate analyses of leaf fatty acid composition // Phytochemistry. – 2001. – V. 58. – P. 101–115.
10. Makarenko S.P., Konenkina T.A., Suvorova G.G., Oskorbina M.V. Seasonal Changes in the Fatty Acid Composition of Pinus sylvestris Needle Lipids // Russian Journal of Plant Physiology. – 2014. – Vol. 61. – № 1. – P.119-123.
11. Ramli U.S., Bakaer D.S., Qunt P.A., Harwood J.L. Control analysis of biosynthesis in tissue culture from oil crops shows that flux control is shared between fatty acid synthesis and lipid assembly // Biochem. J. – 2007. – V. 364. – P. 393–401.
12. Wolff R.L., Comps B., Deluc L.G., Marpeau A.M. Fatty acids of the seeds from pine species of the Ponderosa Banksiana and Halepensis sections. The peculiar taxonomic position of Pinus pinaster // J. Am. Oil Chem. Soc. – 1998. – V. 75. – P. 45–50.
13. Martz F., Kiviniemi S., Palva T.E., Saitinen M-L. Contribution of omega-3 fatty acid desaturase and 3-ketoacyl-ACP synthase II (KASII) genes in the modulation of glycolipid fatty acid composition during cold acclimation in birch leaves // J. Exp. Bot. – 2006. – V. 57. – P. 897-909.

УДК 547.81+615.277.3+616-006.66

ЦИТОТОКСИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ПРОИЗВОДНЫХ 6-ИМИНО-2,7-ДИОКСАБИЦИКЛО[3.2.1]ОКТАН-4,4,5-ТРИКАРБОНИТРИЛА

М.Ю. Иевлев, С.И. Павлова, Н.А. Андреева, А.Г. Миловидова, О.В. Ершов

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования

«Чувашский государственный университет имени И.Н. Ульянова»,

Российская Федерация, 428015, Чебоксары, Московский пр., 15.

e-mail: hiliam@bk.ru

Осуществлен синтез и изучена цитотоксическая активность ряда производных 6-имино-2,7-диоксабицикло[3.2.1]октан-4,4,5-трикарбонитрила. Проанализировано влияние заместителя в третьем положении мостиковой системы на биологические свойства.

A series of 6-imino-2,7-dioxabicyclo[3.2.1]octane-4,4,5-tricarbonitrile derivatives was synthesized and the cytotoxic activity thereof was described. An influence of a substituent in the third position of a bicyclic system on the biological properties was analyzed.

Бициклические соединения обладают жестким углеродным скелетом, обуславливающим однозначное относительное расположение функциональных групп в трехмерном пространстве, что способствует их легкому взаимодействию с определенными биологическими мишенями. В связи с этим, проведение испытаний биологической активности веществ мостикового строения является актуальной задачей.

Нами был синтезирован ряд каркасных соединений – производных 6-имино-2,7-диоксабицикло[3.2.1]октан-4,4,5-трикарбонитрила **2a-d** на основе реакции 1-(2-оксоциклогексил)этан-1,1,2,2-тетракарбонитрила **1** с альдегидами. Для синтезированных соединений **2** методом МТТ-теста нами была изучена цитотоксическая активность *in vitro* по отношению к клеточной линии HeLa (табл. 1).

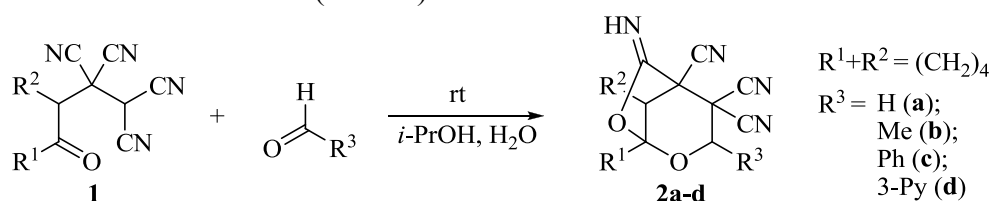


Рис. 1. Схема синтеза

Таблица 1

Результаты испытаний цитотоксичности соединений **2**

Соединение	Заместитель R ³	Время экспозиции, ч	IC ⁵⁰ , μМ
2a	H	24	> 100
		48	23
		72	23
2b	Me	24	> 100
		48	37
		72	37
2c	Ph	48	73
2d	3-Py	48	79

Было установлено, что в ряду исследованных соединений вещество **2a** обладает самым сильным подавляющим клеточный рост действием. Появление заместителя в третьем положении мостиковой системы (были проанализированы метильный, фенильный и пирид-3-ильный фрагменты) значительно повышает концентрацию вещества, необходимую для полумаксимального ингибирования.

Работа выполнена в рамках стипендии Президента РФ для молодых ученых и аспирантов СП-127.2016.4

ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СМЕШАННОЛИГАНДНЫХ КОМПЛЕКСОВ МАРГАНЦА

Ш.И. Кахраманова¹, Ф.Ф. Джалаладдинов¹, У.А. Каримова¹, З.С.Караева¹, Т.О. Гахраманов²

¹Институт катализа и неорганической химии им. акад. М.Ф. Нагиева НАНА.

Азербайджан, AZ1143, г. Баку, пр-т. Джавида Гусейна, 113.

²Бакинский Государственный Университет

Азербайджан, AZ1148, Баку, ул. З.Халилова, 23.

e-mail: taleh_bdu@mail.ru

Синтезированы сложные комплексы марганца (II) с серином и карбамидом (L_1 -серин ($C_3H_7NO_3$), L_2 -карбамид ($(NH_2)_2CO$), $[MnL_1L_2Cl_2]$, $[MnL_1L_2(H_2O)_2]Cl_2$ в различных средах. С помощью химического, ИК-спектрального и термогравиметрического анализа установлены состав и структура полученных комплексов. Результаты термогравиметрических и рентгенофазовых исследований показали, что процесс термораспада комплексов происходит в три этапа и во всех случаях третий этап термолиза сопровождается окислением марганца(II) до марганца(III).

The manganese (II) complexes with serin and carbamid (L_1 -serin($C_3H_7NO_3$), L_2 -carbamid ($(NH_2)_2CO$), $[MnL_1L_2Cl_2]$, $[MnL_1L_2(H_2O)_2]Cl_2$) have been synthesized in different media. By methods of chemical, IR-spectral and thermogravimetric analysis the composition and structure of obtained complexes were established. The results of thermogravimetric and X-ray diffraction studies showed that the process of thermal decomposition of complexes takes place in three stages and in all cases the third stage of thermolysis is accompanied by oxidation of manganese (II) to Mn (III).

Комплексные соединения некоторых переходных металлов, обладающих различной координацией с лигандами, используются в медицине в качестве лекарственных средств при различных заболеваниях и, одновременно, могут представлять интерес для моделирования процессов, протекающих в организме. Особый интерес из таких комплексов представляют смешаннолигандные соединения переходных металлов с аминокислотами и карбамидами, которые представляют собой новый класс биологически активных соединений, содержащих в своем составе различные по своей химической природе и биологическому действию вещества. Гетеролиганды, входящие в состав смешанных комплексных лигандов, корректируют термическое разложение. Отметим, что характерными свойствами этих соединений, главным образом, комплексов переходных металлов с различными аминами, фосфинами, карбоновыми кислотами, является разложение при низких температурах с образованием оксидных или же металлических покрытий на различных подложках. Однако, изучение процессов термического разложения указанных комплексов представляет собой сложную задачу и многие вопросы о путях термораспада до настоящего времени остаются мало изученными [1-3].

На основании результатов термогравиметрического анализа можно сделать вывод, что процесс термического разложения комплексов протекает в три этапа, а конечным продуктом процесса разложения является оксид марганца. [4]. Гетеролиганды, входящие в состав комплексных соединений со смешанными лигандами, обуславливают процесс термического разложения комплексов. При термическом разложении комплексов такого типа аномалий не наблюдается. При разложении комплекса со смешанными лигандами состава $[MnL^1L^2(H_2O)_2]Cl_2$ процесс разложения начинается при 170^0 С и завершается в три этапа, и конечным продуктом процесса разложения является Mn_2O_3 . Разложение комплекса состава $[MnL^1L^2Cl_2]$ начинается при 200^0 С. При более высоких температурах начинается деструкция комплекса, которая завершается в несколько этапов. В ИК спектре комплекса характерная полоса поглощения 1618 cm^{-1} карбоксильных молекул (C=O) отсутствует. Это свидетельствует о наличии сильного координационного взаимодействия (C=O) групп с ионами Mn^{2+} .

Были проведены рентгенографические исследования синтезированных и исходных соединений. По результатам рентгенографического исследования, во всех случаях процесса термического разложения, конечными продуктами являлись оксиды марганца.

Литература

1. Пурей Д.Ф., Козловский Е.В. Термохимическое изучение разнолигандных комплексов марганца(II) с этилендиаминтетрауксусной кислотой в водном растворе аммиака. // Коорд. химия, -2003,-Т. 29, №2, -С.105-108.
2. Крылова Л.Ф. Разнолигандные изомерные комплексы платины (II) с глицином и фенилаланином.// Журн. неорган. химии, -1999, -Т.44, №1, -С.68-73.
3. Молодкин А.И., Есина Н.Я., Андреева О.И. Разнолигандные комплексы платины (IV) с глицином и аланином. // Журн. неорган. химии, -2004, -Т. 49, №3, -С.463-469.
4. Mahmudov K.T., Sutradhar.M., Martins.L., Silva.F.C, Ribera.A., Nunes.V.M., Marchetti.F., Pombeiroa. A.L. Kakhramanova Sh.I. MnII and CuII complexes with arylhydrazones of active methylene compounds as effective heterogeneous catalysts for solvent and additive-free microwave-assisted peroxidative oxidation of alcohols. // RSC Advances An international journal to further the chemical sciences. The Royal Society of Chemistry.- 2015,-V.5, P.25979-25987

ЦИТОТОКСИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ НЕКОТОРЫХ ПРЕДСТАВИТЕЛЕЙ 2-ОКСОПИРИДИН-3,4-ДИКАРБОНИТРИЛОВ

К.В. Липин

Чувашский государственный университет имени И.Н. Ульянова
Российская Федерация, 428015, г. Чебоксары, пр. Московский, д. 15.

e-mail: lipinkost@mail.ru

Исследована цитотоксическая активность некоторых представителей 2-оксопиримидин-3,4-дикарбонитрилов – 6-(*tert*-бутил)-2-оксо-1,2,5,6,7,8-гексагидрохинолин-3,4-дикарбонитрила и 2-оксо-2,5,6,7,8,9-гексагидро-1*H*-циклогепта[*b*]пиримидин-3,4-дикарбонитрила.

The cytotoxic activity of some representatives of 2-oxopyridine-3,4-dicarbonitriles – 6-(*tert*-butyl)-2-oxo-1,2,5,6,7,8-hexahydroquinoline-3,4-dicarbonitrile and 2-oxo-2,5,6,7,8,9-hexahydro-1*H*-cyclohepta[*b*]pyridine-3,4-dicarbonitrile has been studied.

В литературе имеются сведения о синтезе алкилзамещенных 2-оксопиримидин-3,4-дикарбонитрилов [1,2]. Данные гетероциклы удобно получать из 4-оксоалкан-1,1,2,2-тетракарбонитрилов, при взаимодействии их с различными кислотами (рис. 1).

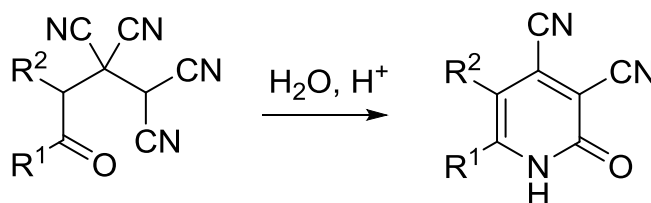


Рис. 1. Схема получения алкилзамещенных 2-оксопиримидин-3,4-дикарбонитрилов

В то же время известны цианосодержащие пиридоны, обладающие противораковой активностью [3,4]. В связи с этим, была изучена цитотоксическая активность алкилзамещенных 2-оксопиримидин-3,4-дикарбонитрилов на двух представителях – 6-(*tert*-бутил)-2-оксо-1,2,5,6,7,8-гексагидрохинолин-3,4-дикарбонитриле **1** и 2-оксо-2,5,6,7,8,9-гексагидро-1*H*-циклогепта[*b*]пиримидин-3,4-дикарбонитриле **2** (рис. 2).

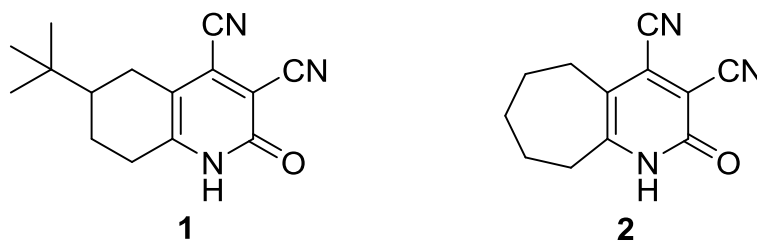


Рис. 2. 6-(*Трет*-бутил)-2-оксо-1,2,5,6,7,8-гексагидрохинолин-3,4-дикарбонитрил **1** и 2-оксо-2,5,6,7,8,9-гексагидро-1*H*-циклогепта[*b*]пиримидин-3,4-дикарбонитрил **2**

Антипролиферативная активность 2-оксопиримидин-3,4-дикарбонитрилов **1**, **2** исследована в Национальном институте рака (США). Для исследований использовали модель *in vitro*, позволяющую стандартизировать условия эксперимента для повторяющихся серий. Исследования проведены на 60 клеточных линиях, полученных из опухолей легких, толстого кишечника, мозга, желудка, яичников, почек, предстательной железы, молочной железы, а также лейкемии и меланомы человека. Биологическая активность оценивалась по ингибированию роста опухолевых клеток (в %), при концентрации соединений 10^{-6} М. Наиболее интересные результаты (ингибирование около 10% и более) представлены в табл. 1, 2.

Таблица 1

Результаты антипролиферативной активности
6-(*трет*-бутил)-2-оксо-1,2,5,6,7,8-гексагидрохинолин-3,4-дикарбонитрила **1**.

№	Клеточная линия	Ингибирование, %
1.	Рак кишечника HCT-15	8,33
2.	Рак мозга SNB-75	8,72
3.	Рак молочной железы MCF7	11,13
4.	Рак молочной железы MDA-MB-468	7,20

Таблица 2

Результаты антипролиферативной активности
2-оксо-2,5,6,7,8,9-гексагидро-1*H*-циклогепта[*b*]пиридин-3,4-дикарбонитрила **2**.

№	Клеточная линия	Ингибирование, %
1.	Рак легких A549/ATCC	8,43
2.	Рак мозга SNB-75	7,93
3.	Рак молочной железы T-47D	12,1
4.	Рак молочной железы MDA-MB-468	9,59

Как видно из табл. 1, 6-(*трет*-бутил)-2-оксо-1,2,5,6,7,8-гексагидрохинолин-3,4-дикарбонитрил **1** обладает наибольшей активностью в отношении клеточной линии рака молочной железы MCF7 (ингибирование роста составило 11,13 %), а 2-оксо-2,5,6,7,8,9-гексагидро-1*H*-циклогепта[*b*]пиридин-3,4-дикарбонитрил **2** – рака молочной железы T-47D (ингибирование роста составило 12,1 %).

Исследование выполнено в рамках стипендии Президента РФ для молодых ученых и аспирантов СП-2782.2015.4.

Литература

1. Взаимодействие тетрацианозтилированных циклогексанонов с водой в кислой среде / М.Ю. Беликов, О.В. Ершов, А.В. Еремкин, Я.С. Каюков, О.Е. Насакин // Журнал общей химии. – 2010. – № 10. – С. 1757-1758.
2. Однореакторный метод синтеза 2-оксо-1,2-дигидропиридин-3,4-дикарбонитрилов / С.В. Федосеев, К.В. Липин, О.В. Ершов, М.Ю. Беликов, А.С. Яцько, О.Е. Насакин // Журнал органической химии. – 2015. – № 8. – С. 1210-1212.
3. Design, synthesis and biological evaluation of novel pyridine derivatives as anticancer agents and phosphodiesterase 3 inhibitors / A.H. Abadi, T.M. Ibrahim, K.M. Abouzid, J. Lehmann, H.N. Tinsley, B.D. Gary, G.A. Piazza // Bioorganic & Medicinal Chemistry. – 2009. – 17. – P. 5974- 5982.
4. Identification and structure–activity relationships of substituted pyridones as inhibitors of Pim-1 kinase / I.W. Cheney, S. Yan, T. Appleby, H. Walker, T. Vo, N. Yao, R. Hamatake, Z. Hong, J.Z. Wu // Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters. – 2007. – 17. – P. 1679-1683.

СИНТЕЗ ПРОИЗВОДНЫХ УРАЦИЛОВ С АНТИБАКТЕРИАЛЬНЫМИ СВОЙСТВАМИ

Эл.Ш. Мамедов, Д.С. Велиева, Т.Н. Кулибекова, С.Э. Гусейнова,
З.С. Сафаралиева, С.Д. Дадашева

*Институт Катализа и Неорганической Химии им. академика М.Нагиева
Национальной Академии Наук Азербайджана*

Азербайджан, AZ-1143, г. Баку, проспект Г.Джавида-113.

e-mail: chem@science.az

Синтезированы селенпроизводные урацила, фтор- и метилурацилов. Изучение антивирусной и антибактериальной активности ремантадина с урацильным фрагментом в цепи показало, что последний нейтрализует инфекционную активность гриппа чумы птиц.

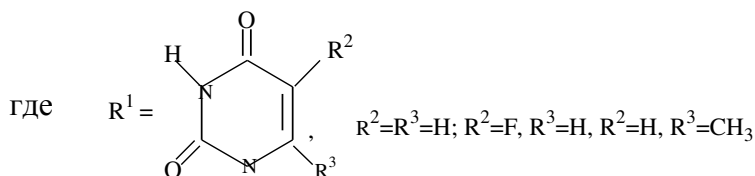
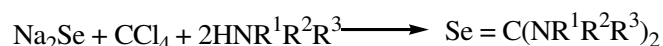
There were synthesized selenium derivatives of uracil, fluorine and methyluracils. The study of the antiviral and antibacterial activity of rimantadine with the uracil fragment in the chain showed that the latter neutralizes the infectious activity of influenza plague in birds.

В результате техногенного развития человечества образовались экологические проблемы, что привело к распространению таких заболеваний, как вирусные гепатиты, болезнь Эбола, вирусов птичьего и свиного гриппа, увеличению числа сердечнососудистых заболеваний, рака, диабета и др.

Проведенные испытания показали, что отсутствие в питании человека такого необходимого для роста клеток микроэлемента, как селен, играет особую роль в развитии очень многих болезней. Исходя из этого, задачей, стоящей перед нами было создание новых классов селеносодержащих соединений, которые успешно могут конкурировать с широко известными и применяемыми в практике биологически активными соединениями с антибактериальными и антимикробными свойствами [1,2].

Одним из подходов в поиске антивирусных препаратов является синтез антимеритологов, в качестве которых используют аналоги азотистых оснований – пиримидинов. В состав многих лекарственных препаратов и косметических средств входят производные пиримидинов, в частности, урацил, фторурацил и метилурацил, обладающие высокой био- и физиологической активностью.

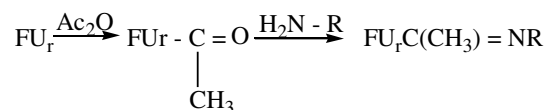
Нами разработаны удобные методы синтеза новых препаратов, введением в эти соединения алкильных и селеновых фрагментов, посредством селенирующих компонентов (SeO_2 , Na_2Se , H_2SeO_3 и т.д.):



Синтезированный препарат бис-(5-фторурацилил-1) селенооксометан подвергался обширным клиническим испытаниям в онкоцентрах Москвы и Баку, проявив высокую противоопухолевую активность (до 90% подавления роста злокачественных опухолей).

Разработанный новый способ получения этого соединения внедрен в учебный и научно-исследовательский процесс в Рязанском Медицинском Институте им. И.П. Павлова.

В продолжение исследований по синтезу соединений, потенциально обладающих антивирусными и антибактериальными свойствами, из группы адамантана, реакцией фторурацила с уксусным ангидридом был синтезирован ацетилфторурацил с последующим взаимодействием его с известным антивирусным препаратом ремантадином (α-метил-1-адамантилметиламина гидрохлорид):



R = 1- (адамантил-1)этил, NH₂

Антивирусную и антибактериальную активность изучали в культуре как первично-трипсинизированных клеток куриных фибробластов, так и куриных эмбрионов на модели вируса гриппа чумы птиц (штамм Вейбриджа).

Полученные сравнительные данные выявили, что ремантадин с урацильным фрагментом в цепи задерживает репродукцию вируса гриппа в культуре клеток, то есть нейтрализует инфекционную активность вируса.

Литература

1. Журнал «Всероссийский Институт Научной и Технической Информации РАН», 2010 год, с.2-12
2. Доклады НАН Азербайджана, 2010 год, №1, с.2-12

АНТИОКСИДАНТНАЯ АКТИВНОСТЬ ЭКСТРАКТОВ ЛЕКАРСТВЕННЫХ РАСТЕНИЙ

Н.Е. Москвитина, С.В. Садловский, Б.Н. Баженов
Иркутский Государственный Университет
Российская Федерация, 664003, Иркутск, Карла Маркса, 1.
e-mail: [Mos_natali@mail.ru](mailto: Mos_natali@mail.ru)

Сравнивается определение антиоксидантной активности ряда экстрактов лекарственных растений методами ингибирования модельного катион-радикала ABTS и циклической вольтамперометрии.

The determination of the antioxidant activity of a number of medicinal plants extracts is compared by methods of model cation-radical inhibiting ABTS and cyclic voltammetry.

В рамках исследований биологической активности препаратов на основе лекарственного растительного сырья, обладающих широким спектром фармакологических свойств, проведена оценка антиоксидантной активности (АОА) ряда образцов двумя независимыми методами:

- ТЕАС (Trolox equivalent antioxidant capacity), в котором сравнивается способность ингибирования модельного катион-радикала ABTS (2,2'-азино-бис(3-этилбензотиазолин-6-сульфоновая кислота)) исследуемым образцом и стандартом (тролокс – водорастворимый аналог витамина Е - 6-гидрокси-2,5,7,8-тетраметилхроман-2-карбоновая кислота);

- ЦВА - циклическая вольтамперометрия на стеклоуглеродном электроде.

Объекты исследования:

- *аскорбиновая кислота* или *витамин С* (β- Лактон 2,3-дегидро-L-гулоновой кислоты)
 - один из самых известных и широко используемых антиоксидантов;
- *дигидрокверцетин* (таксифолин; 3,3',4',5,7-пентагидроксифлаванон)
 - флавоноид древесины лиственницы сибирской (*Larix sibirica*), или даурской (*L. daurica*);
- *лигнаны семян льна масличного*
 - основным компонентом является секоизоларицирезинола диглюкозид (СДГ) или (+)-[2R,2'R]-бис-[(4-гидрокси-3-метокси)метил]-1,4-бутандиил-бис(β-глюкопиранозид);

Кроме этого, в работе исследованы коммерческие препараты, произведённые ООО «КиТ» (г.Бийск, Алтайский край) и ООО «Экстракты Алтая» (г.Барнаул).

- *экстракт ромашки*
 - содержит витамины (А, В, С, РР), флавоноиды (апигенин, лютеолин, кверцетин, изорамнетин), кумарины, эфирные масла, холин, фитостерины, органические кислоты [1];
- *черноплодной рябины (аронии черноплодной)*
 - антоцианы, флавоноиды (кверцетин, рутин), углеводы, пектины, токоферолы, каротины, витамины группы Р [1];
- *шиповника*
 - считается лидером по содержанию витамина С; также присутствуют пектиновые соединения, флавоноиды, дубильные вещества [2];
- *зверобоя*
 - содержит флавоноиды (гиперозид, рутин, кверцитрин, изокверцитрин и кверцетин), флюоресцирующие, красящие и дубильные вещества, каротин, эфирные масла, витамины С, Р и РР, холин, антоцианы, сапонины, спирты, следы алкалоидов и другие соединения [1];
- *родиолы розовой*
 - содержит дубильные вещества, антрагликозиды, эфирные масла, щавелевую, лимонную, яблочную, галловую, янтарную кислоты, сахара, белки, жиры, воски, стерины, третичные спирты, непредельные соединения, родиолозид, флавоноиды, цинк, титан, кадмий, хром, марганец [2];
- *боровй матки*
 - в ее химический состав входят арбутин, гидрохинон, кумарины, витамин С, смолы, сапонины, органические кислоты, титан, медь, цинк, марганец, дубильные вещества, горечи [1].

Оптическую плотность раствора ABTS-радикала на длине волны 730 нм, соответствующей максимуму его поглощения, до (D_0) и после добавления нескольких аликвот раствора соответствующего антиоксиданта (D_i) регистрировали на спектрофотометре СФ-2000. АОА определяли как отношение углов наклонов зависимостей $\text{In}g \% = [(D_0 - D_i)/D_0] * 100\%$ от концентрации для исследуемого антиоксиданта и стандарта. Некоторые примеры приведены на рис.1.

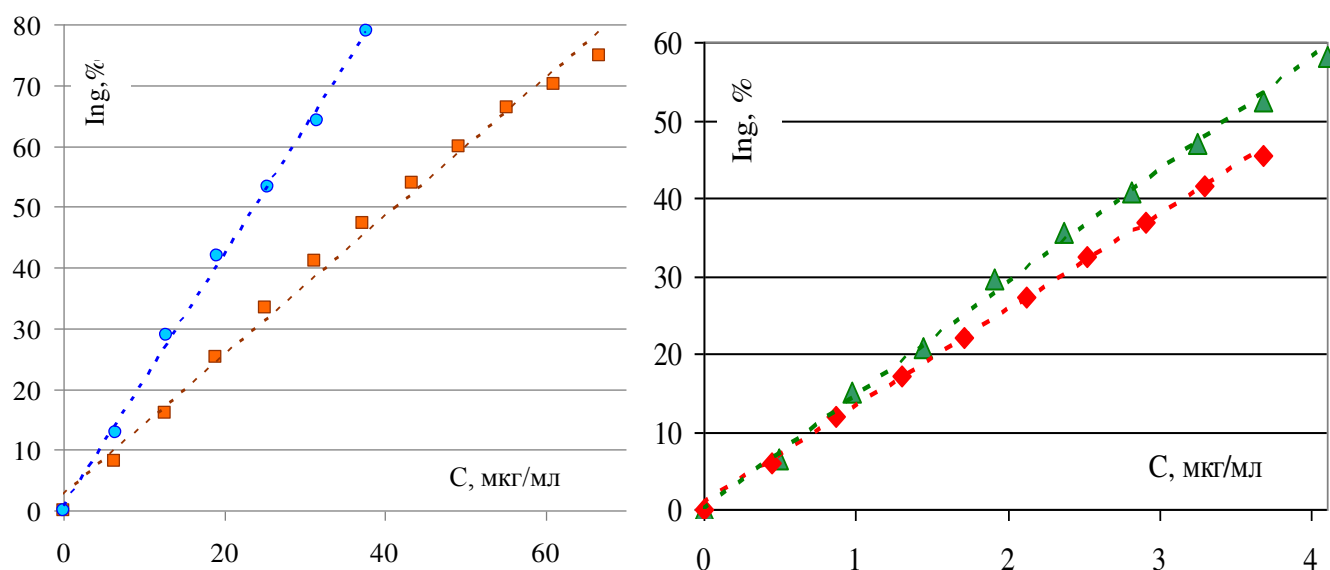


Рис.1. Определение АОА экстрактов шиповника ●, зверобоя ■, боровой матки ◆ и родиолы розовой ▲

АОА экстрактов шиповника, зверобоя, боровой матки, родиолы розовой, ромашки и аронии черноплодной составила, соответственно, 0,87, 0,48, 5,23, 6,04, 0,15 и 0,035. В качестве стандарта использовалась аскорбиновая кислота, АОА которой принята за единицу. Высокая, по сравнению с другими, активность экстрактов боровой матки и родиолы розовой объясняется, по-видимому, значительным содержанием биологически активных компонентов в составе экстрактов, в том числе, наряду с органическими антиоксидантами, – присутствием микроэлементов.

Циклические вольтамперные кривые (рис.2) получали на приборе IPC-Pro M (Россия) в трехэлектродной ячейке объемом 50 мл. Рабочий электрод – стеклоглеродный площадью 7,1 мм², электрод сравнения – хлорсеребряный (BAS RE-1), вспомогательный электрод – платиновая сетка. Фоновый электролит – 0,1 М фосфатный буферный раствор (pH 4,8).

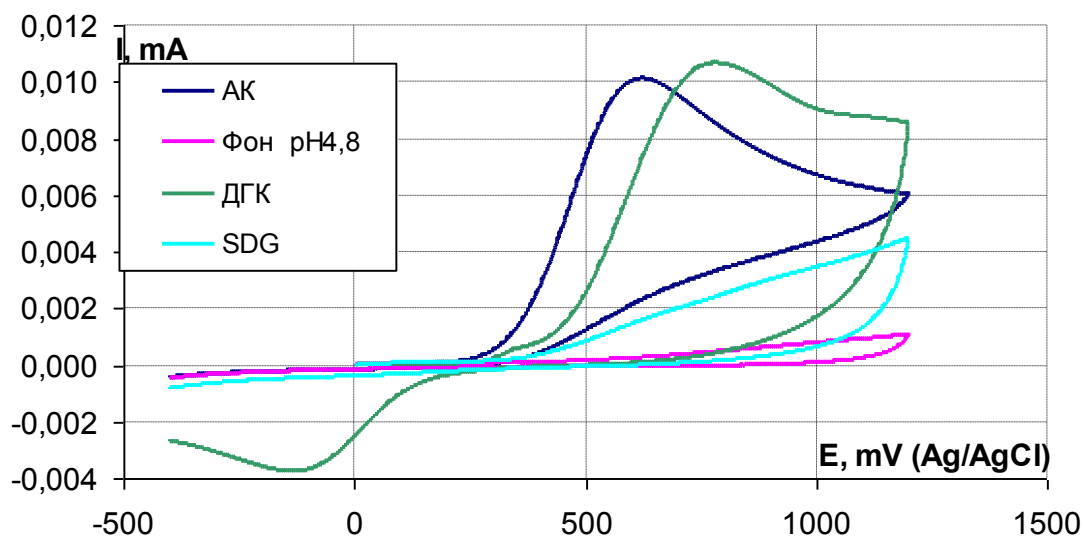


Рис. 2. Вольтамперограммы, измеренные на стеклоглеродном электроде в фосфатном буферном растворе и 10⁻³ М растворах аскорбиновой кислоты, дигидрохверцетина и диглюкозида секоизоларицирезинола.

Для количественной оценки АОА анодную ветвь первого цикла вольтамперограммы, измеренной в растворе соответствующего экстракта в фоновом электролите, интегрировали, вычитая значения, полученные для фоновой кривой.

Традиционно используемые в качестве антиоксидантов аскорбиновая кислота и дигидрокверцетин, также показали высокие значения (123 и 80 мкКл, соответственно), в отличие от экстрактов ромашки и черноплодной рябины (10 и 3 мкКл).

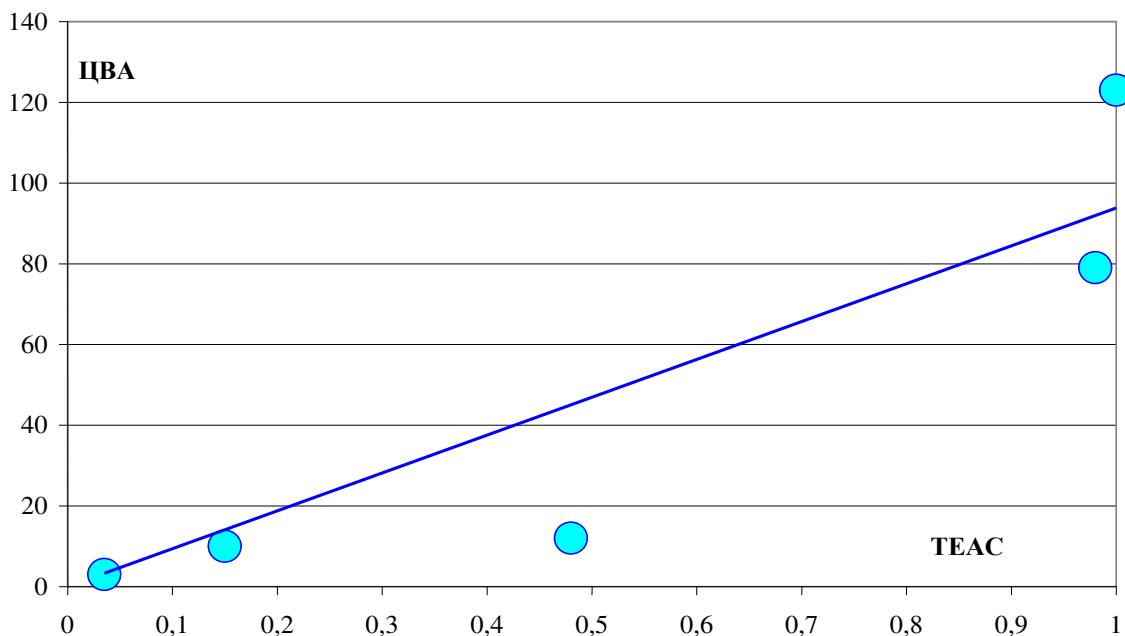


Рис 3. Сравнение АОА, полученной методами ТЕАС и ЦВА

Корреляция между результатами оценки АОА двумя независимыми методами, вероятно, существует (рис.3), однако, для уточнения вида этой зависимости требуются детальные исследования на более широком наборе объектов исследования.

Литература

1. Лекарственные растения [Электронный ресурс]. - Режим доступа: <http://www.medunica.info>, свободный - (дата обращения 17.04.2017).
2. Лекарственные растения [Электронный ресурс]. - Режим доступа: <http://mag.org.ua/rast/>, свободный - (дата обращения 17.04.2017).

СИНТЕЗ И БИОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА 5-МОДИФИЦИРОВАННЫХ 2-ТИО-6-АЗА-2'-ДЕЗОКСИУРИДИНОВ

С.Д. Негря^{1,*}, О.В. Ефременкова², И.Л. Карпенко¹, С.Н. Кочетков¹, Л.А. Александрова¹

¹Институт молекулярной биологии имени В. А. Энгельгардта РАН

Российская Федерация, 119991, Москва, ул. Вавилова, 32.

²Научно-исследовательский институт по изысканию новых антибиотиков имени Г.Ф. Гаузе

Российская Федерация, 119435, Москва, ул. Большая Пироговская, 11.

*e-mail: S2375N@yandex.ru

Разработан эффективный метод синтеза 5-модифицированных производных 2-тио-6-аза-2'-дезоксинуридина. Подтверждена их аномерная структура, исследована их цитотоксичность, противобактериальная и противовирусная активность.

A new effective method of 5-modified 2-thio-6-aza-2'-deoxyuridine derivatives synthesis was developed. Their anomeric structure was confirmed. Their cytotoxicity, antibacterial and antiviral activity were studied.

Проблема лечения инфекционных заболеваний осложняется возникновением резистентности патогенов к применяемым препаратам. Очевидно, что существует острая необходимость в создании принципиально новых лекарств, действующих на новые мишени и активных в отношении резистентных штаммов.

Терапия вирусных инфекций часто основывается на использовании производных природных нуклеозидов [1]. К примеру, была обнаружена способность производных 2-тио-6-азауридина ингибировать рост вируса простого герпеса (HSV-1, HSV-2) [2]. Однако противобактериальная активность этих соединений не была исследована.

Исходя из этих данных, нам представлялось целесообразным провести синтез 2-тио-6-азапроизводных 2'-дезоксинуридина, содержащих заместители при С-5 атоме нуклеинового основания (**5**, **6**) с целью дальнейшего исследования их активности против микроорганизмов и вирусов.

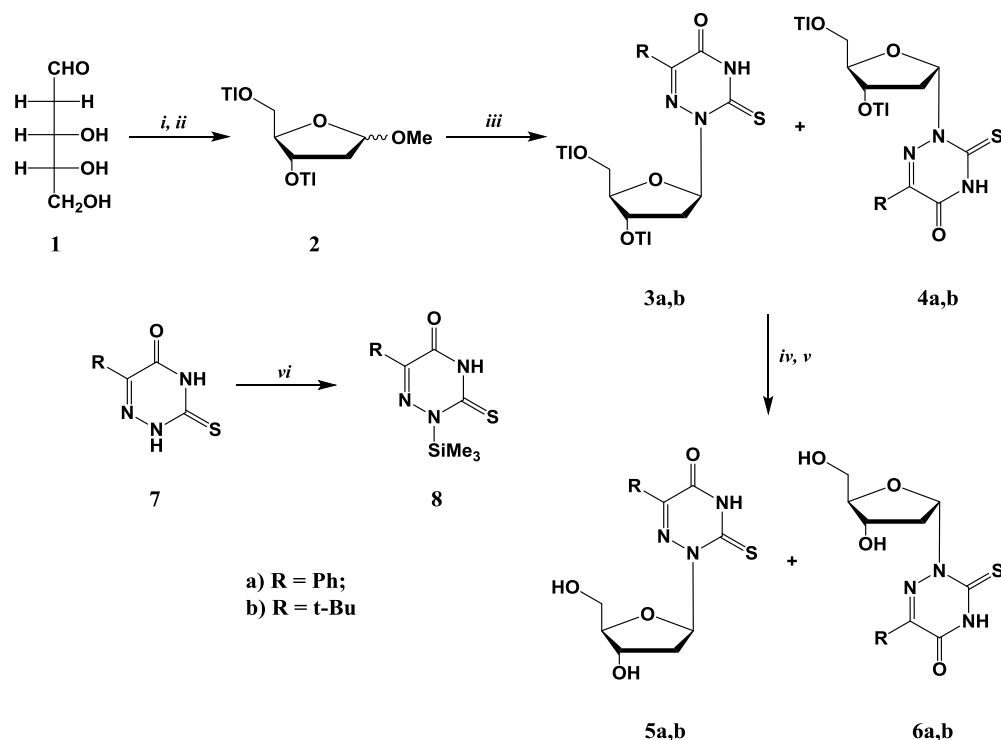


Схема 1. Реагенты и условия: (i) CH₃OH, AcCl, 0 °C, (ii) Py, TiCl₄, 0 °C, (iii) **8**, CH₃CN, Me₃SiOTf, 82 °C, (iv) MeOH, NaOMe, 25 °C, (v) 0.1M HCl, (vi) CH₃CN, BSA, 82 °C.

На первом этапе работы синтез α и β аномеров [2-тио-5-замещенного-6-аза]-2'-дезоксинуридина осуществлялся по методу Форбрюггена (Схема 1) [3]. Целью работы не являлся синтез только «природного» β -аномера, поскольку нами ранее было показано, что ингибирующей активностью в отношении *M. tuberculosis* могут обладать как α -, так и β -аномеры 5-модифицированного 2'-дезоксинуридина [4]. Однако данный метод приводил к неудовлетворительным выходам продуктов. Поэтому нами был предложен альтернативный способ синтеза, включающий в себя реакцию трансгликозилирования (Схема 2). Этот метод оказался более простым, предполагал использование коммерчески доступного тимидина и давал более высокие выходы.

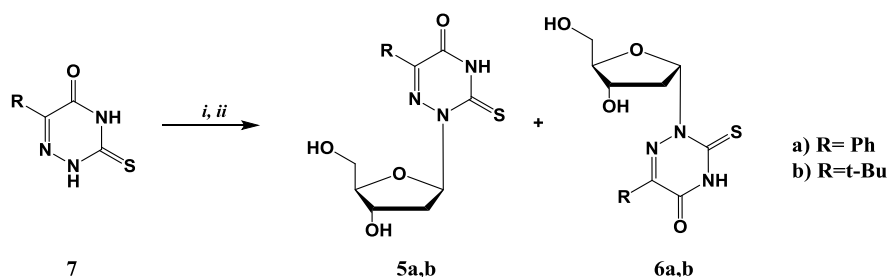


Схема 2. Реагенты и условия: (i) Тимидин, CH_3CN , BSA, 82 °С, (ii) Дихлоэтан, Me_3SiOTf , 83 °С.

Аномерная структура нуклеозидов была установлена методом двумерной ЯМР-спектроскопии с ядерным эффектом Оверхаузера (NOESY).

Цитотоксичность синтезированных соединений была оценена по МТТ-тесту [5]. Соединения не проявили цитотоксичности на культурах клеток Vero и K562. Среди синтезированных соединений выявлены ингибиторы вирусов герпеса и осповакцины. Антибактериальные свойства будут сообщены.

Работа проводилась при финансовой поддержке грантов РНФ № 14-50-00060 и РФФИ № 17-04-00536.

Литература

1. E. De Clercq: *Curr. Opin. Virol.*, **2**, 572 (2012);
2. W. L. Mitchell, D. I. C. Scopes: *J. Med. Chem.*, 1986, **29**, 809-816;
3. U. Niedballa, H. Vorbruggen: *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **9**, 461-462 (1970);
4. L.A. Alexandrova, P. Herdewijn: *Bioorg. Med. Chem.*, **23**, 7131-7137 (2015);
5. M. Niks, M. Otto: *J. Immunol. Methods*, **130**, 149-151 (1990).

УДК 577.113.(4+6), 77.021.133:547.712

ПОСТАНОВКА МЕТОДА ФЛУОРЕСЦЕТНОГО МЕЧЕНИЯ МОДИФИЦИРОВАННОГО МОНОНУКЛЕОТИДА 5-(АМИНАЛЛИЛ)-2'-ДЕЗОКСИУРИДИН-5'-ТРИФОСФАТА АКТИВИРОВАННЫМ N-ГИДРОКСИСУКЦИМИДНЫМ ЭФИРОМ

А.В. Панфилов^{1*}, Ю.М. Константинов², М.В. Кулинченко²

¹ФГБОУ ВО Иркутский Государственный Университет

Российская Федерация, 664003, г. Иркутск, ул. Карла Маркса, 1.

²Сибирский институт физиологии и биохимии растений Сибирского отделения

Российской академии наук (СИФИБР СО РАН),

Российская Федерация, 664033, г. Иркутск, ул. Лермонтова, 132, а/я 317.

e-mail: panfilov.alexander@mail.ru

С помощью термостабильной *Dream Taq*-полимеразы в процессе полимеразной цепной реакции (ПЦР) *in vitro* в двуцепную ДНК встроен комплементарно модифицированный мононуклеотид 5-(аминоаллил)-2'-дезоксинуридин-5'-трифосфат (AA-dUTP). Проведены постсинтетическое флуоресцентное мечение полученной амино-ДНК со встроенным модифицированным мононуклеотидом N-гидроксисукцимидным эфиром (Cy3-SE), детекция и определение концентрации полученного ПЦР продукта лазерной спектроскопией.

During PCR, *in vitro*, a modified mononucleotide 5-(aminoallyl)-2'-deoxyuridine-5'-triphosphate (AA-dUTP) is inserted in the double-stranded DNA by thermostable *Dream Taq* polymerase. The obtained amino-DNA with inserted modified mononucleotides was labeled post-synthetically using the N-hydroxysuccinimide ester (Cy3-SE) following by detection and determination of the PCR product concentration by laser spectroscopy.

Флуоресцентное мечение нуклеиновых кислот, дезоксирибонуклеиновой (ДНК) и рибонуклеиновой (РНК) является основным методом биодетекции в ДНК/РНК-диагностике, молекулярно-генетических исследованиях, секвенировании, геномном анализе, флуоресцентной микроскопии [1]. Например, предложен метод получения олигонуклеотидных зондов *TaqMan*, основанный на постсинтетическом “клик”-мечении флуоресцентными молекулярными маркерами [2]. Флуоресцентное мечение имеет большую ценность во многих областях, включая протеомику, метаболомию, геномную инженерию растений (трансгенез) [3]. В молекулярно-генетических исследованиях существует необходимость в разработке методов быстрого анализа специфических последовательностей в ДНК.

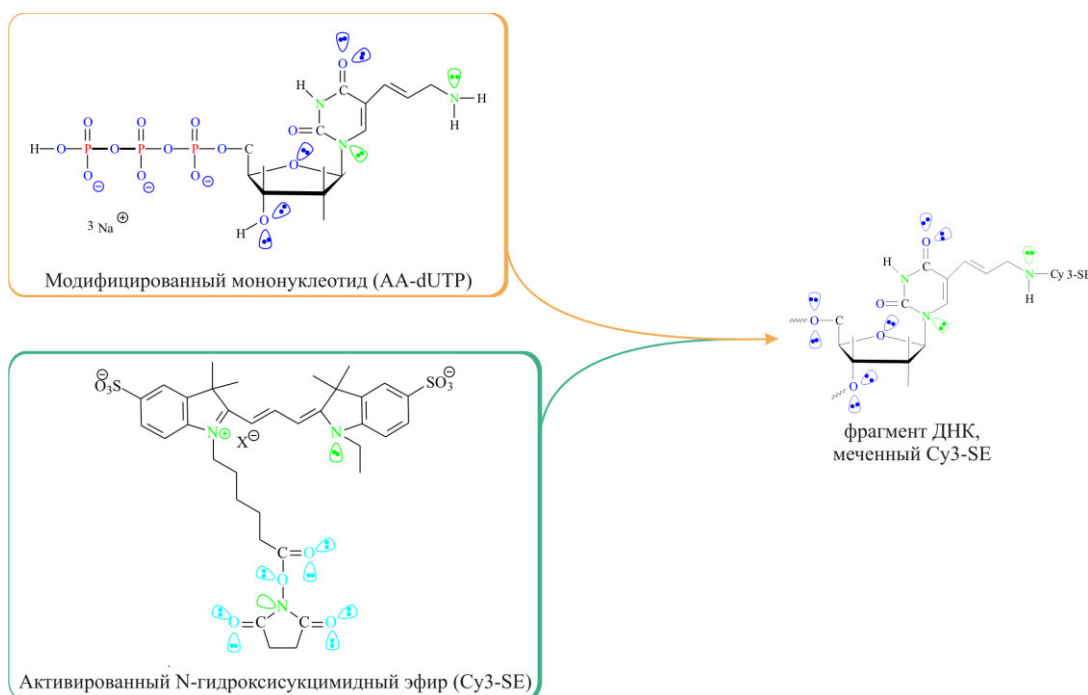


Рис. 1. Схема мечения ДНК фрагмента флуоресцентным красителем N-гидроксисукцимидным эфиром Cy3-SE (NHS-ester).

Флуоресцентное мечение молекул ДНК/РНК, проводимое с использованием, в основном, цианиновых красителей с полиеновой структурой в транс-форме [4], позволяет идентифицировать точечные мутации в генах, детектировать локальную модификацию и конформацию в биополимерах сложного строения. Задача исследования состоит в том, чтобы комплементарно dTTP встроить минорный компонент - модифицированный мононуклеотид 5-(аминоаллил)-2'-дезоксинуридин-5'-трифосфат (AA-dUTP) - *in vitro*, с помощью ферментативного включения в двунитевую ДНК термостабильной Dream Taq-полимеразой в процессе полимеразной цепной реакции (ПЦР) (рис. 1). Образование ковалентной химической связи между амиолинкером (AA-dUTP) и N-гидроксисукцимидным эфиром (Su3-SE) в ходе постсинтетической инкубации позволяет осуществить флуоресцентное мечение полученной амино-ДНК со встроенным модифицированным мононуклеотидом, с последующими детекцией и определением концентрации полученного ПЦР продукта лазерной спектроскопией на приборе NanoPhotometr.

Литература

1. Bentley, D. R. et al. // "Accurate Whole Human Genome Sequencing Using Reversible Terminator Chemistry" Nature 2008, p. 53-59.
2. С. В. Васильева, Е. А. Буракова, Л. Г. Жданова, М. С. Анисименко, Д. А. Стеценко. // Биоорг. Хим. 2017. Т.43. С. 51-58.
3. Ranasinghe, R. T.; Brown, T. // "Fluorescence Based Strategies for Genetic Analysis", Chem. Commun. 2005, p. 5487-5502.
4. Alexander P. Gorka, Roger R. Nani and Martin J. Schnermann. // Organic and Biomolecular Chemistry. Cyanine polyene reactivity: scope and biomedical applications. 2015. p. 1-3.

БИОЛОГИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ НАНОКОМПОЗИТОВ СЕЛЕНА И АРАБИНОГАЛАКТАНА

А.И. Перфильева¹, И.В. Клименков^{2,3}, И.А. Граскова¹, Б.Г. Сухов⁴

¹Сибирский институт физиологии и биохимии растений Сибирского отделения Российской академии наук,

Российская Федерация, 664033, г. Иркутск, ул. Лермонтова, 132.

²Лимнологический институт Сибирского отделения Российской академии наук, Российская Федерация, 664033, г. Иркутск, ул. Улан-Баторская, 3.

³Иркутский государственный университет

Российская Федерация, 664003, г. Иркутск, ул. Карла Маркса, 1.

⁴Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского Сибирского отделения Российской академии наук, Российская Федерация, 664033, г. Иркутск, ул. Фаворского, 1

e-mail: alla.light@mail.ru

Созданы и охарактеризованы антимикробные нанобиокомпозицы, представляющие собой наночастицы селена, инкапсулированные в биогенную матрицу арабиногалактана листовницы сибирской. Изучено влияние нового селенсодержащего наноконпозита на бактериальный фитопатоген картофеля *Clavibacter michiganensis* ssp. *sepedonicus*. С использованием различных методов микроскопии показано, что комплекс арабиногалактана с наноселеном обладает бактерицидным эффектом. Инкубация бактерий с наноконпозитом в течение 24 ч приводит к изменению морфологии клеток и их гибели.

*The antimicrobial nanobiocomposite representing the selenium nanoparticles encapsulated in a biogenous matrix of an arabinogalaktan of a larch Siberian is created and characterized. Influence of a new selen-containing nanocomposite on a bacterial phytopathogen of *Clavibacter michiganensis* ssp. *sepedonicus* potatoes is studied. It is shown that the complex of an arabinogalaktan with nanoselenium has bactericidal effect. An incubation of nanocomposite with bacterial cells for 24 h leads to the change in their morphology, and further death.*

Цель работы – создание селенсодержащего наноконпозита арабиногалактана и изучение его влияния на фитопатогенную бактерию *Clavibacter michiganensis* ssp. *sepedonicus* (Cms).

Исследуемый в настоящей работе наноконпозит селена был синтезирован из природного полисахарида арабиногалактана и наночастиц селена.

Микроскопическое исследование наноконпозита осуществляли с помощью просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ). Наночастицы селена хорошо визуализируются в ПЭМ, имеют форму, близкую к сферической, размер от 60 нм. Очевидно, что наночастицы достаточно равномерно распределены в полисахаридной матрице.

Исследование наноконпозита с помощью аналитического растрового сканирующего электронного микроскопа на увеличении 18000 раз позволило выявить, что полимерные частицы наноконпозита имеют объемную разветвленную форму арабиногалактана с четко выраженными округлыми образованиями диаметром от 0,222 до 0,433 мкм.

В центре этих округлых структур находится Se, что четко видно на карте распределения и подтверждается методом ЭДС – анализа. В состав матрицы входят также P и Si.

Второй частью работы являлось исследование биологического эффекта наноконпозитов селена. Для этого наноконпозит селена инкубировали с бактериальными клетками возбудителя кольцевой гнили – бактерией *Cms* в течение суток, после чего производили микроскопические исследования бактериальных клеток и изучение влияния наноконпозитов селена на важнейший процесс для бактерий – биопленкообразование.

Результаты исследований бактерий после инкубации с наноконпозитами на сканирующем зондовом электронном микроскопе показали, что бактерии после инкубации с наноконпозитами селена теряли нативную форму, поверхность их клеток становилась неровной, на ней наблюдались прикрепленные наночастицы селена. Вследствие прикрепления наночастиц селена к поверхности бактерий, они теряли тургор; в результате нарушения мембранного потенциала наблюдался выход содержимого клеток наружу.

Далее нами были сделаны срезы бактериальных клеток, прошедших инкубацию с наноконпозитом селена. С помощью просвечивающей электронной микроскопии было показано,

что после инкубации бактерий с нанокмползитом разрушалась клеточная стенка бактерий, и наблюдался выход содержимого клетки наружу, что привело к гибели патогенной бактерии.

Также нами был проверен биологический эффект синтезированных нанокмползитов селена на важнейшее свойство бактерий – способность образовывать биопленки. Было показано, что инкубация бактерий с нанокмползитом значительно снижает этот показатель.

Полученный результат о влиянии нанокмползитов на биопленкообразование *Sts* является чрезвычайно важным, так как известно, что исследуемая бактерия способна образовывать внутри стебля картофеля биопленки, приводящие к закупорке сосудов растений, что вызывает у них вилт и пожелтение листьев.

Таким образом, были созданы бионанокмползиты селена, состоящие из растительного компонента арабиногалактана и плотно упакованных в него наночастиц селена. Определены размеры и форма наночастиц селена. Благодаря строению композита, – помещению токсичных частиц селена в арабиногалактан, нанокмползит селена способен осуществлять точечную доставку наночастиц в бактериальную клетку. Инкубация нанокмползита с бактериальными клетками приводит к адгезии наночастиц селена на их поверхности, что способствует нарушению мембранного потенциала, и, как следствие, гибели бактерий.

Работа выполнена при использовании оборудования ЦКП «Биоаналитика» и коллекции бактерий «Биоресурсного центра» Сибирского института физиологии и биохимии растений СО РАН (г. Иркутск), а также при использовании оборудования ЦКП Лимнологического института. Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (РФФИ мол_а № 16-34-00806).

УДК 546.772

ВОДОРАСТВОРИМЫЕ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ КЛАСТЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ МОЛИБДЕНА

Е.В. Свеженцева^{1,2}, Ю.А. Воротников², А.О. Соловьева³, М.А. Шестопапов^{1, 2, 3}, Ю.В. Миронов^{1,2}

¹Новосибирский государственный университет

Российская Федерация, 630090, г. Новосибирск, ул. Пирогова, 2.

²Институт неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН

Российская Федерация, 630090, г. Новосибирск, просп. ак. Лаврентьева, 3.

³Научно-исследовательский институт экспериментальной и клинической медицины

Российская Федерация, 630117, г. Новосибирск, ул. Тимакова, 2.

email: esvezhentseva@gmail.com

Целью данной работы является синтез и характеристика водорастворимых люминесцентных материалов на основе кластерных комплексов молибдена, а также изучение их биологических свойств. В ходе работы были получены и детально изучены соединения $\{Mo_6I_8\}@matrix$, где в качестве матрицы выступает декстран и декстран полиальдегиды.

This work aims at synthesis and characterization of water-soluble luminescent materials based on molybdenum cluster complexes and studying their biological properties. In this work compounds $\{Mo_6I_8\}@matrix$ (matrix = dextran and dextran polyaldehydes) were obtained and investigated in detail.

Октаэдрические галогенидные кластерные комплексы молибдена могут найти ряд применений в биологии и медицине, благодаря таким свойствам, как люминесценция в видимой и ближней инфракрасной областях и способность генерировать синглетный кислород. Однако, для применения в живых системах, соединения должны быть устойчивы в водном растворе при физиологическом pH, а также обладать низкой токсичностью. Один из возможных путей достижения данной цели – включение кластерных комплексов в водорастворимую биосовместимую органическую матрицу.

В данной работе в качестве органических матриц были выбраны природный органический полисахарид декстран с молекулярной массой 70 кДа (DEX70) и его окисленные формы – декстран полиальдегид (DPA70-2 и DPA70-15). В качестве исходного кластерного комплекса было выбрано соединение с лабильными нитратными терминальными лигандами состава $(Bu_4N)_2[\{Mo_6I_8\}(NO_3)_6]$. Включение кластерного комплекса в матрицы проводили в растворе диметилсульфоксида. В ходе данной работы были подобраны оптимальные условия синтеза (время реакции, соотношение и концентрация реагентов) для получения водорастворимых материалов с наибольшим содержанием кластерного комплекса.

С помощью атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой было определено содержание молибдена во всех полученных материалах. Исходя из полученных данных видно, что в наиболее окисленный полимер DPA70-15 включается большее количество кластерного комплекса молибдена.

Были изучены люминесцентные свойства всех полученных соединений (рис. 1). Из этих данных видно, что наилучшими фотофизическими характеристиками обладает материал на основе DPA70-15. Квантовый выход для твердого образца $\{Mo_6I_8\}@DPA70-15$ составляет 12%.

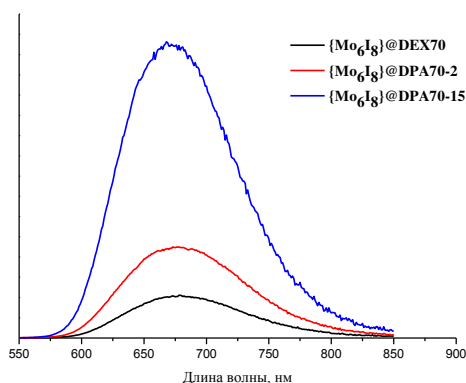


Рис. 1. Спектры люминесценции для $\{Mo_6I_8\}@DEX70$, $\{Mo_6I_8\}@DPA70-n$ ($n = 2, 15$)

Также были исследованы биологические свойства полученных материалов на культурах раковых клеток линии Нер2. С помощью МТТ-теста было установлено, что все исследуемые соединения проявляют низкую цитотоксичность во всём диапазоне исследуемых концентраций (рис. 2). Таким образом, концентрацию полумаксимального ингибирования ($ИК_{50}$) установить не удалось.

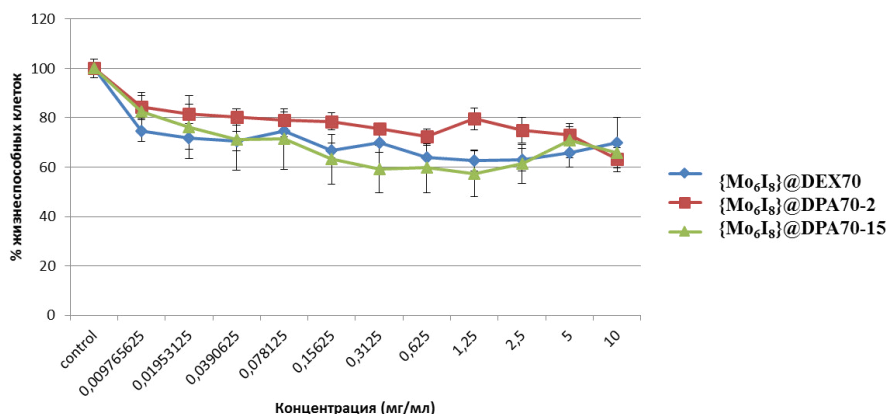


Рис. 2. Жизнеспособность клеток линии Нер-2, инкубированных с {Mo₆I₈}@DEX70, {Mo₆I₈}@DPA70-n (n = 2, 15)

С помощью проточной цитометрии было показано, что интенсивность люминесценции клеток линии Нер-2, обработанных водным раствором материала {Mo₆I₈}@DPA70-15, значительно выше, чем люминесценция контрольных (рис. 3). Следовательно, материал на основе DPA70-15 проникает в клетки.

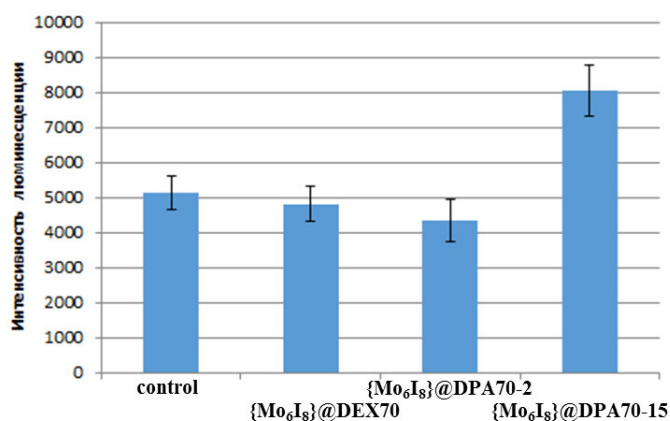


Рис. 3. Клеточное проникновение {Mo₆I₈}@DEX70, {Mo₆I₈}@DPA70-n (n = 2, 15), определенное с помощью проточной цитометрии.

В свою очередь, соединения на основе кластерных комплексов молибдена и DEX70 не проявляют фотоиндуцированную цитотоксичность.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда (проект № 15-15-10006)

ФИТОСТЕРИНОВЫЙ ПРОФИЛЬ ТКАНЕЙ *IN VITRO* НЕКОТОРЫХ ХВОЙНЫХ

Н.В. Семёнова, В.Н. Шмаков, Л.В. Дударева

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Сибирский институт физиологии и биохимии растений СО РАН
Российская Федерация, 664033, Иркутск, ул. Лермонтова, 132.
e-mail: tashasemyonova@mail.ru

Исследован фитостериновый профиль хвои и каллусов *Larix sibirica* Ledeb, *Pinus sylvestris* L., *Picea pungens* Engelm., *P. koraiensis* Siebold & Zucc. Показано, что в состав фитостеринов всех исследуемых объектов входят: кампестерин, стигмастерин, β -ситостерин, а также незначительное количество холестерина. Установлено, что содержание и качественный состав стероидов в хвое и культуре тканей хвойных растений, а также у клеточных линий с разной степенью эмбриогенности, имеют существенные отличия. Этот факт может указывать на вовлеченность фитостеринов в процессы дифференцировки в культуре ткани хвойных растений.

The phytosterol profile of needles and callus *Larix sibirica* Ledeb, *Pinus sylvestris* L., *Picea pungens* Engelm., *P. koraiensis* Siebold & Zucc. was investigated. It was shown that phytosterols of all investigated objects include: campesterol, stigmasterol, β -sitosterol, and also an unsubstantial amount of cholesterol. It was established that the content and qualitative composition of sterols in needles and in tissues culture of coniferous plants, as well as in cell lines with various degrees of embryogenicity, were significantly different. This fact may indicate the involvement of phytosterols in the processes of differentiation in tissue culture of coniferous plants.

Природные процессы, приводящие к естественному уменьшению ареала хвойных, усугубляются постоянно возрастающим антропогенным воздействием. Поэтому восстановление коренных типов леса на лесосеках прошлых лет, повышение продуктивности и биоэкологической устойчивости лесов на биогеоэкологическом уровне и сохранение водоохранной роли лесных насаждений является первостепенной задачей [1]. Для ее решения необходимо сочетать методы традиционной селекции с современными биотехнологическими приемами (такими как получение и использование культур клеток *in vitro*), являющимися важным инструментом в физиолого-биохимических исследованиях [2]. Культивирование растений вызывает изменения метаболической активности клеток и химического состава тканей по сравнению с исходным растением. Успешное использование биотехнологических методов невозможно без подробного изучения таких изменений, в первую очередь в составе белков, углеводов и липидов. Известно, что такие липидные соединения, как растительные стерины (фитостерины) являются жизненно важными компонентами мембран – играют не только структурную, но и регуляторную роль в клеточных процессах.

Наиболее распространенными фитостеринами являются β -ситостерин, стигмастерин и кампестерин. β -ситостерин и кампестерин, играют значительную роль в упорядочивании жирнокислотных цепей в мембране, что может влиять на ее проницаемость для воды и ионов, а также на активность мембраносвязанных белков. Стерины могут быть вовлечены в процессы адаптации растительных мембран к изменениям температуры, могут модулировать активность мембраносвязанных ферментов. Например, стигмастерин и холестерин регулирует активность Na^+/K^+ -АТФазы в клетках растений. Известно также, что β -ситостерин и стигмастерин играют ключевую роль в клеточной дифференциации и пролиферации. Полученные к настоящему времени данные свидетельствуют о том, что стерины служат сигнальными и/или регуляторными молекулами, вовлеченными в процессы роста и развития растения [3]. Поэтому, для понимания особенностей липидного обмена при культивировании тканей у хвойных, представляется необходимым выявить отличия в составе фитостеринов в культуре *in vitro* и в тканях растений, произрастающих в естественных условиях. В связи с вышеизложенным, целью представляемой работы был сравнительный анализ состава фитостеринов каллусов и хвои *Larix sibirica* Ledeb, *Pinus sylvestris* L., *Picea pungens* Engelm., *P. koraiensis* Siebold & Zucc.

В качестве объектов исследования были использованы хвоя и каллусы *P. sylvestris*, *P. pungens*, *P. koraiensis*, а также хвоя и каллусы *L. sibirica* с разным эмбриогенным потенциалом. Показано, что в состав фитостеринов всех исследуемых объектов входят: кампестерин, стигмастерин, β -ситостерин, а также незначительное количество холестерина. β -ситостерин является

доминирующим компонентом как для хвои, так и для каллусов всех видов, что является характерным для растительных объектов. Обычно, соотношение преобладающих стеридов растений составляет примерно 70% β -ситостерина, 5% стигмастерина и 20% кампестерина (или >70% 24-этилстеридов и <30% 24-метилстеридов) [4]. В нашем исследовании содержание β -ситостерина в ряде случаев превышало 90%. Авторами [5] показано что основным компонентом фитостеридов хвои *Larix decidua* является β -ситостерин (95%). Особый интерес представляют данные полученные для лиственницы сибирской, поскольку для анализа использовались каллусы с разным эмбриогенным потенциалом. Для лиственницы максимальное количество β -ситостерина содержалось в тканях неэмбриогенного каллуса, не образующего регенерантов (Кл 23) - 14,78 мг/г сухого веса, минимальное его содержание (1,12 мг/г сухого веса) обнаружено в тканях эмбриогенного каллуса, не дающего регенерантов (Кл 10). Для каллусов, формирующих регенеранты, содержание β -ситостерина составляло 6,00 мг/г сухого веса, а для хвои лиственницы 9,95 мг/г сухого веса. Известно, что снижение содержания кампестерина влечет за собой снижение содержания brassinosteroidов, что, в свою очередь, вызывает торможение роста и развития растений. Нами показано, что, действительно, для эмбриогенных каллусов содержание кампестерина вдвое выше в тканях клеточных линий, дающих регенеранты, чем у клеточных линий, не способных к их образованию.

Анализ полученных результатов показывает, что содержание и качественный состав стеридов в хвое и культуре тканей хвойных различается как между интактным растением и каллусами, так и между клеточными линиями с разным потенциалом эмбриогенности (в случае лиственницы). Выявленные различия могут указывать на вовлеченность фитостеридов в процессы дифференцировки в культуре ткани хвойных растений.

Дальнейшее изучение закономерностей изменений состава фитостеридов в ходе эмбриогенеза хвойных в культуре *in vitro* позволит выяснить биологическую роль перестроек липидного метаболизма на начальных стадиях формирования зон вторичной дифференцировки.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ_Сибирь_14-44-04118

Литература

1. Бебия С.М. Лесные ресурсы черноморского побережья Кавказа: проблемы и перспективы их рационального использования // Сибирский лесной журнал. 2015. №1. С. 9-24.
2. Пак Э.М., Иваницкая А.С., Двойнина Л.М., Третьякова И.Н. Эмбриогенный потенциал длительно пролиферирующих клеточных линий *Larix sibirica in vitro* // Сибирский лесной журнал. 2016. №1. С. 27-38.
3. Валитова Ю.Н., Сулкарнаева А.Г., Минибаева Ф.В. Растительные стериды: многообразие, биосинтез, физиологические функции // Биохимия. 2016. Т. 81. №8. С. 1050-1068.
4. Сулкарнаева А.Г. Состав стеридов и активность генов C24-стерид метилтрансферазы *Triticum aestivum* при стрессе. Автореф. дис. канд. биол. наук. Казань. 2016. 157 С.
5. Goad L.J., Goodwin T.W. Studies on phytosterols biosynthesis: the sterols of *Larix decidua* leaves // European J. Biochem. 1967. V. 1. P. 357-362.

УДК 54.05

СИНТЕЗ И БИОРАСПРЕДЕЛЕНИЕ ГЕТЕРОГЕННЫХ СТРУКТУРНО-ОРГАНИЗОВАННЫХ ГЛИКОКОНЬЮГАТОВ

Р.Р. Сибгатуллина¹, Л.З. Латыпова¹, А. Огура², К. Фуджики², А.М. Хабибрахманова¹, Т. Тахара³, С. Нозаки³, С. Урано³, Х. Оное³, Я. Ватанабе³, К. Танака^{1,2}, А.Р. Курбангалиева¹

¹ Лаборатория биофункциональной химии, Химический институт им. А. М. Бутлерова, Казанский федеральный университет, Российская Федерация, 420008, г. Казань, ул. Кремлевская, 18.

² Лаборатория биофункциональной и синтетической химии, Национальный институт естественных наук RIKEN, Япония, 351-0198, Сайтама, г. Вако, Хиросава, 2-1.

³ Центр технологий наук о жизни, Национальный институт естественных наук RIKEN, Япония, 650-0047, Хьего, г. Кобе, Чуо-ку, Минатодзима-минамимачи, 6-7-3.

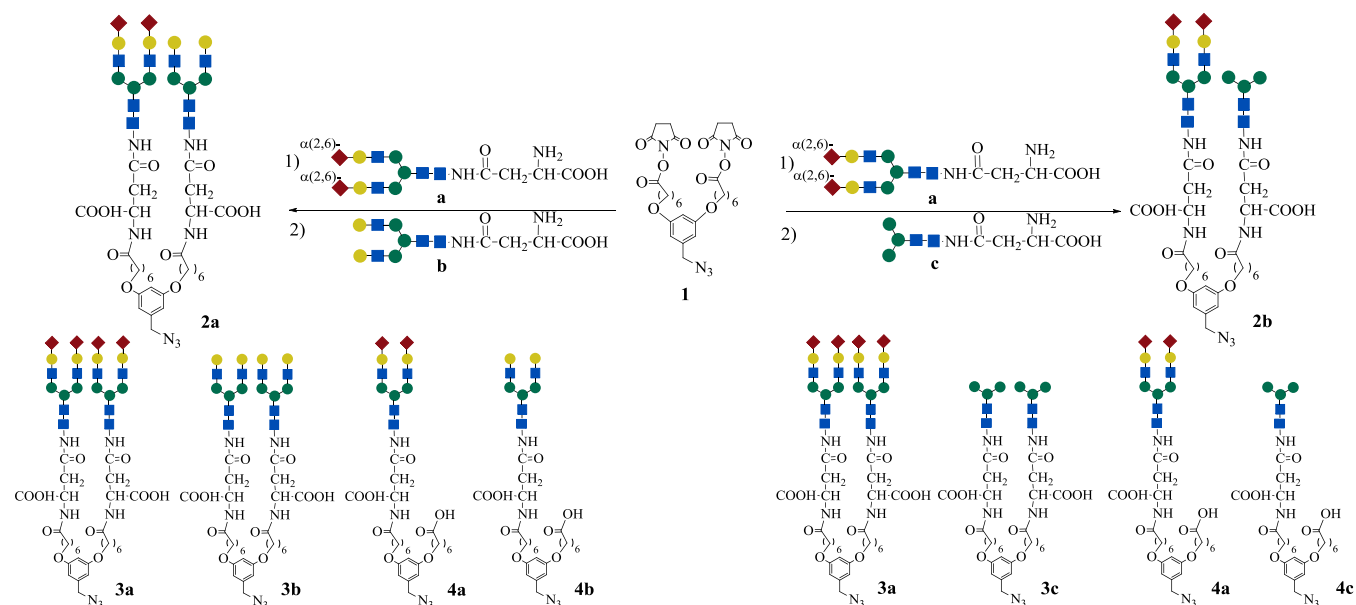
e-mail: regina.sibgatullina@mail.ru

В рамках данной работы разработан метод синтеза гетерогенных структурно-организованных N-гликоконъюгатов на основе альбумина. Методом неинвазивной флуоресцентной микроскопии изучено биоповедение гликокластеров в организмах мышей.

Within the framework of this project, we have developed method for the synthesis of structurally well-defined heterogeneous N-glycoconjugates on the base of albumin. Glycoclusters behavior was studied on the mice models with the use of noninvasive fluorescence imaging.

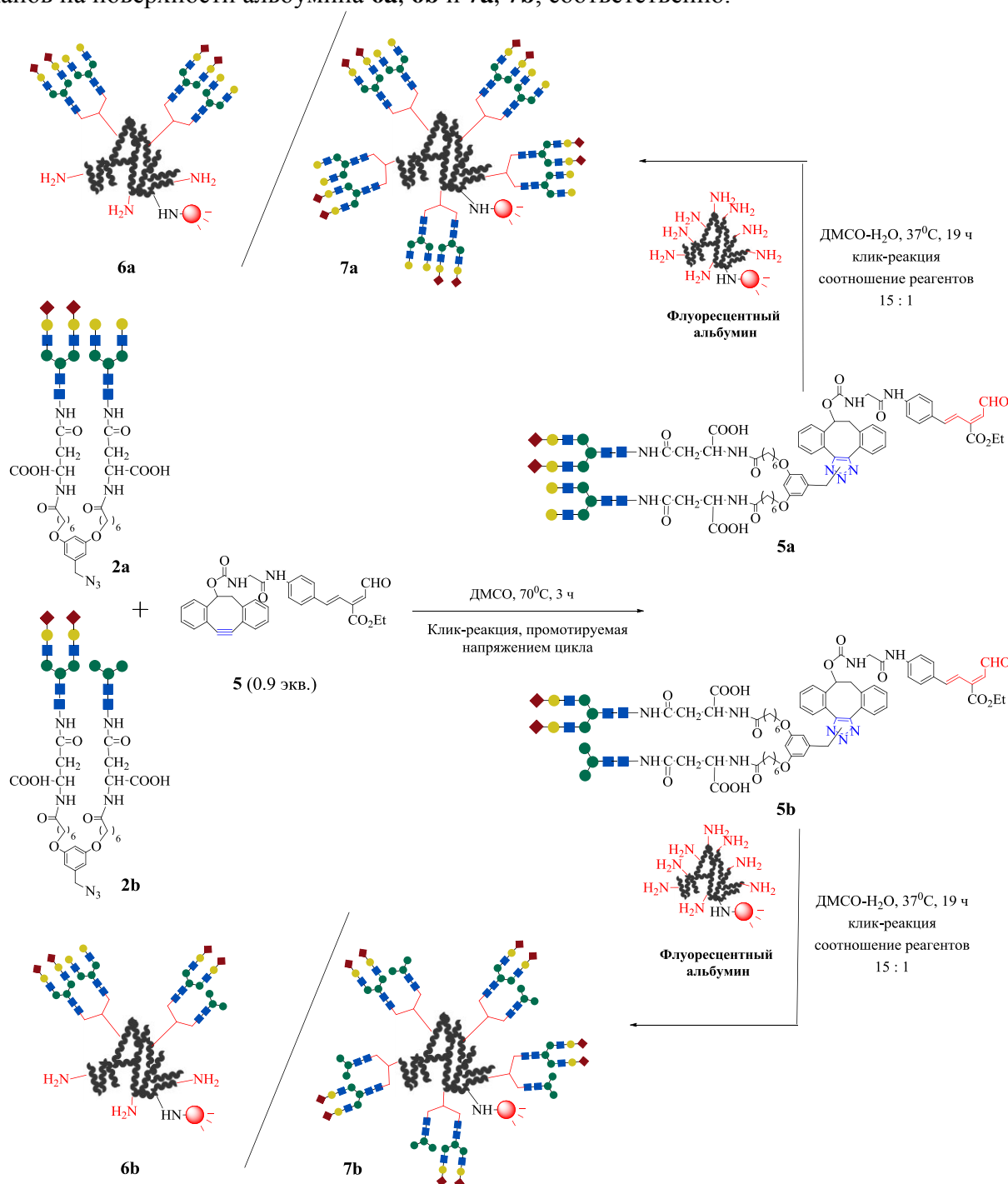
Живые организмы используют все разнообразие простых и сложных углеводов и различных гликоконъюгатов для обеспечения своей жизнедеятельности. Аспарагин-связанные гликаны (N-гликаны) и их гликоконъюгаты играют особенно важную роль в таких явлениях, как врожденный иммунный ответ, адгезия клеток или опосредованная рецепторами сигнальная трансдукция, которые основаны на распознавании клеточной поверхности с помощью механизмов распознавания образов. Важной составляющей этих механизмов являются эффекты мультивалентности и гетерогенности, свойственные гликанам. Данная работа посвящена разработке метода синтеза структурно-организованных гетерогенных N-гликокластеров на основе альбумина и изучению их поведения *in vivo*.

Для решения синтетической задачи фрагменты двух различных гликанов были предварительно введены в единую азид-содержащую структуру и, для последующего связывания с альбумином, была использована стратегия двух последовательных клик-реакций [1, 2]. На первом этапе нами был осуществлен дизайн и пятистадийный синтез нового органического соединения **1**, содержащего такие структурные фрагменты, как азидная группа и две активированные N-гидроксисукцинимидом карбоксильные функции, которые далее позволили ввести остатки двух разных гликанов и осуществить биоконъюгацию с белком.

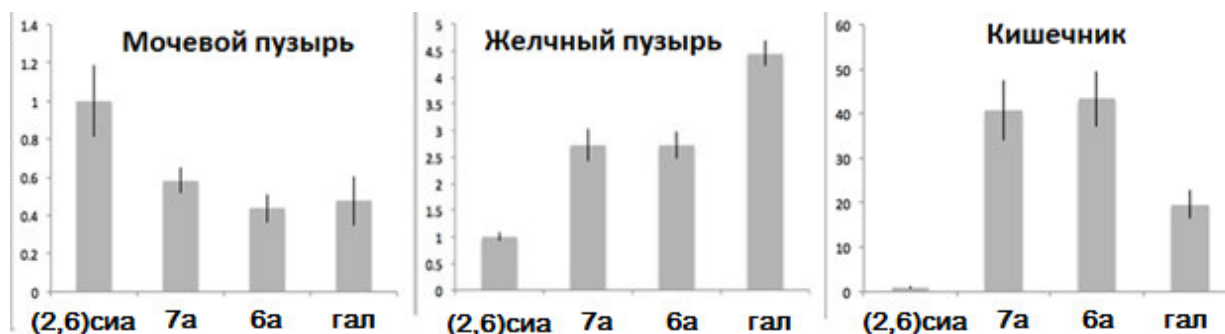


Реакция азида **1** с двумя различными гликанами **a** и **b** или **a** и **c** (гликан **a** с терминальной $\alpha(2,6)$ -сиаловой кислотой, гликан **b** с терминальным фрагментом галактозы, гликан **c** с терминальным фрагментом маннозы) приводит к образованию смеси ди- и монозамещенных продуктов. Использование метода ВЭЖХ позволило разделить продукты реакции и выделить в индивидуальном виде дизамещенные **2, 3** и монозамещенные **4a-c** гликаназиды [1].

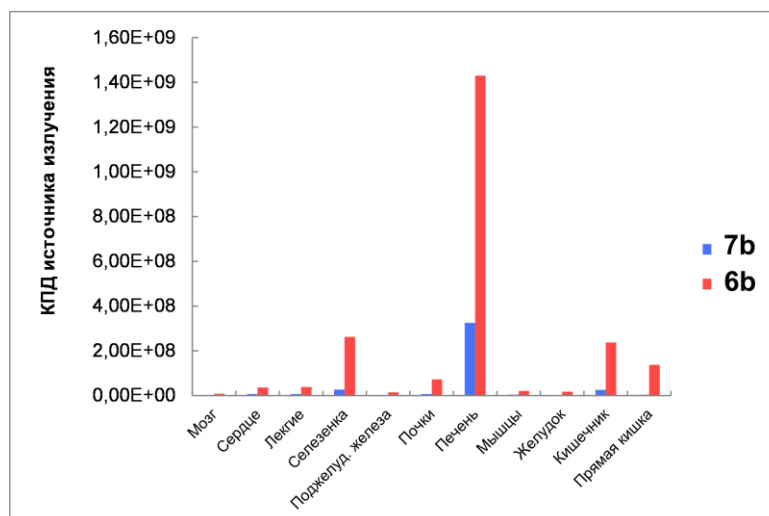
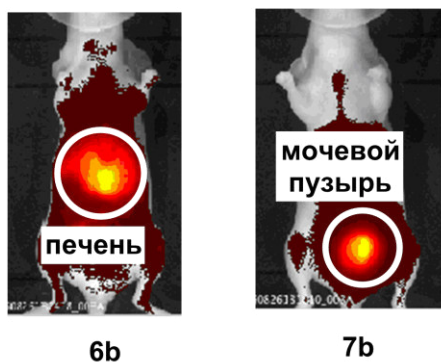
Последующая иммобилизация гетерогенных гликаназидов **2a** и **2b** на поверхность альбумина, несущего флуоресцентную метку, была проведена с использованием методики двух последовательных клик-реакций [2]. Во-первых, это клик реакция, промотируемая напряжением цикла (реакция азид-алкинового циклоприсоединения), между гликаназидом и ненасыщенным альдегидом **5**, содержащим фрагмент циклооктина. Во-вторых, была проведена последующая реакция β -азаэлектроциклизации полученного соединения с флуоресцентно меченым альбумином. Данная методика позволила эффективно иммобилизовать различное количество молекул гликанов на поверхность альбумина при варьировании концентрации промежуточных гликан-альдегидов **5a** и **5b**. Так, нами были получены гликоальбумины с 4 и 10 молекулами гликанов на поверхности альбумина **6a, 6b** и **7a, 7b**, соответственно.



Биоповедение синтезированных гликоальбуминов *in vivo* было изучено методом неинвазивной флуоресцентной микроскопии на мышинной модели. Ранее было показано, что гомогенные аналоги гликоальбуминов **6a** и **7a** преимущественно выводятся из организма через мочевой пузырь или через желчный пузырь и кишечник ((**2,6**)сиа – гомогенный $\alpha(2,6)$ -сиаловый гликоальбумин, **гал** – гомогенный галактозный гликоальбумин) [2]. Полученные нами гетерогенные гликоальбумины **6a** и **7a** показали промежуточную экскреционную способность при выведении через мочевой и желчный пузыри. Однако интенсивность флуоресценции в кишечнике была выше, чем у гомогенных аналогов, что позволяет предположить более быструю транслокализацию гетерогенных гликокластеров **6a** и **7a** из желчного пузыря в кишечник.



Кроме того, наблюдается различный характер биораспределения в зависимости от количества молекул гликанов на поверхности гликоальбуминов. Так, гликоальбумин **6b**, содержащий 4 молекулы гликана, предпочтительно накапливался в клетках печени, а гликоальбумин **7b**, содержащий 10 молекул гликанов, выводился из организма через мочевой пузырь.



Данная работа выполнена за счет средств субсидии, выделенной в рамках государственной поддержки Казанского (Приволжского) федерального университета в целях повышения его конкурентоспособности среди ведущих мировых научно-образовательных центров.

Литература

- Sequential double “clicks” toward structurally well-defined heterogeneous *N*-glycoclusters: the importance of cluster heterogeneity on pattern recognition *in vivo* / L. Latypova, R. Sibgatullina, A. Ogura, K. Fujiki, A. Khabibrakhmanova, T. Tahara, S. Nozaki, S. Urano, K. Tsubokura, H. Onoe, Y. Watanabe, A. Kurbangaliev, K. Tanaka // *Adv. Sci.* – 2017. – V. 4, iss. 2. – Art. № 1600394. – doi: 10.1002/advs.201600394.
- Visualizing trimming dependence of biodistribution and kinetics with homo- and heterogeneous *N*-glycoclusters on fluorescent albumin / A. Ogura, T. Tahara, S. Nozaki, K. Morimoto, Y. Kizuka, S. Kitazume, M. Hara, S. Kojima, H. Onoe, A. Kurbangaliev, N. Taniguchi, Y. Watanabe, K. Tanaka // *Sci. Rep.* – 2016. – V. 6. – P. 21797. – doi: 10.1038/srep21797.

СИНТЕЗ НОВЫХ БИОЛОГИЧЕСКИ-АКТИВНЫХ СТРУКТУР, СОДЕРЖАЩИХ 3-ФЕНОКСИФЕНИЛЬНЫЙ ФРАГМЕНТ

М.В. Синюк, Ю.В. Попов, Т.К. Корчагина, В.С. Лобасенко, С.В. Аникеева
 Волгоградский государственный технический университет
 Российская Федерация, 400131, г. Волгоград пр. Ленина, 28.
 e-mail: sinyuk.marishka@mail.ru

Материал содержит описание метода получения новых иминоэфиров, содержащих дифенилоксидный фрагмент, обладающих потенциальной биологической активностью.

The material contains a description of the method of obtaining new iminoethers containing diphenyloxy fragment, with potential biological activity.

Известно, что производные дифенилоксида обладают высоким индексом биологической активности, среди них найдены высокоэффективные антиоксиданты, антиаллергические, иммуномодулирующие и малотоксичные противовоспалительные нестероидные препараты. Например, нимесулид – N-(4-нитро-2-фенкоксифенил)метан сульфонанилид – обладает высокой биологической активностью, а именно, оказывает противовоспалительное, анальгезирующее и жаропонижающее действие [1].

В рамках данной работы [2], некоторые иминоэфиры N-(замещенной)-3-феноксибензойной кислоты были получены взаимодействием гидрохлоридов имидатов 3-феноксибензойной кислоты с хлорангидридами карбоновых кислот (хлорангидрид масляной кислоты, хлорангидрид капроновой кислоты, тиофенил-2-карбонилхлорид, 2-хлороникотиноилхлорид), по данной схеме [3]:

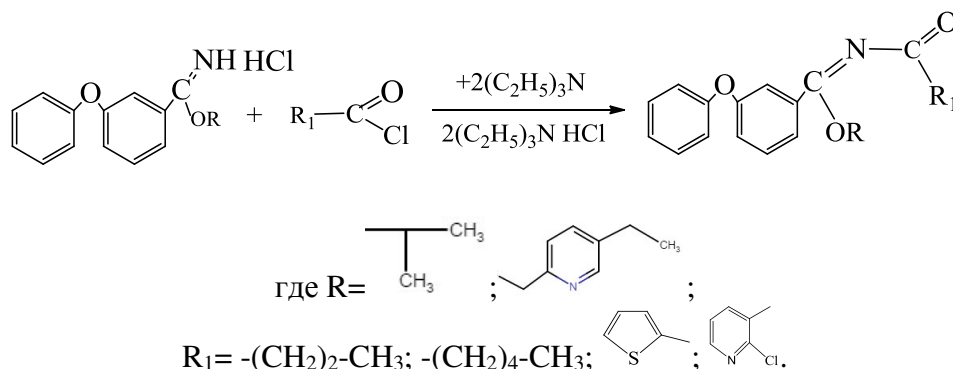


Рис.1. Схема получения иминоэфиров N-(замещенной)-3-феноксибензойной кислоты

Синтез проводили при температуре 60-65 °С в течение 2 часов при мольном соотношении реагентов и двукратном избытке триэтиламина в среде абсолютного 1,4-диоксана [4]. Триэтиламин выступал в роли акцептора хлористого водорода. При этом выходы целевых веществ составили 60-85%. Строение полученных соединений устанавливали ИК- и ЯМР ¹H – спектроскопией.

Литература

1. Применение нимесулида в педиатрической практике / И. П. Никишина [и др.] // Consilium Medicum Педиатрия. – 2006. – Т8 №1. – С. 123-129
2. Мишень-ориентированный поиск антидиабетических средств / Д. А. Алешин [и др.] ; под. ред. А. А. Спасова. – Волгоград : Издательство ВолГМУ, 2016. – С. 232
3. Синтез и фармакологическая активность производных 3-феноксибензойной кислоты / А. А. Спасов [и др.] // Журнал биорганической химии. – 2017. Т43 №2. – С. 189-196
4. Попов Ю.В. Производные дифенилоксида. Синтез, реакции и области применения : монография / Попов Ю.В., Корчагина Т.К., Лобасенко В.С.; ВолГТУ. - Волгоград, 2015. - 246 с.

СИНТЕЗ НОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ НУКЛЕОЗИДОВ С АКТИВНОСТЬЮ ПРОТИВ ВИЧ И ДРУГИХ ВИРУСОВ ЧЕЛОВЕКА

П.Н. Сольев, М.К. Куханова, М.В. Ясько, С.Н. Кочетков

Институт молекулярной биологии им. В.А. Энгельгардта Российской академии наук (ИМБ РАН);
Российская Федерация, 111991, г. Москва, ул. Вавилова, д.32.

Целью работы было создание ингибиторов репликации ВИЧ и других, сопутствующих ему вирусов. Были синтезированы карбаматные и фосфонатные депо-формы анти-ВИЧ препаратов зидовудина (3'-азидо-3'-дезокситимидина, AZT) и ламивудина (L-2',3'-дидезокси-3'-тиацитидина, ЗТС). Кроме того, разработаны схемы синтеза и получены новые ациклические фосфонатные производные пуринов, содержащие оксимный фрагмент в цепи. Изучена противовирусная активность конечных продуктов в культурах клеток, инфицированных ВИЧ, вирусами герпеса и гепатита С, определена цитотоксичность соединений, а фармакокинетические параметры отдельных депо-форм исследованы на животных моделях.

The aim of the work was to create the inhibitors of HIV replication and other related viruses. A set of new carbamate and phosphonate depot forms of antivirals zidovudine (3'-azido-3'-deoxythymidine, AZT) and lamivudine (L-2',3'-dideoxy-3'-thiacytidine, ZTC) has been synthesized. In addition, new acyclic phosphonate derivatives of purines containing oximes in the side-chain were designed and synthesized. The antiviral activity of the products in cell cultures infected with HIV, herpes viruses or hepatitis C virus has been studied, as well as cytotoxicity in uninfected cells; pharmacokinetics of the most promising depot forms of nucleosides was studied in the animal models.

За последние десятилетия были созданы эффективные противовирусные препараты на основе аналогов нуклеозидов, ставшие основой высокоактивной антиретровирусной терапии. Многим из применяемых препаратов присущи недостатки, такие как плохая растворимость, токсические побочные эффекты при длительном использовании препаратов, а также неизбежное возникновение резистентных к ним штаммов вируса. Одним из способов решения этих проблем является синтез биodeградируемой депо-формы лекарственных препаратов (пролекарства).

В продолжение поиска оптимальных депо-форм, был проведён синтез как карбаматных, так и фосфонатных производных нуклеозидных аналогов, биодоступность и фармакокинетические характеристики которых возможно варьировать в зависимости от природы заместителя при фосфонатном остатке (схема 1).

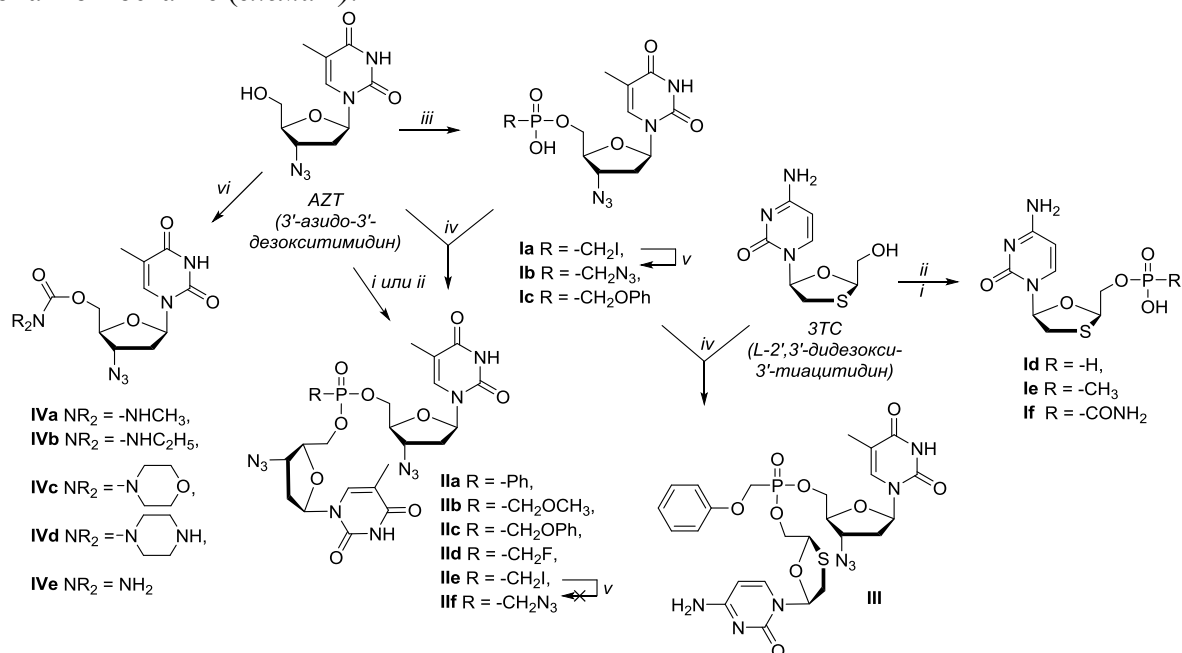


Схема 1. Синтез фосфонатных и карбаматных производных. Условия: i - RP(O)Cl₂, PO(OEt)₃, 5°C, 18 ч; ii - RP(O)(OH)₂, TPS-Cl, Py, 18 ч; iii - RP(O)(OH)₂, DCC, Py, 10 ч; iv - ЗТС или AZT, TPS-Cl, Py, 18 ч; v - NaN₃, DMF, 12 ч; vi - CDI, DMF, затем NHR₂, 18 ч.

Для синтеза фосфонатных производных 3'-азидо-3'-дезокситимидина были использованы три различных синтетических пути. Димеры аналогов нуклеозидов представляют особый интерес ввиду возможности комбинации двух анти-ВИЧ препаратов в одной молекуле. Гидролиз двух компонентов происходит с разной скоростью или избирательностью, и время нахождения в организме конечных активных препаратов может быть увеличено. Антивирусная активность и цитотоксичность веществ были исследованы в НИИ Вирусологии им. Д.И. Ивановского (*таблица 1*). Производное **IIд** оказалось самым активным из ряда и превышало активность AZT в 2 раза, а препарата Никавир® (Н-фосфоната AZT) – в 8 раз.

Таблица 1. Анти-ВИЧ свойства бис-нуклеозидных фосфонатов в клетках СЕМ-SS

	Соединение	EC ₅₀ ¹ , μM	CC ₅₀ ² , μM	SI ³	T _{1/2} , ч
IIa	Ph-P(O)(AZT) ₂	10	33	3,3	>24
IIb	CH ₃ OCH ₂ -P(O)(AZT) ₂	0,68	31	46	>24
IIc	PhOCH ₂ -P(O)(AZT) ₂	0,25	37	148	>24
IIд	FCH ₂ -P(O)(AZT) ₂	0,015	29	1933	0,78
IIe	ICH ₂ -P(O)(AZT) ₂	11	39	3,5	>24
IIф	N ₃ CH ₂ -P(O)(AZT) ₂	0,18	24,5	136	12
III	PhOCH ₂ -P(O)(AZT)(ЗТС)	0,24	60	250	21
	AZT	0,037	142	3837	1,5
	Никавир®	0,131	185	1405	6

¹ EC₅₀ – эффективная концентрация, необходимая для 50% ингибирования репликации вируса;

² CC₅₀ – цитотоксическая концентрация, вызывающая 50% ингибирование роста клеток;

³ SI – индекс селективности, CC₅₀/EC₅₀;

⁴ T_{1/2} – время гидролиза половинного количества вещества в плазме крови человека.

Все синтезированные соединения из класса **II** и **III** оказались химически стабильны более чем 24 ч. в интервалах pH 4,5-7. Гидролиз бис-AZT фосфонатов **II** в плазме крови приводил к смеси AZT и моно-AZT фосфонатов, обладающих противовирусной активностью, а для смешанного фосфоната **III** наблюдалась смесь четырёх активных продуктов: AZT и моно-ЗТС фосфоната, ЗТС и моно-AZT фосфоната.

Карбаматные производные AZT показали низкую токсичность среди пролекарств (*таблица 2*), и кроме того, обладают высокой стабильностью в условиях химического гидролиза и гидролиза в плазме крови (T_{1/2}>>24ч). По результатам фармакокинетических исследований при пероральном введении собаке, карбамат **IVc** успешно высвобождал AZT в концентрации вдвое меньшей, чем Никавир®, а также показал более пролонгированное высвобождение нуклеозида. Получен патент РФ 2009149067/04 (072557).

Таблица 2. Анти-ВИЧ свойства карбаматных производных в клетках МТ-4

	Соединение	EC ₅₀ , μM	CC ₅₀ , μM	SI
IVa	CH ₃ -NHC(O)(AZT)	50	>6000	>120
IVb	C ₂ H ₅ -NHC(O)(AZT)	45	>6000	>133
IVc	OC ₄ H ₈ N-C(O)(AZT)	35	>6000	>171
IVd	HNC ₄ H ₈ N-C(O)(AZT)	20	>6000	>300
IVe	NH ₂ C(O)(AZT)	3,2	>6000	>1875
	AZT	0,037	80	2300
	Никавир®	0,29	648	2240

Ациклические производные нуклеозидов и нуклеотидов имеют большой потенциал для модификаций. Получение каждого нового типа ациклической структуры требует разработки индивидуальных схем синтеза и подбора условий выделения. Был разработан и осуществлен синтез новых производных с оксимным фрагментом – 9-{2-

[(фосфонометил)оксимино]этил}аденина (**Va**), 9-{2-[(фосфонометил)оксимино]пропил}аденина (**Vb**) и 9-{2-[(фосфонометил)оксимино]этил}гуанина (**Vc**) (схема 2).

В основе синтеза каждого из трех аналогов лежит ключевая стадия присоединения диэтил аминоксиметилфосфоната, образующего оксимный фрагмент в результате “click”-реакции с карбонильной компонентой. Синтез данного фрагмента был усовершенствован и позволил получить выходы, превышающие описанные ранее в литературе в 2 раза; кроме того, данный фрагмент может быть использован для сочетания с другими фармакофорными группами для улучшения растворимости и увеличения времени нахождения препаратов в организме.

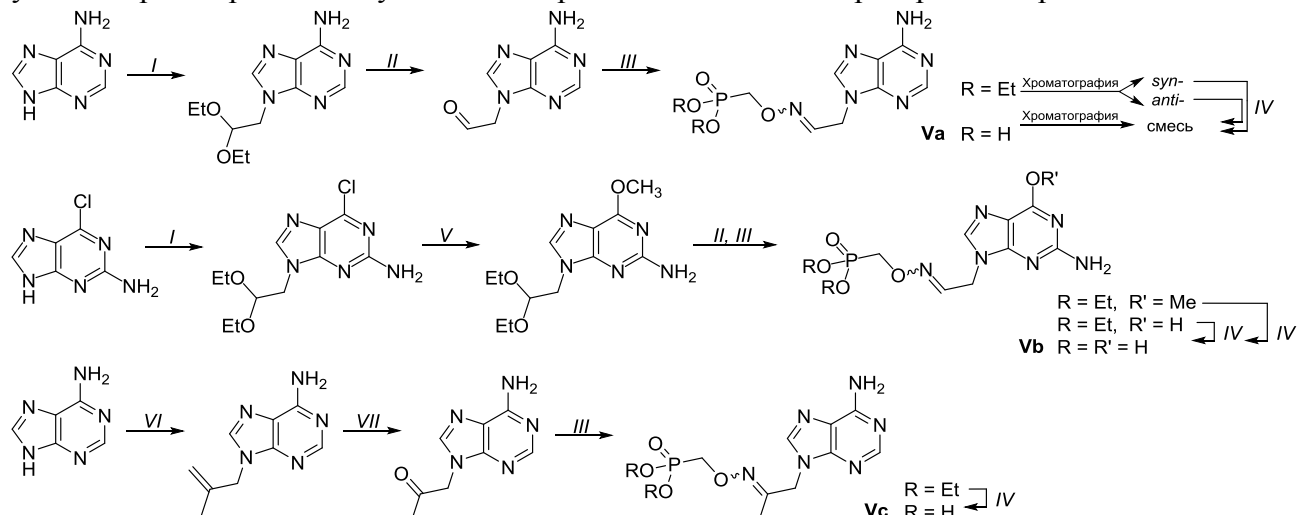


Схема 2. Синтез ациклических аналогов. I – DBU, DMF, или Cs₂CO₃, DMF, 60°C, диэтилацеталь бромацетальдегида; II – 0.3M HCl, 37°C; III – диэтил аминоксиметилфосфонат, CH₃CN; IV – Me₃SiBr, DMF, затем NaHCO₃, H₂O; V – CH₃ONa, CH₃OH; VI – DBU, DMF, 3-бром-2-метилпропен; VII – OsO₄ (2% мол.), диоксан, KIO₄, H₂O.

Проведено изучение биологической активности новых аналогов на клетках, инфицированных ВИЧ-1, вирусами семейства герпеса (ВПГ-1), репликоне вируса гепатита С (ВГС), а также цитомегаловирусе человека (ЦМВ). Соединения обладают низкой токсичностью в культурах клеток MT-4 и Vero E6, не удалось получить пороговых значений для 50%-ной концентрации, т.к. она превышает ожидаемые 1 mM (таблица 3).

Таблица 3. Антивирусная активность ациклических нуклеотидных аналогов

Вещество	ВИЧ-1 (клетки MT-4)		ВПГ-1 (штаммы L ₂ * и L ₂ /R [#]) (клетки Vero E6)			ВГС (репликон в клетках Huh-7)	
	EC ₅₀ , μM	CC ₅₀ , μM	*EC ₅₀ , μM	[#] EC ₅₀ , μM	CC ₅₀ , μM	EC ₅₀ , μM	CC ₅₀ , μM
Va	57	>1000	354	354	>708	52	173
Vb	85	>1000	>300	n/a	>800	>300	480
Vc	100	>1000	>300	n/a	>800	>300	973
PMEA	2	>227	35	35	>1133	52	n/a

Таким образом, нами были разработаны методики синтеза и получены фосфонатные и карбаматные производные нуклеозидных аналогов с выраженной анти-ВИЧ активностью, показавшие пролонгированное высвобождение исходных нуклеозидов *in vivo* и низкую токсичность, что отвечало целям по синтезу низкотоксичных форм лекарств. Реализована концепция создания ациклических фосфонатов нуклеозидов с оксимным фрагментом цепи, обладающих высокой водорастворимостью и низкой токсичностью для клеток. Впервые показана их активность в отношении нескольких типов вирусов.

Благодарности. Синтез и исследования биологической активности соединений выполнены при поддержке гранта РНФ №13-04-00742, определение стабильности и физико-химических параметров соединений – при поддержке гранта РФФИ №17-04-00536.

АДДИТИВНОЕ ВЛИЯНИЕ ЭКОЛАРИКСА И ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ НА УДЕЛЬНУЮ АКТИВНОСТЬ РИБОНУКЛЕАЗ КУЛЬТУРНОЙ СОИ

О.А. Терехова, Л.Е. Иваченко, С.И. Лаврентьева
 Благовещенский Государственный Педагогический университет
 Российская Федерация, 675000, Благовещенск ул. Ленина, д. 104.
 e-mail: batanik304@mail.ru

Обработка семян культурной сои препаратом Эколарикс приводит к увеличению удельной активности РНКаз, что свидетельствует о повышении метаболических процессов в ней.

Processing of seeds of cultured soya with the preparation of Ekolariks leads to an increase in the specific activity of RNase, which indicates an increase in metabolic processes in it.

Среди многочисленных загрязнителей окружающей среды особое место занимают тяжелые металлы. Считается, что именно тяжелые металлы являются наиболее токсичными для живых организмов, в том числе для растений. Причем нередко поступление таких тяжелых металлов, как Zn, Cd, Pb, в окружающую среду, связанное с хозяйственной деятельностью человека, значительно превышает природное [1].

Известно, что Эколарикс является природным регулятором роста с фунгицидным действием. В его состав входит действующее вещество – дигидрокверцетин (экстракт из листовенницы Даурской). Доказано, что Эколарикс способствует увеличению урожайности; защищает от комплекса болезней; улучшает качество продукции. Показано, что рибонуклеаза (РНКаз) (КФ 3.1.27.5) чувствительна к изменениям факторов внешней среды [2].

Цель исследования – изучить удельную активность рибонуклеаз проростков сои, выращенных на питательной среде, содержащей сульфат меди, сульфат кадмия и эколарикс.

Материалом исследования служил сорт сои Лидия, полученный из ФГБНУ «Всероссийский научно-исследовательский институт сои» (Амурская область, г. Благовещенск).

Биохимические исследования проводили в двух биологических и трех аналитических повторностях. Из исследуемого материала (500 мг) готовили экстракты белков, в которых определяли белок биуретовым методом. Рибонуклеазную активность определяли спектрометрическим методом по Расселу. Удельную активность рибонуклеаз культурной сои выражали в единицах активности на мг белка. Статистическую обработку материала и расчет коэффициентов корреляций проводили в изложении Плохинского [3].

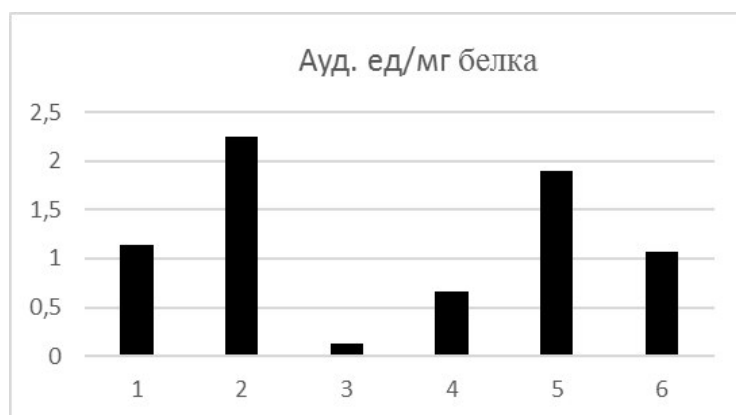


Рис. 1. Удельная активность рибонуклеаз проростков сои, выращенных на питательной среде: 1 – контроль; 2 – эколарикс; 3 – 200 мкг CuSO₄; 4 – 200 мкг CuSO₄ + Эколарикс; 5 – 200 мкг CdSO₄; 6 – 200 мкг CdSO₄ + Эколарикс

Анализ результатов проведенных исследований показал, что сульфат меди вызвал многократное уменьшение удельной активности РНКаз проростков сои относительно контроля (рис. 1). Внесение в питательную среду препарата Эколарикса привело к увеличению удельной

активности фермента в два раза, что, возможно, свидетельствует об усилении вирусоустойчивости сои при данных условиях. Однако, аддитивное влияние меди и кадмия привело к значительному уменьшению удельной активности РНКаз проростков сои по сравнению с активностью, установленной в образцах, полученных с питательной среды под образцами 4 и 6 (рис.1). Это вероятно, обусловлено присутствием Эколарикса в растворах.

Таким образом, показано, что использование удельной активности рибонуклеаз проростков сои позволяет контролировать адаптивный потенциал сои к действию тяжелых металлов при добавлении препарата Эколарикса в почву на молекулярном уровне.

Литература

1. Большаков, В.А. Микроэлементы и тяжелые металлы в почвах / В.А. Большаков // Почвоведение. – 2002. – № 7. – 844-849 с.
2. Лаврентьева, С. И., Якименко, М.В. Влияние агроэкологических условий выращивания на рибонуклеазную активность сои: монография // С. И. Лаврентьева, М. В. Якименко. – Благовещенск: Изд-во БГПУ, 2013. – 128 с.
3. Плохинский, Н.А. Биометрия / Н.А. Плохинский // Учебное пособие. 2-е издание. – Москва: Издательство Московского университета, 1970. – 146 с.

НОВЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ α -ТОКОФЕРИЛ СУКЦИНАТА КАК ПОТЕНЦИАЛЬНЫЕ АНТИОКСИДТЕЛЬНЫЕ АГЕНТЫ

Т.С. Фролова^{1,2,3}, О.И. Синицина^{2,3}, Т.Г. Толстикова^{1,3}, Ю.В. Юшкова¹

¹Новосибирский институт органической химии им Н. Н. Ворожцова СО РАН
Российская Федерация, 630090, Новосибирск, пр. Лаврентьева, 9.

²Институт цитологии и генетики СО РАН
Российская Федерация, 630090, Новосибирск, пр. Лаврентьева, 10.

³Новосибирский государственный университет
Российская Федерация, 630090, Новосибирск, ул. Пирогова, 2.

e-mail: frolova@nioch.nsc.ru

Хромановый остов является одной из наиболее перспективных антиоксидантных платформ для химических модификаций. На основе α -токоферил сукцината был синтезирован ряд ионных конъюгатов с использованием в качестве фармакофорных групп радикала amino-Tempo, цитизина и конвольвина, а также амантадина и римантадина. В бактериальных тест-системах исследованы мутагенные, генотоксические и антиоксидантные свойства полученных производных.

Chromane frame is one of the most promising antioxidant platforms for chemical modifications. We synthesized a number of ionic conjugates on the basis of α -tocopheryl succinate. Amino-Tempo radical, cytosine and convolvinn, amantadine and rimantadine were used as pharmacophore groups. Genotoxic, mutagenic and antioxidant properties derivatives have been studied.

Аналоги витамина Е являются популярными объектами химических модификаций для создания биологически активных соединений. Производные α -токоферола хорошо зарекомендовали себя как перспективные антиоксиданты и апоптотические агенты, однако низкая растворимость в воде существенно снижает их биодоступность. Мы синтезировали новые ионные конъюгаты на основе α -токоферил сукцината и радикала amino-Tempo, цитизина и конвольвина, а также амантадина и римантадина с целью увеличения их растворимости и биодоступности (рис. 1).

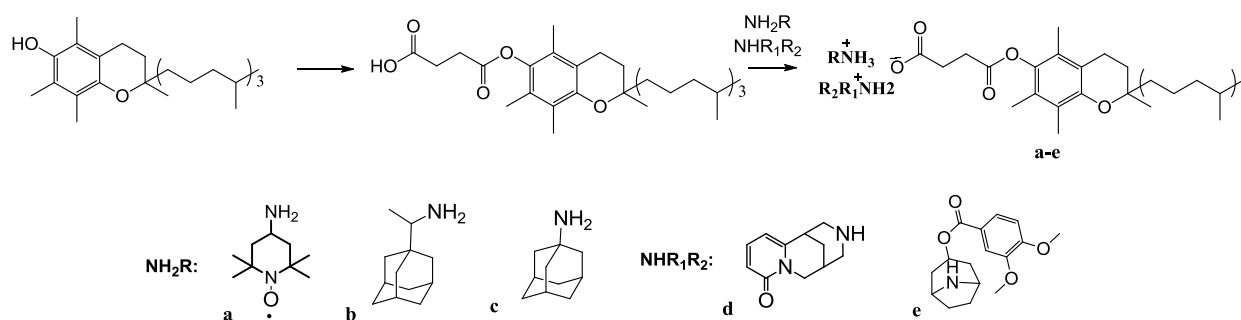


Рис. 1. Схема синтеза ионных конъюгатов на основе α -токоферил сукцината.

Полученные производные были протестированы на наличие генотоксических и мутагенных свойств с помощью теста Эймса и SOS-хроматеста. Показана их безопасность в стандартных бактериальных тест-системах. Также в тесте Эймса были обнаружены защитные свойства ионных конъюгатов против трет-бутил-гидропероксида, вызывающего окислительные повреждения ДНК.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ №16-34-00465 и государственного бюджетного проекта № 0324-2016-0003.

ЗАВИСИМОСТЬ АНТИОКСИДАНТНОЙ АКТИВНОСТИ ДИГИДРОКВЕРЦЕТИНА И АСКОРБИНОВОЙ КИСЛОТЫ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ

О.В. Шабалина, А.С. Облизанова, Б.Н. Баженов
Иркутский Государственный Университет
Российская Федерация, 664003, Иркутск, Карла Маркса, 1.
e-mail: olive1990@inbox.ru

При увеличении температуры от 30 до 50 °С антиоксидантная активность дигидрокверцетина увеличивается в 2 раза, тогда как аскорбиновой кислоты не изменяется.

When increasing temperature from 30 to 50 °C the antioxidant activity of dihydroquercetin increases twice, while for ascorbic acid it does not change.

Главная задача антиоксидантов в живом организме обусловлена их защитными функциями, выраженными в способности нейтрализовать негативное действие свободных радикалов. Если естественный природный механизм оказывается неспособным справиться с этой задачей, возникают различные нарушения, связанные, прежде всего, с повреждением клеточных мембран, что проявляется в ускорении старения организма, провоцировании воспалительных процессов в мышечных, соединительных и других тканях, неправильном функционировании различных систем организма: циркуляционной, нервной (включая клетки мозга) и иммунной систем. Лекарственные препараты и биологически активные добавки, обладающие антиоксидантной активностью (АОА), служат лечебно-профилактическими средствами решения этих проблем.

Одним из широко используемых экспрессных и недорогих методов *in vitro* определения АОА для первичного скрининга различных препаратов является метод ТЕАС (Trolox equivalent antioxidant capacity), в котором сравнивается гашение модельного катион-радикала АВТС^{•+} исследуемым и стандартным (тролокс) антиоксидантами при фиксированной температуре 30 °С.

Объектами исследования в данной работе выбраны «классические» антиоксиданты: аскорбиновая кислота и дигидрокверцетин (ДКВ). Изучена температурная зависимость их АОА. В работе использовали спектрофотометр СФ-2000, с помощью которого регистрировали оптическую плотность раствора АВТС^{•+} на длине волны 730 нм, соответствующей максимуму его поглощения, до и после добавления с интервалом в 4 минуты нескольких аликвот раствора соответствующего антиоксиданта.

При увеличении температуры от 30 до 50 °С АОА аскорбиновой кислоты оставалась постоянной, что характерно для быстротекущих реакций с участием радикалов, являющихся практически безактивационными. В случае ДКВ в тех же условиях наблюдалось увеличение активности почти в два раза, что довольно неожиданно.

Гашение аскорбиновой кислотой модельного катион-радикала АВТС^{•+} происходило мгновенно, что также естественно для радикальных реакций. В отличие от этого, в случае ДКВ, в первый момент также наблюдается снижение концентрации АВТС^{•+}, однако процесс не прекращается, и продолжается в течение нескольких часов. При этом раствор АВТС^{•+}-радикала без добавки антиоксиданта стабилен в течение нескольких месяцев, его оптическая плотность не меняется.

Наблюдаемое можно объяснить медленным превращением ДКВ, окисленного в процессе взаимодействия с АВТС^{•+}-радикалом, в какую-либо форму, также обладающую АОА, и её участием в дальнейшем процессе. Такое свойство препаратов, обладающих пролонгированным действием в организме, весьма ценно для создания лекарств и биологически активных добавок на их основе.

Необходимо отметить, что методы оценки АОА *in vitro*, по крайней мере, ТЕАС, можно использовать для сравнительной характеристики близких по структуре соединений, либо подробно исследовав влияние различных факторов на динамику взаимодействия антиоксидантов с модельными радикалами.

КОНЬЮГАТЫ КСИМЕДОНА С НЕКОТОРЫМИ БИОГЕННЫМИ КИСЛОТАМИ: СИНТЕЗ И ГЕПАТОПРОТЕКТОРНЫЕ СВОЙСТВА

М.С. Шашин, И.В. Галяметдинова, В.Э. Семенов, В.В. Зобов, А.Б. Выштакалюк,
Л.Ф. Гумарова, А.Т. Губайдуллин, Ш.К. Латыпов

Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова Российской Академии Наук,
Российская Федерация, 420088, Казань, ул. академика Арбузова, 8.

e-mail: michail.sha@iopc.ru

Взаимодействием 1,2-дигидро-4,6-диметил-1-(β-гидроксиэтил)-2-оксопиримидина (действующее начало лекарственного препарата Ксимедон) с различными биогенными кислотами получены солеподобные конъюгаты. Приводится оценка гепатопротекторных свойств полученных соединений.

The salt-like conjugates were synthesized by reactions of 1,2-dihydro-4,6-dimethyl-1-(β-hydroxyethyl)-2-oxopyrimidine (drug Xymedone) with various biogenic acids. The evaluation of hepatoprotective properties of the obtained compounds is given.

По данным Всемирной Организации Здравоохранения в мире более 2 миллиардов человек страдают различными заболеваниями печени. Сложившаяся ситуация требует все более частого назначения гепатопротекторов, основной функцией которых является профилактика и лечение клеток печени от повреждений, индуцированных гепатотоксинами. В связи с этим поиск гепатопротекторов – одна из приоритетных задач отечественного здравоохранения.

Ксимедон – отечественный лекарственный препарат, известен как средство с выраженным регенерационно-репарационным эффектом, эффективен при склеродермии, псориазе, обструктивной болезни легких, язвенной болезни желудка и двенадцатиперстной кишки, остеомиелите, гнойно-воспалительных заболеваниях [1]. Кроме того, показано, что Ксимедон оказывает влияние на ключевые биохимические процессы на клеточном и субклеточном уровнях, в том числе, в клетках печени [2].

Нами впервые получены солеподобные конъюгаты 1,2-дигидро-4,6-диметил-1-(β-гидроксиэтил)-2-оксопиримидина (**1**, действующее начало лекарственного препарата Ксимедон) с янтарной кислотой (**2**) – соединение **9**, никотиновой кислотой (**3**) – соединение **10**, L-аскорбиновой кислотой (**4**) – соединение **11**, *para*-аминобензойной кислотой (**5**) – соединение **12**, пировиноградной кислотой (**6**) – соединение **13**, урсодезоксихолевой кислотой (**7**) – соединение **14** и с L-метионином (**8**) – соединение **15**, характеризующиеся постоянным составом. Реакции проводились в среде воды или спиртов при температуре 20-45 °С в течение от 4 часов до 7 суток.

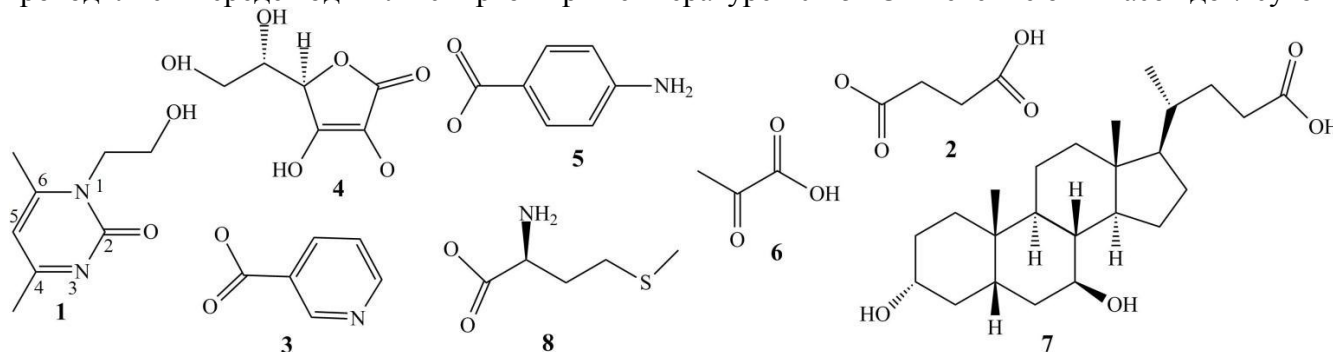


Рис. 1. Объекты исследования - 1,2-дигидро-4,6-диметил-1-(β-гидроксиэтил)-2-оксопиримидин (**1**), биогенные кислоты (**2-8**), при взаимодействии с которыми пиримидин (**1**) образует конъюгаты **9-15**.

Строение конъюгатов изучено с помощью ЯМР-спектроскопии в растворах и рентгенодифракционными методами в твердом состоянии. В растворах конъюгатов пиримидиновое кольцо частично протонировано по кольцевому атому N(3), тогда как в кристаллах конъюгаты представляют собой сокристаллы, в которых производное пиримидина **1** связано с кислотой водородными связями, как это показано на рис.2 для конъюгатов пиримидина **1** с аскорбиновой (**4**) и *para*-аминобензойной (**5**) кислотами.

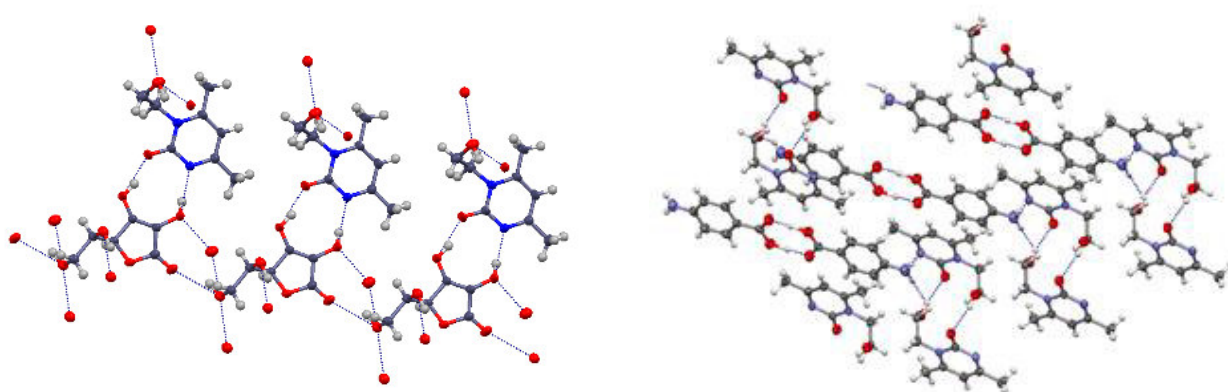


Рис. 2. Структура кристаллов конъюгатов **11** и **12** соответственно

Исследовалась биологическая активность полученных конъюгатов, и, в частности, их способность восстанавливать биохимические показатели печени после ее токсического поражения четыреххлористым углеродом.

По показателям ЛД₅₀ исследуемые соединения можно отнести к малотоксичным и практически нетоксичным. Таким образом, по параметрам острой токсичности все синтезированные соединения могут представлять потенциальный интерес для изучения гепатопротекторной активности.

Исследование структурно-морфологических изменений на гистологических срезах показало, что производные пиримидина достоверно уменьшают развитие поражений некрозом и стеатозом ткани печени. Максимальный терапевтический эффект выявлен для конъюгата **11** (уменьшение площади поражений на 94%).

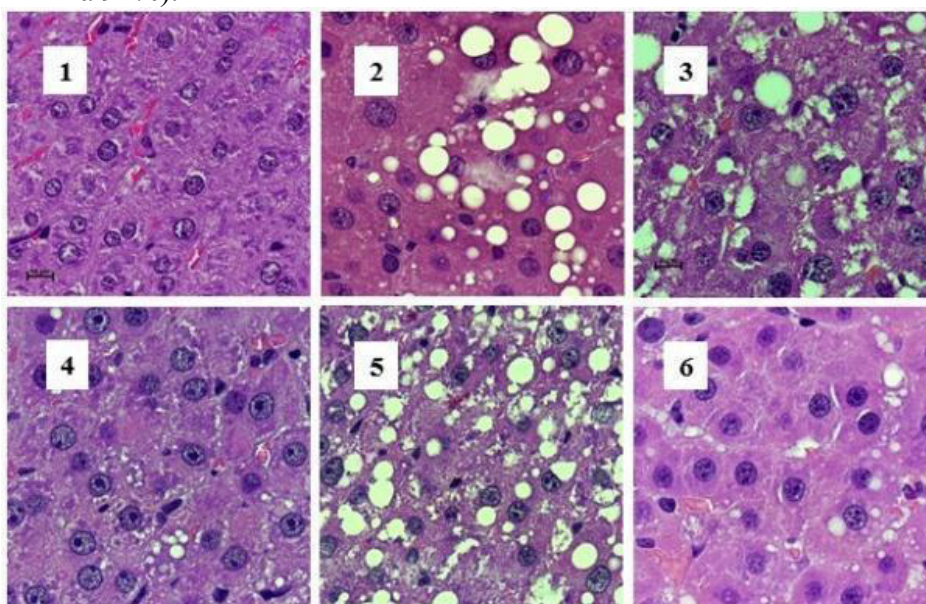


Рис. 3. Клетки печени у крыс на 3-й день лечения токсического гепатита (Увеличение 1500х). 1 – печень интактной крысы; 2 – печень после затравки ССl₄ (5 дней 35% масляный раствор перорально в дозе 1,5 мл/кг); 3 – контроль ССl₄; 4 – Тиотриазолин в оптимальной лечебной дозе 2,4 мг/кг; 5 - **11** 0,11 мг/кг; 6 – **11** 0,22 мг/кг.

Результаты проведенного исследования позволяют говорить о перспективности дальнейшего углубленного исследования гепатопротекторных свойств производных пиримидина на основе действующего вещества лекарственного средства Ксимедон и биогенных кислот.

Работа выполнена при финансовой поддержке проекта РФФ № 14-50-00014.

Литература

1. Измайлов С.Г., Измайлов Г.А., Аверьянов М.Ю., Резник В.С. Ксимедон в клинической практике. - Нижний Новгород: НГМА, 2001. - 186 с.
2. Влияние лекарственного препарата «Ксимедон» на восстановление печени крыс при токсическом повреждении четыреххлористым углеродом / Выштакалюк А.Б., Назаров Н.Г., Порфирьев А.Г., Зуева И.В., Миннеханова О.А., Маятина О.В., Резник В.С., Зобов В.В., Никольский Е.Е. // Доклады Академии Наук. – 2015. – Т. 462. - № 1. - С. 103-106.

УДК 547.235+547.7

СИНТЕЗ И АНТИМИКРОБНАЯ АКТИВНОСТЬ 5-(АРИЛМЕТИЛИДЕН)-2,4,6-ПИРИМИДИН-2,4,6-(1H,3H,5H)-ТРИОНОВ

Е.А. Юртаева¹, А.Г. Тырков², С.А. Лужнова¹, Н.М. Габитова¹

¹ Научно-исследовательский институт по изучению лепры
Российская Федерация, 414057, Астрахань, пер. Н. Островского, 3.

² Астраханский государственный университет
Российская Федерация, 414000, Астрахань, пл. Шаумяна, 1.

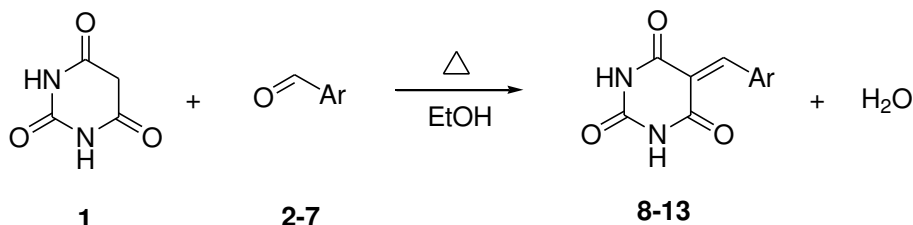
e-mail: huitre_88@mail.ru

Осуществлен синтез, исследована антимикробная активность серии 5-(арилметилен)-2,4,6-пиримидин-2,4,6-(1H,3H,5H)-трионов по отношению к *Staphylococcus aureus* 1899 и *Streptococcus pyogenes* NIIL LSA.

The synthesis was investigated antimicrobial activity of a series of 5-(arylmethylidene)-2,4,6-pyrimidine-2,4,6-(1H,3H,5H)-trione in relation to *Staphylococcus aureus* 1899 and *Streptococcus pyogenes* NIIL LSA.

Ранее нами была синтезирована серия 5-(арилметилен)-2,4,6-пиримидин-2,4,6-(1H,3H,5H)-трионов и исследована их антимикробактериальная активность [1]. Продолжая изучать профиль биологической активности этого класса соединений, мы провели стартовое исследование их антимикробной активности.

5-(Арилметилен)-2,4,6-пиримидин-2,4,6-(1H,3H,5H)-трионы (**8-13**) получали реакцией конденсации реагента (**1**) с ароматическими альдегидами (**2-7**) в среде этанола (кипячение 45 минут).



Ar = C₆H₅ (**2,8**), 4-CH₃OC₆H₅ (**3,9**), 3-NO₂C₆H₄ (**4,10**), 4-ClC₆H₄ (**5,11**), 4-(CH₃)₂NC₆H₄ (**6,12**), 4-CH₃C₆H₄ (**7,13**)

Микробиологический скрининг проводили в отношении представителей условно-патогенной флоры: коллекционного штамма *Staphylococcus aureus* 1899 (ФГПУ «НИИ генетики и селекции промышленных организмов г. Москва») и *Streptococcus pyogenes* NIIL LSA (ФГБУ «НИИ по изучению лепры» Минздрава России г. Астрахань). Для скрининга использовали метод серийных разведений. В качестве контроля проводили посев штаммов без инкубации с веществами, для сравнения активности соединений использовали антибиотики с известным действием: цефазолин и цефтриаксон. Результаты исследования антимикробной активности статистически обработаны с применением t-критерия Стьюдента и приведены в таблицах 1 и 2.

Таблица 1

Антимикробная активность 5-(арилметилен)-2,4,6-пиримидин-2,4,6-(1H,3H,5H)-трионов (**8-13**)
в отношении *Staphylococcus aureus* 1899

Соединение	МПК ₅₀ , мкг/мл	МБК, мкг/мл
8	3,2±1,2	89,3±14,1
9	523,6±4,1***###	-
10	45,3±3,8***###	998,5±2,6***###
11	51,2±2,2***###	508,7±3,1***###
12	51,2±1,1***###	501,6±2,4***###
13	6,4±1,9*#	200,8±8,1***###
Цефазолин	1,2±0,06	89,1±3,2
Цефтриаксон	0,7±0,04	80,8±1,4

Примечание: * - p≤0,05, *** - p≤0,001 относительно цефазолина;
- p≤0,05, ### - p≤0,001 относительно цефтриаксона

Из данных таблицы 1 видно, что наибольшей активностью обладают соединения **8** и **13**. МПК₅₀ этих веществ незначительно выше МПК₅₀ цефазолина и цефтриаксона и, несмотря на то, что превышают показатели антибиотиков, остаются стабильно низкими; минимальная бактерицидная концентрация соединения **8** статистически достоверно не отличается от МБК антибиотиков. Соединения **10-12** в концентрациях, не превышающих 45–52 мкг/мл, в условиях *in vitro* оказывают стабильное бактериостатическое действие. *Staphylococcus aureus* менее чувствителен к соединению **9**.

Таблица 2

Антимикробная активность 5-(арилметилен)-2,4,6-пиримидин-2,4,6-(1*H*,3*H*,5*H*)-трионов (**8-13**) в отношении *Streptococcus pyogenes* NIIL LSA

Соединение	МПК ₅₀ , мкг/мл	МБК, мкг/мл
8	0,54±0,01*** ###	823,4±11,6###
9	548,6±3,6***###	-
10	28,6±1,4#	-
11	0,15±0,02*** ###	18,3±1,8##
12	0,27±0,03*** ###	986,7±10,1###
13	0,49±0,01*** ###	894,3±8,4###
Цефазолин	16,3±1,4	-
Цефтриаксон	8,2±1,3	89,3±2,1

Примечание: * - p≤0,05, *** - p≤0,001 относительно цефазолина;
- p≤0,05, ## - p≤0,01, ### - p≤0,001 относительно цефтриаксона

В отношении бактерий рода *Streptococcus pyogenes* активность соединений также различна (табл. 2). Соединения **8,11,12** и **13** оказывают выраженное бактериостатическое действие, статистически достоверно превосходящее действие антибиотиков. Соединение **11** действует бактерицидно при концентрации более низкой, чем цефтриаксон. Активность соединения **10** сопоставима с действием цефазолина, но статистически значимо хуже действия цефтриаксона. Менее активным соединением, как и в отношении *Staphylococcus aureus*, оказалось соединение **9**, МПК₅₀ которого была значительно выше таковой как антибиотиков, так и других изучаемых соединений.

Таким образом, результаты проведённого исследования показали, что 5-(арилметилен)-2,4,6-пиримидин-2,4,6-(1*H*,3*H*,5*H*)-трионы по отношению к *Staphylococcus aureus* и *Streptococcus pyogenes* обладают различной антимикробной активностью, что делает актуальным их дальнейшее изучение.

Работа выполнена при финансовой поддержке программы «Развитие инновационной инфраструктуры в Российских вузах» (грант № 13.637.31.0038) с использованием научного оборудования НОЦ «Зеленая химия» Астраханского государственного университета, а также гранта Министерства образования и науки РФ № 115021010181.

Автор выражает благодарность д.х.н., проф. Тыркову А.Г. и к.б.н., доц. Лужновой С.А. за помощь в работе и сделанные при этом ценные замечания.

Литература

1. Лужнова С.А., Тырков А.Г., Габитова Н.М., Юртаева Е.А. Синтез и антимикробная активность 5-(арилметилен)гексагидропиримидин-2,4,6-трионов // Химико-фармацевтический журнал. – 2015.- Т.49. - № 12. – С. 12-14.

СИНТЕЗ ИОННЫХ ГИБРИДНЫХ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ СОЕДИНЕНИЙ НА ОСНОВЕ СУКЦИНАТОВ ТРОЛОКСА

Ю.В. Юшкова¹, Е.И. Черняк¹, С.В. Морозов^{1,2}, И.А. Григорьев¹

¹Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН
Российская Федерация, 630090, Новосибирск, пр. акад. Лаврентьева, 9.

²Новосибирский государственный университет
Российская Федерация, 630090, Новосибирск, ул. Пирогова, 2.

e-mail: yushkova@nioch.nsc.ru

На основе сукцинатов тролокса синтезировано двенадцать ионных конъюгатов с использованием в качестве аминов нитроксильного радикала amino-Темпо, производных адамантана – амантадина и римантадина, цитизина, конвольвина и диэтанолamina. Для полученных ионных конъюгатов определена растворимость в воде и показано, что образование ионной связи приводит к существенному увеличению их растворимости в воде.

Twelve ionic conjugates have been synthesized on the basis of trolox succinates, using as the amines the nitroxyl radical of amino-Tempo, the adamantane derivatives – amantadine and rimantadine, cytosine, convolvine and diethanolamine. Solubility in water has been determined for the ionic conjugates and it has been shown that the formation of an ionic bond leads to a substantial increase in their solubility in water.

Модификация природных биологически активных веществ (БАВ) с целью создания гибридных полифункциональных соединений, проявляющих широкий спектр биологической активности, является одним из приоритетных направлений современной органической и медицинской химии. Тролокс является известным антиоксидантом с хромановым остовом и широко используется в настоящее время как соединение-лидер для направленных химических трансформаций с целью синтеза новых соединений с высоким фармакологическим потенциалом.

Большинство синтезированных на его основе конъюгатов являются ковалентными соединениями и практически не растворяются в воде, что ограничивает возможности их применения в виде часто необходимой в медицинской практике водорастворимой формы лекарственного препарата. На сегодняшний день 60% лекарственных средств, присутствующих на рынке, обладают высокой растворимостью в воде, в то время как 80% новых препаратов, находящихся на различных стадиях разработки и исследований, обладают низкой растворимостью в воде. Это снижает их биодоступность и препятствует появлению на фармацевтическом рынке, поэтому существует необходимость разрабатывать методы увеличения растворимости в воде перспективных фармакологически активных соединений. Одним из эффективных путей повышения водорастворимости органических соединений, проявляющих кислые или основные свойства, является получение их в виде солей.

В настоящей работе с целью получения новых биологически активных соединений был осуществлен синтез ионных гибридных соединений на основе сукцинатов тролокса, а в качестве аминов использованы нитроксильный радикал amino-Темпо, широко используемый для получения спин-меченых биологически активных конъюгатов, производные адамантана – амантадин и римантадин, обладающие противовирусной активностью, амины из групп растительных алкалоидов – цитизин и конвольвин и диэтаноламин, обладающий неограниченной растворимостью в воде (рис. 1).

Состав и строение полученных конъюгатов было подтверждено основными физико-химическими методами ЯМР ¹H и ¹³C, УФ-, ИК-, ЭПР-спектроскопии и элементным анализом. В ИК-спектрах ионных конъюгатов **3a-3f**, **6a-6f** сохраняются полосы валентных колебаний фрагментов С=О сложноэфирных групп в области 1738-1757 см⁻¹, при этом исчезают полосы валентных колебаний фрагмента С=О карбоксильных групп исходных сукцинатов **2**, **5**, при 1717 и 1713 см⁻¹ соответственно, вместо которых появляются полосы ассиметричных и симметричных валентных колебаний карбоксилат-анионов в областях 1601-1655 см⁻¹ и 1389-1416 см⁻¹, соответственно, а также полосы деформационных колебаний (δN-H) у четвертичного атома азота в области 1516-1576 см⁻¹, что свидетельствует в пользу ионной структуры соединений **3a-3f** и **6a-6f**. На примере соединений **3b**, **6b** было показано, что в ЯМР ¹³C спектрах для карбоксилатных

атомов углерода солей наблюдались слабopольные сдвиги относительно сигналов карбоксильных атомов моно- и дисукцинатов **2**, **5** на 1.86-4.34 м.д, что характерно для атомов углерода карбоновых кислот при образовании солей.

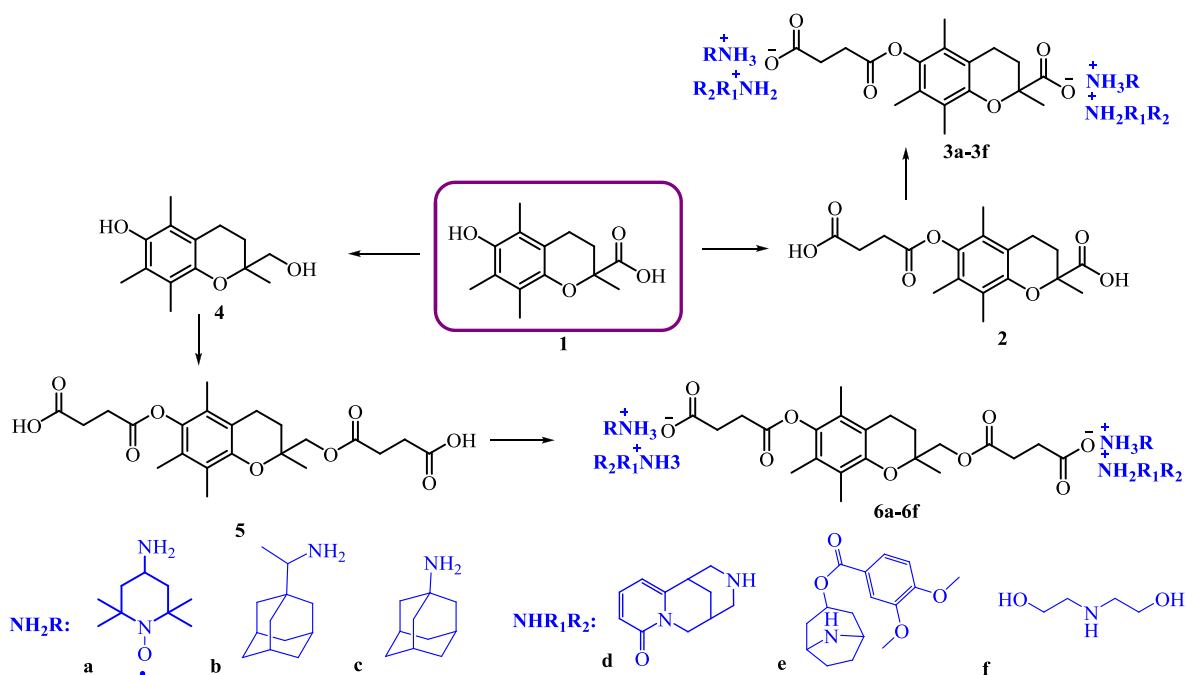


Рис. 1. Схема синтеза ионных конъюгатов на основе сукцинатов тролокса

Для соединений **1**, **3a-3f**, **6a-6f** определена их растворимость в воде по методике из государственной фармакопеи и показано, что водорастворимость конъюгатов на основе моносукцината тролокса **3a-3f** возрастает в 10-260 раз, а растворимость конъюгатов на основе дисукцината 2-гидроксиметильного производного тролокса **6a-6f** в 8-90 раз по сравнению с тролоксом. Наибольшей растворимостью в воде обладали ионные конъюгаты с диэтаноломином **3f**, **6f**.

Таким образом, нами получен новый класс ионных полифункциональных конъюгатов на основе сукцинатов тролокса, растворимость которых изменяется в широких пределах. Полученные конъюгаты открывают возможности направлено варьировать растворимость, липофильность и биодоступность, конструировать полифункциональные фармацевтические соли, в которых катион и анион являются фармакологически активными ингредиентами и представляют интерес для создания перспективных прототипов лекарственных средств.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ №16-34-00465.

УДК 547.854

СИНТЕЗ И СРАВНИТЕЛЬНАЯ ОЦЕНКА АНТИ-ВИЧ-1-АКТИВНОСТИ НОВЫХ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ИЗОЦИТОЗИНА И 2-ТИОТИМИНА

А.С. Яблоков¹, М.Б. Навроцкий¹, А.С. Бабушкин¹, А.А. Вернигора¹, А.С. Мкртчян¹,
А. Mai², D. Schols³, J.A. Esté⁴, И.А. Новаков¹, D. Rotili², G. Maga⁵

¹ ФГБОУ ВО Волгоградский государственный технический университет
Российская Федерация, Волгоград, 400005, пр. Ленина, 28.

² Istituto Pasteur-Fondazione Cenci Bolognetti, Dipartimento di Chimica e Tecnologie del Farmaco,
Римский университет Ла Сапиенца, Италия, Рим, 00185, пл. Альдо Моро, 5.

³ Rega Institute, Лёвенский католический университет,
Бельгия, Лёвен, В 3000, ул. Миндербродерстрат, 10.

⁴ Retrovirology Laboratory IrsiCaixa, Автономный университет Барселоны, Испания, Бадалона, 08916.

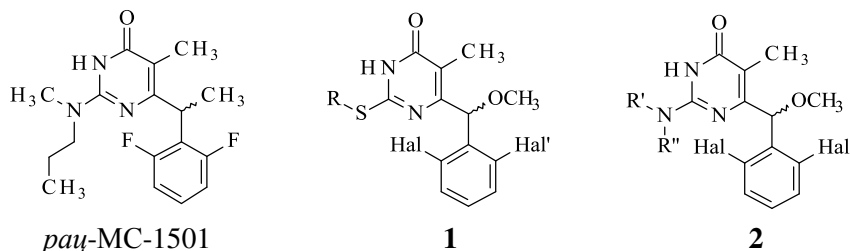
⁵ Istituto di Genetica Molecolare IGM-CNR, Италия, Павия, 27100, ш. Аббьятеграссо, 207.

e-mail: maxim.nawrozkij@vstu.ru

Получены новые 6-(α -метоксибензил)-производные ряда дигидроалкоксибензилоксопириимидинов (ДАБО) – эффективных нуклеозидных ингибиторов репликации ВИЧ-1, изучены их токсикологические и противовирусные свойства в остром эксперименте.

Novel 6-(α -methoxybenzyl)- derivatives of dihydroalkoxy-benzyl-oxopyrimidines (DABOs) – effective non-nucleoside inhibitors of the replication of HIV-1 have been synthesized and tested for anti-HIV-activity and cytotoxicity in acute experiment.

В рамках проведения работ по структурной оптимизации экспериментального анти-ВИЧ-1 агента МС-1501, полученного и охарактеризованного нами ранее [1,2], были предложены к синтезу, получены и исследованы его аналоги – производные 2-тиотимина (**1**) и изоцитозина (**2**):



где: Hal = Hal' = F, Cl;
R = *i*-C₃H₇, *s*-C₄H₉, *c*-C₅H₉;
R' = *i*-C₃H₇, *n*-C₃H₇, *c*-C₅H₉, *s*-C₄H₉;
R'' = H, CH₃.

Принципиальным отличием полученных веществ от прототипа явилось наличие метокси-группы, взамен метильной группы в α -положении 2,6-дигалогенбензильного заместителя. Предполагалось, что такая замена будет способствовать изменению гидрофильно-липофильного баланса молекулы, а также – появлению дескриптора, обеспечивающего дополнительное электростатическое взаимодействие с аллостерическим участком ревертазы ВИЧ-1.

Исследования полученных веществ *in vitro* показали их высокую противовирусную активность в отношении дикого штамма ВИЧ-1. Некоторые из полученных веществ проявили также выраженные ингибирующие свойства в отношении клинически значимых мутантных штаммов ВИЧ-1.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ (грант N16-33-6003 мол_а_дк) и стипендии Президента (СП-496.2016.4).

Литература

1. Synthesis and Biological Properties of Novel 2-Aminopyrimidin-4(3H)-ones Highly Potent against HIV-1 Mutant Strains / Mai A., Artico M., Rotili D., Tarantino D., Clotet-Codina I., Armand-Ugón M., Ragno R., Simeoni S., Sbardella G., Nawrozkij M.B., Samuele A., Maga G., Esté J.A. // Journal of Medicinal Chemistry. – 2007. – Vol. 50. – P. 5412-5424. – doi: 10.1021/jm070811e.
2. 2-(Alkyl/Aryl)Amino-6-Benzylpyrimidin-4(3H)-ones as Inhibitors of Wild-Type and Mutant HIV-1: Enantioselectivity Studies / Rotili D., Samuele A., Tarantino D., Ragno R., Musmuca I., Ballante F., Botta G., Morera L., Pierini M., Cirilli R., Nawrozkij M.B., Gonzalez E., Clotet B., Artico M., Esté J.A., Maga G., Mai A. // Journal of Medicinal Chemistry. – 2012. – Vol. 55. – P. 3558-3562. – doi: 10.1021/jm201308v.

THE USE OF ANTIOXIDANTS IN ARTIFICIAL REPRODUCTION OF FISH

A.D. Osipova, V.P. Osipova*, N.T. Berberova, S.A. Nurmuhambetova
 Astrakhan' State Technical University, Tatishcheva, 16, Astrakhan', 414056, Russia
 *Southern Scientific Centre of RAS, Chekhova, 41, Rostov-on-Don, 344006, Russia,
 e-mail: vposipova@rambler.ru

В работе представлены современные данные по улучшению питания рыб, выращиваемых на рыболовных заводах, путем добавления антиоксидантов в рыбный корм. В настоящее время для этих целей применяются различные природные и синтетические антиоксиданты. Приводятся результаты использования различных производных фенольного типа для ингибирования процессов окисления липидов рыбных кормов. Делается вывод о необходимости дальнейших исследований по поиску новых эффективных антиоксидантов, способных повышать резистентность молоди ценных пород рыб при их искусственном воспроизводстве.

The paper presents modern data on improving the nutrition of fish grown in hatcheries by adding antioxidants to fish feed. Currently, various natural and synthetic antioxidants are used for these purposes. The results of various phenolic derivatives use for inhibiting lipid oxidation processes in fish feeds are given. The conclusion is made that further research is required for search of new efficient antioxidants that can increase the resistance of juveniles of valuable fish species upon their artificial reproduction.

In modern ecological conditions, the number of natural populations of sturgeon in the Volga-Caspian basin is dramatically reduced, therefore, artificial reproduction plays a crucial role in restoring the natural stocks of sturgeon. The feeding of hydrobionts is the most important technological element in industrial aquaculture. Fish-biological indicators of fish depend significantly on the quality of mixed fodders and their composition. Complex full-feeds include all sorts of vitamin premixes and antioxidants, it's but not always sufficient if in the original fish meal, obtained from hydrobionts living in polluted waters, contains chemical compounds - toxicants. The lipid content in fishmeal is about 4-18%, polyunsaturated fatty acids are important components, which increase the energy value of the feed and its digestibility. In view of the high content of polyunsaturated fatty acids in fishmeal, long-term preservation of high-grade fodders on an industrial scale is not possible, because oxidative processes occur, which impair the quality of the feed [1]. The use of poor quality feeds adversely affects the growth of fish, causing diseases, and sometimes death. Valuable species of fish - salmon, whitefish, sturgeon - are particularly sensitive.

For the stabilization of lipids in fish feeds, inhibitors of oxidative processes of the phenolic type are widely used [2], both of natural (tocopherol, ascorbic acid, lecithin) [3] and synthetic origin, for example, ionol (BHT) [4]. The use of BHT in high doses is undesirable, because the content of reactive oxygen species increases, as well as the products of metabolic oxidative decomposition of ionol promote suppress of the enzymatic antioxidant system. Butyloxyanisole (di-*tert*-butyl-hydroxyanisole), santohine (ethoxyquin, 2,2,4-trimethyl-6-ethoxy-1,2-dihydroquinoline), diluidine have been used for a long time as the synthetic antioxidants to stabilize fishmeal and feed (fig.1.).

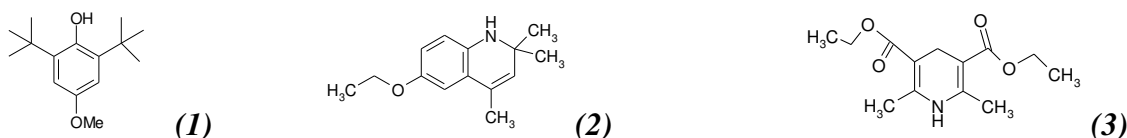


Fig.1. Butyloxyanisole (1), santohine (2) and diluidine (3).

The function of these compounds is based on the ability to trap free radicals formed during the oxidation of lipids, thereby they prevent food rancidity, which can subsequently lead to weight loss, oxidative stress and a deficiency of vitamins E and C in the fish that are grown on these fodders.

Antioxidants should be introduced at the initial stages of the technological process of fishmeal production (addition to fish raw materials), before the beginning of the process of free radicals formation. Synthetic antioxidants are the compounds foreign to the body, so it is highly probable that they would appear to be toxic, especially depending on the dosage. In this regard, careful screening of

their action should be carried out in order to avoid undesirable effects. In addition, it is known that the introduction of endogenous antioxidants into the body at high concentrations helps to suppress its own antioxidant defense system due to the competition between bioantioxidants in order to maintain the total antioxidant activity. Therefore, the introduction of inhibitors of oxidation in fish food should not inhibit its own system of hydrobionts, but rather should increase the system of natural protection.

At the present stage, various options for improving the nutrition of fish and increasing their resistance to various stressful situations by introducing additives of antioxidants in fish food are considered. In work [5] it is proposed to use vitamin E and selenium to protect the organism of perch from oxidative damage. The effect of fullerene (C60), omega-3 (docosahexaenoic acid) and omega-6 (linoleic acid)-polyunsaturated fatty acids (PUFA) on the antioxidant status of the carp brain [6] was evaluated and it was shown that in combination with PUFA fullerene exhibits a pronounced antioxidant effect, because a decrease in ROS and MDA was found. In addition, C60 affects the synthesis of GSH, as the increase of this antioxidant level is shown, and the concentration of intracellular cysteine is reduced. The protective effect of natural curcumin [7] on the fish *Anabas testudineus* was found (fig.2.).

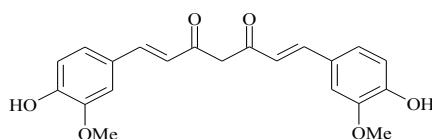


Fig.2. 1,7-bis(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-1,6-heptadiene-3,5-dione (curcumin).

Curcumin at doses of 0.5 and 1% was added to 40% protein of the feed and was given to fish for 2 and 8 weeks. An improvement in the antioxidant status of fish has been found, because a decrease in LPO products and an increase in glutathione content were noted.

The effect of a by-product of olive oil pressing, a filtrate containing polyphenols on *Sparus aurata* sea bream was investigated [8], and an improvement in physiological parameters, including a decrease in the level of peroxidation in fish muscles, was shown. The addition of woolly-flowered astragal polysaccharide containing many flavonoids to the carp diet promoted the improvement of cell viability, inhibition of the increase in glutamate pyruvatetransaminase (GPT), glutamate sulfatetransaminase (GOT), lactate dehydrogenase (LDH), MDA and a significant increase in the reduced level of superoxide dismutase (SOD) [9]. The study of the influence of thymol-carvacrol (fig.3.) additives belonging to the class of phenol monoterpenides at a concentration of 1, 2 and 3 g/kg of fish feed on beluga growth and its blood parameters was performed [10].



Fig.3. Carvacrol (5-isopropyl-2-methylphenol) (1) and thymol (2-isopropyl-5-methylphenol) (2).

The results showed that the inclusion of thymol-carvacrol additives significantly increased the growth of fish. The obtained data allowed to conclude that the introduction of these compounds into the feed could increase immunity and productivity of sturgeon growth. Additives as antioxidants of taurine and glutamine (fig.4.) in fish food favored to a good growth of Japanese flounder and an increase in the antioxidant status of their body [11]. It was noted that the fish that consumed higher concentrations of taurine and glutamine showed higher resistance to oxidation, thus demonstrating an important role in protecting fish from oxidative stress. In review [12] it was proposed use of taurine in fish feed to improve environmental sustainability in fish nutrition.



Fig.4. Glutamine (1) and taurine (2).

The influence of new derivatives of sterically hindered phenol, which contain phosphorus, pyrrolidine, thioacetamide and porphyrin fragments, on the growth, development and biochemical parameters of young Russian sturgeon has been studied and compared with ionol, trolox and vitamin E. The ability of polysubstituted derivatives of sterically hindered phenol to reduce the level of lipid hydroperoxide accumulation in the drawing of the fish feed was shown. It was found that the addition of these compounds could significantly increase the quality of fish feed and its shelf life. The addition of the tested compounds to the fish feed had a positive effect on the balance in the antioxidant protection system and contributed to the preservation of the physiological parameters of sturgeon. The highest antioxidant activity was found for 4-hydroxy-3,5-di-*tert*-butylphenyl)methylenediphosphonic acid.

In the result of the research, it can be recommended to add the studied sterically hindered phenol, which contains phosphorus, pyrrolidine, thioacetamide and porphyrin fragments to a fish forage in aquaculture at artificial cultivation of hydrobionts. This will help not only to improve the feeds quality, but also will increase the resistance of a fragile organism to anthropogenic toxic impurities exposure, that can potentially be present in feedstocks used for fish feed production.

Thus, natural and synthetic antioxidants are widely used to prevent free radical oxidation of fish food lipids, but many of these drugs are either ineffective or have undesirable side effects. In this connection, the synthesis and the study of the inhibitory activity of hybrid molecules combining anti-radical activity with an anti-peroxide one, but showing no side effects, remains an actual trend in fundamental and applied chemistry. Such compounds can be represented by biomimetics - derivatives of 2,6-di-*tert*-butylphenol, containing various functional groups in the para-position. The analysis of the presented data proves the urgency of research on the search for new efficient antioxidants aimed on development of methods for increasing the efficiency of artificial reproduction of young valuable sturgeon fish species and for preserving the gene pool.

This work was supported by the Russian Foundation for Basic Research (grant № 16-03-00334).

References

1. Hosseini S. V., Abedian-Kenari A., Regenstein J. M. et al. Effects of alternative dietary lipid sources on growth performance and fatty acid composition of Beluga sturgeon (*Huso huso*) juveniles//J. World Aquacult. Soci. – 2010. – Vol. 41, №4. – P. 471–489.
2. A.-K. Lundebyea, H. Hovea, et al. Levels of synthetic antioxidants (ethoxyquin, butylated hydroxytoluene and butylated hydroxyanisole) in fish feed and commercially farmed fish//Food Additives and Contaminants. – 2010. – Vol. 27, No. 12. – P. 1652–1657.
3. J. Li, X. Liang, Q. Tan et al. Effects of vitamin E on growth performance and antioxidant status in juvenile grass carp *Ctenopharyngodon idellus*//Aquaculture. – 2014. – Vol. 430. – P. 21–27.
4. Botterweck A.A.M., Verhagen H., et al. Intake of butylated hydroxy-anisole and butylated hydroxytoluene and stomach cancer risk: results from analyses in the Netherlands Cohort Study // Food Chem. Toxicol. – 2000. – Vol. 38. – P. 599–605.
5. Y.Chen, Y.Liu, L.Tian, et al. Effect of dietary vitamin E and selenium supplementation on growth, body composition, and antioxidant defense mechanism in juvenile largemouth bass (*Micropterus salmoide*) fed oxidized fish oil// Fish Physiology and Biochemistry. – 2013. – Vol.39, N 3. – P. 593 – 604.
6. D.S. Acosta, F.C. Kneip, E. A. Almeida, J.Ventura-Lima, J.M. Monserrat, L.A. Geracitano Fullerene and omega-3 and omega-6 fatty acids on fish brain antioxidant status // Fish Physiology and Biochemistry. – 2012. – Vol.38. – P. 1477–1485.
7. M. Manju, M.A. Akbarsha, O.V. Oommen In vivo protective effect of dietary curcumin in fish *Anabas testudineus* (Bloch) // Fish Physiology and Biochemistry. – 2012. – Vol.38. – P. 309–318.
8. B. Sicuro, F. Dapra, F. Gai, et al. Olive oil by-product as a natural antioxidant in gilthead sea bream (*Sparus aurata*) nutrition // Aquacult. Int. – 2010. – Vol. 18. – P. 511–522.
9. R. Jia, L. Cao, P. Xu, G. Jeney, G. Yin In vitro and in vivo hepatoprotective and antioxidant effects of *Astragalus* polysaccharides against carbon tetrachloride-induced hepatocyte damage in common carp (*Cyprinus carpio*) // Fish Physiology and Biochemistry. – 2012. – Vol.38. – P. 871–881.
10. E. Ahmadifar, M.R. Mansour, A.K. Amirkolaie, M.F. Rayeni Growth efficiency, survival and haematological changes in great sturgeon (*Huso huso* Linnaeus, 1758) juveniles fed diet supplemented with different levels of thymol–carvacrol // Animal Feed Science and Technology. – 2014. – Vol. 198. – P.304–308.
11. Y. Han, Sh. Koshio, Zh. Jiang, T. Ren, M. Ishikawa, S. Yokoyama, J. Gao Interactive effects of dietary taurine and glutamine on growth performance, blood parameters and oxidative status of Japanese flounder *Paralichthys olivaceus* // Aquaculture. – 2014. – Vol. 434. – P. 348–354.
12. G.P. Salze, D.A. Davis Taurine: a critical nutrient for future fish feeds // Aquaculture. – 2015. – Vol. 437. – P. 215–229.

НОВЫЕ ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫЕ ПАЛЛАДИЕВЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ДЛЯ СЕЛЕКТИВНОГО ГИДРОАМИНИРОВАНИЯ СТИРОЛА

Д.О. Арентов, М.В. Быков, Д.С. Суслов

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
«Иркутский государственный университет»

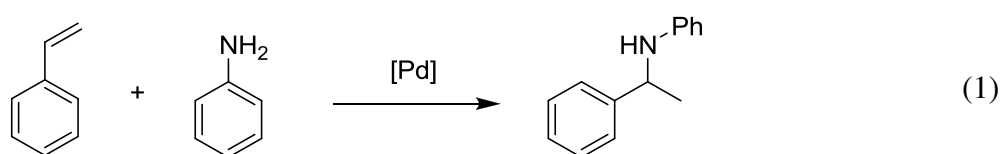
Российская Федерация, 664003, г. Иркутск, ул. Карла Маркса, 1.

e-mail: arentovd@mail.ru

Разработан простой, не требующий использования растворителя метод гидроаминирования стирола ариламинами в присутствии каталитических систем на основе катионных ацетилацетонатных комплексов палладия с фосфорорганическими лигандами и эфиром трифторида бора. Для этого процесса предложены высокоэффективные каталитические системы состава $[Pd(acac)(PPh_3)_2][BF_4]/BF_3 \cdot OEt_2/i-PrOH$, характеризующиеся малой загрузкой палладиевого предшественника катализатора (0.2-0.05 мольн.%) в реакционную смесь по сравнению с известными аналогами.

A simple and solvent-free protocol using cationic acetylacetonate palladium complexes with phosphine ligands activated with $BF_3 \cdot OEt_2$ as in situ-formed catalyst for hydroamination of styrene with arylamines have been developed. Excellent catalytic activities were obtained using $[Pd(acac)(PPh_3)_2][BF_4]/BF_3 \cdot OEt_2/i-PrOH$ catalyst system with the addition of a small amount of palladium (0.2-0.05 mol%) to the reaction mixture.

Каталитическое гидроаминирование олефинов представляет эффективный маршрут получения алкил- и бензиламинов из доступных реагентов [1]. Одним из перспективных подходов к межмолекулярному гидроаминированию является присоединение анилинов к виниларенам, катализируемое системами состава $Pd(OCOCF_3)_2$ /третичный фосфин (PPh_3 или $dppf$)/TfOH [2–4]. В отличие от катализаторов на основе родия и рутения [1], известные палладиевые катализаторы характеризуются высокой селективностью по продуктам, отвечающим правилу Марковникова, однако требуют высоких загрузок палладия в реакцию (≥ 2 мольн.%, максимальное число оборотов катализатора не превышает 50) (уравнение 1). Экспериментальные и теоретические исследования механизма данной реакции показали, что активные комплексы представлены катионными гидридными комплексами палладия и включают последовательные стадии внедрения олефина с последующей нуклеофильной атакой молекулой анилина, образующегося η^3 -бензильного комплекса [5] (рис. 1). Основным побочным процессом является восстановление палладия до комплексов $Pd(0)$ или металлического палладия.



Прежде, чем проводить каталитические испытания были осуществлены поиск и подборка условий проведения реакции гидроаминирования стирола (**St**) анилином (**An**), в основу которых легли работы *Hartwig*'а с сотр. [3, 4]. Результаты по оптимизации условий проведения реакции приведены в таблице 1. Поскольку реакция аминирования протекает при высоких температурах, то одним из критериев выбора растворителя являлась его температура кипения. Как видно из приведенных в таблице данных наилучшим растворителем для ведения процесса является изопропанол (Оп. 1-5).

Так в среде этого растворителя наблюдается наивысшая конверсия 56% при селективности по целевому продукту 99% в присутствии каталитической системы $[(acac)Pd(dppf)]BF_4/10HBF_4 \cdot OEt_2$. В нитрометане же реакция протекает по пути образования побочных продуктов, поэтому он неприменим в качестве растворителя для процесса гидроаминирования. В среде 1,2,4-ТХБ и ДМФА селективность по основному продукту в присутствии данной каталитической системы 99%, однако конверсия стирола незначительная, порядка 13%. В среде толуола в качестве компонентов каталитической системы (Оп. 1, 6, 7) были протестированы комплексы палладия с

разными фосфинами (PPh_3 , PCu_3 , $dppf$). Комплексы проявили высокую селективность по основному продукту, за исключением комплекса $[(асас)Pd(PCu_3)_2]BF_4$, использование которого приводит к образованию исключительно 1,3-дифенилбутена-1. Причина изменения селективности требует дальнейшего исследования.

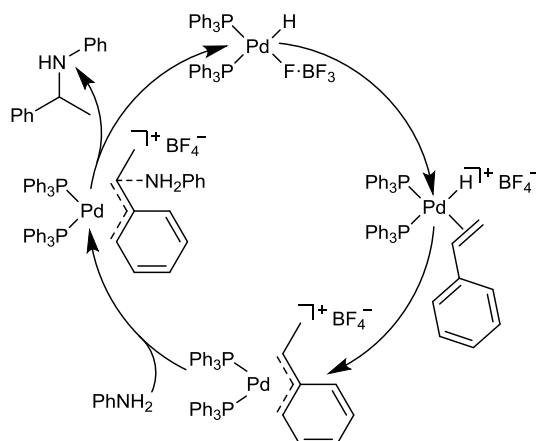


Рис. 1. Механизм гидроаминирования стирола

Таблица 1

Оптимизация условий проведения реакции аминирования стирола анилином в присутствии палладиевых катализаторов $[(асас)Pd(L)_2]BF_4$ или $[(асас)Pd(L^*L)]BF_4$.

Оп.	Лиганд (L или L [*] L)	n_{Pd} , мкмоль	$[B]_0:[Pd]_0$	Сокатализатор	Растворитель	TON ^[a]	Селективность ^[b] , %
1 ^[c]	dppf	20	10	$[H \cdot OEt_2][BF_4]$	Толуол	32	99
2 ^[c]	dppf	20	10	$[H \cdot OEt_2][BF_4]$	MeNO ₂	52.5	0
3 ^[c]	dppf	20	10	$[H \cdot OEt_2][BF_4]$	ДМФА	12	99
4 ^[c]	dppf	20	10	$[H \cdot OEt_2][BF_4]$	1,2,4-ТХБ	9	99
5 ^[c]	dppf	20	10	$[H \cdot OEt_2][BF_4]$	<i>i</i> -PrOH	42	99
6 ^[c]	2PCu ₃	20	10	$[H \cdot OEt_2][BF_4]$	Толуол	74	0
7 ^[c]	2PPh ₃	20	10	$[H \cdot OEt_2][BF_4]$	Толуол	38	94
8 ^[d]	dppf	10	10	$[H \cdot OEt_2][BF_4]$	<i>i</i> -PrOH	45	99
9 ^[e]	dppf	5	10	$[H \cdot OEt_2][BF_4]$	<i>i</i> -PrOH	36	99
10 ^[f]	dppf	2	10	$[H \cdot OEt_2][BF_4]$	<i>i</i> -PrOH	24	99
11 ^[c]	2PPh ₃	20	10	BF ₃ ·OEt ₂	Толуол	20	91
12 ^[c]	2PPh ₃	20	10	BF ₃ ·OEt ₂	<i>i</i> -PrOH	41	92

^[a] моль_{St}/моль_{Pd}. Условия реакции: 20 ч, $t = 100$ °C, $V_0 = 1,5$ мл ^[b] Относительно N-(1-фенилэтил)анилина. Анализ смеси продуктов осуществляли методом ГЖХ с ПИД-детектором. Побочный продукт реакции 1,3-дифенилбутен-1 был идентифицирован методом ГЖХ с масс-детектором. ^[c] $[Pd]_0:[St]_0:[An]_0 = 1:75:50$, ^[d] $[Pd]_0:[St]_0:[An]_0 = 1:150:100$ ^[e] $[Pd]_0:[St]_0:[An]_0 = 1:300:200$ ^[f] $[Pd]_0:[St]_0:[An]_0 = 1:600:400$

При снижении загрузок комплекса $[(асас)Pd(dppf)]BF_4$ и одновременном увеличении соотношения между количеством субстрата и катализатором наблюдается незначительное уменьшение числа оборотов (Оп. 5, 8-10). Так при уменьшении количества палладия с 20 до 10 мкмоль активность каталитической системы остается практически неизменной. Это объясняется большей растворимостью исходного комплекса в реакционной смеси, т.е. при загрузке 20 мкмоль в реакционной смеси оставался нерастворенный исходный комплекс, а при 10 мкмоль — нет. При дальнейшем снижении загрузки катализатора в 2 раза, TON снижается до 36 моль_{St}/моль_{Pd}, и при уменьшении количества палладия еще в 2 раза — падает до 24 моль_{St}/моль_{Pd}. Следовательно, каталитическая система обсуждаемого выше состава не позволяет снизить загрузки палладиевого прекурсора ниже 1-2% (мольн.) для получения приемлемого уровня выхода целевого продукта. Далее были проведены эксперименты с более дешевым и доступным (по сравнению с тетрафторобористой кислотой) эфиром трифторида бора в качестве сокатализатора. В присутствии комплекса $[(асас)Pd(PPh_3)_2]BF_4$ в среде толуола активность каталитической системы в 2 раза ниже, чем в изопропанол (Оп. 11, 12). Данный эффект объясняется тем, что при

взаимодействии $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ с *i*-PrOH образуется кислота $[\text{H} \cdot \text{OEt}_2][(\text{i-PrO})\text{BF}_3]$, которая по своей эффективности в качестве сокатализатора не уступает $[\text{H} \cdot \text{OEt}_2][\text{BF}_4]$ (Оп. 7, 12).

Было установлено, что реакция гидроаминирования стирола анилином может быть осуществлена, когда изопропанол используется в минимальных количествах, в качестве компонента каталитической системы, в виде 20 об.% раствора в изопропаноле ($1\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2/6.5i\text{-PrOH}$). В этих условиях удалось снизить загрузки катализатора в реакцию и достичь высокого числа оборотов катализатора (780 об.) для данной реакции при высокой селективности (84%) по основному продукту реакции. Следует отметить, что при проведении реакции аминирования в избытке анилина селективность по *N*-(1-фенилэтил)анилину возрастает до 93%. При увеличении отношения В/Pd с 10 до 20 наблюдается небольшое увеличение конверсии при одинаково высокой селективности 81% по продукту аминирования. Однако дальнейшее увеличение этого отношения до 50 и 100 приводит к росту числа оборотов каталитической системы до 780 и 850 моль_{SI}/моль_{Pd}, при этом наблюдается резкое снижение селективности практически в 2 раза. Поэтому в качестве оптимального количества $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ можно рекомендовать от 10 до 20 частей по отношению к палладиевому комплексу. Также были проведены эксперименты по аминированию стирола различными ариламинами.

«Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 31 16-33-60115\15 мол_а_дк»

Литература

1. Goossen L.J. Late transition metal-catalyzed hydroamination and hydroamidation / L.J. Goossen, L. Huang, M. Arndt, K. Goossen, H. Heydt // Chem. Rev. – 2015. – Т. 115 – № 7 – P. 2596–2697.
2. Hartwig J.F. Development of catalysts for the hydroamination of olefins / J.F. Hartwig // Pure Appl. Chem. – 2004. – Т. 76 – № 3 – P. 507–516.
3. Kawatsura M. Palladium-Catalyzed Intermolecular Hydroamination of Vinylarenes Using Arylamines / M. Kawatsura, J.F. Hartwig // J. Am. Chem. Soc. – 2000. – Т. 122 – № 39 – P. 9546–9547.
4. Nettekoven U. A New Pathway for Hydroamination. Mechanism of Palladium-Catalyzed Addition of Anilines to Vinylarenes / U. Nettekoven, J.F. Hartwig // J. Am. Chem. Soc. – 2002. – Т. 124 – № 7 – P. 1166–1167.
5. Vo L.K. Isotope effects and the nature of stereo- and regioselectivity in hydroaminations of vinylarenes catalyzed by palladium(II)-diphosphine complexes / L.K. Vo, D.A. Singleton // Org. Lett. – 2004. – Т. 6 – № 14 – P. 2469–2472.

ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ НИКЕЛЬСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ В ПРОЦЕССЕ РАЗЛОЖЕНИЯ МЕТАНА

М.В. Архипова¹, М.В. Попов¹, Г.Г. Кувшинов²

¹Новосибирский государственный технический университет
Российская Федерация, 630073, г. Новосибирск, пр-т К. Маркса, 20.

²Сочинский государственный университет
Российская Федерация, 354000, г. Сочи, ул. Советская, 26а.
e-mail: margarita.kh301@gmail.com

В работе представлены никельсодержащие катализаторы для процесса каталитического разложения метана с целью получения водорода. Был получен ряд данных катализаторов, синтезируемых гетерофазным золь-гель методом.

This paper presents nickel-containing catalysts for process of catalysts decomposition of methane with the aim of producing hydrogen. Set of catalyst were prepared according to heterophase sol-gel method.

Состояние экологии в последние десятилетия ухудшается, поэтому получению водорода и метано-водородных смесей заострено особое внимание. Поскольку водород может стать альтернативным энергоносителем. Одним из перспективных методов получения водорода является каталитическое разложение легких углеводородов. Этот метод имеет ряд достоинств, таких как: отсутствие побочных процессов (последующая очистка от примесей СО и СО₂), малая энергозатратность, а также получение нановолокнистого углерода (НВУ).

Наиболее эффективными катализаторами для этого процесса являются никельсодержащие катализаторы [1], а введение в их состав меди увеличивает время жизни катализатора в целом, так как она препятствует зауглероживанию катализаторов и спеканию активной фазы [2].

В данной научно-исследовательской работе исследовалась каталитическая активность катализаторов, приготовленных гетерофазным золь-гель синтезом [3], преимуществом которого является его дешевизна, эффективность, экологическая безопасность и отсутствие спекания за счет образования кремнезем-силикатной защитной пленки, образующейся в процессе восстановления высокодисперсных металлических частиц.

Данным методом были синтезированы ряд катализаторов: 10% NiO/ 90% SiO₂ (масс.), 50% NiO/ 50% SiO₂ (масс.), 90% NiO/ 10% SiO₂ (масс.).

В ходе работы полученные катализаторы были исследованы в процессе каталитического разложения метана для изучения их активности. Получены следующие результаты (рис. 1).

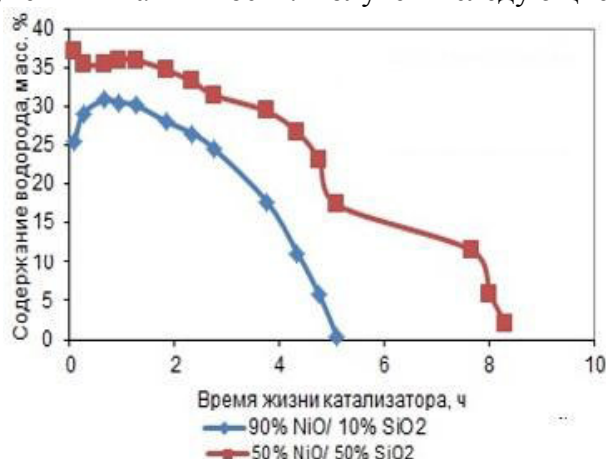


Рис.1. Зависимость содержания водорода в метан-водородной смеси от времени жизни катализатора

Установлено, что время жизни катализаторов при давлении 1 атм и температуре 535 °С для 50% NiO/ 50% SiO₂ составило 8,3 ч, а для 90% NiO/ 10% SiO₂ - 5,1 ч. При этом максимальное содержание водорода в метано-водородной смеси для 50% NiO/ 50% SiO₂ составило 37 масс. %, а для 90% NiO/ 10% SiO₂ – 30,8 масс. %.

Помимо этого, был сравнен катализатор 90% NiO/ 10% SiO₂ (масс.) с катализатором состава 90% NiO/10%Al₂O₃, приготовленного из навески геля псевдобемита методом схожим с методом соосаждения, при температуре 675 °С и давлении 1 и 5 атм. Получены следующие результаты (рис. 2).

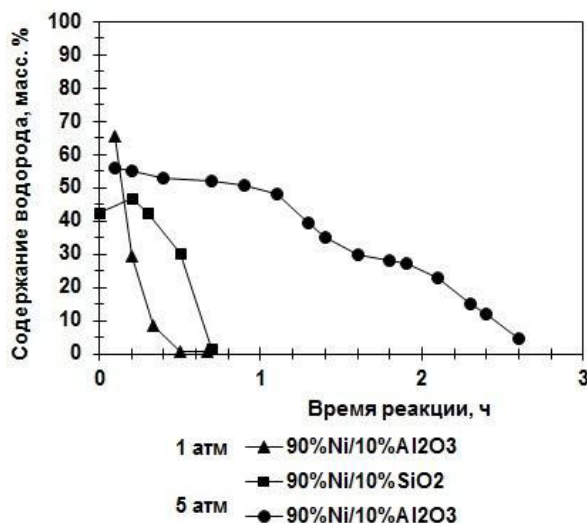


Рис.2. Зависимость содержания водорода в метан-водородной смеси от времени реакции для различных катализаторов

Установлено, что при увеличении температуры с 535 °С до 675 °С для катализатора 90% NiO/ 10% SiO₂ снижается время жизни катализатора с 5,1 ч до 0,7 ч, при этом содержание водорода увеличивается от 30,8 масс. % до 46,6 масс.%. Кроме этого, при одинаковом времени жизни содержание водорода в ходе разложения метана для катализатора 90% NiO/10%Al₂O₃ больше и составляет 66 масс.%. При увеличении давления с 1 до 5 атм снижается содержание водорода, но при этом увеличивается время жизни катализатора в целом.

Также полученные образцы были исследованы с помощью различных физико-химических методов анализа: низкотемпературная адсорбция азота для изучения поверхностных свойств, сканирующая электронная микроскопия для изучения морфологии поверхности, рентгенофазовый анализ для изучения кристаллической структуры.

Работа выполнена при поддержке стипендии Президента РФ, проект № СП-69.2016.1., а также при поддержке гранта Правительства Российской Федерации для государственной поддержки научных исследований, проводимых под руководством ведущих ученых в российских образовательных организациях высшего образования - Договор № 14.Z50.31.0041. Приказ от 13 февраля 2017 года.

А также является частью работы, выполненной в рамках программы стратегического развития НГТУ на 2017 год, шифр проекта С-13.

Литература

1. Catalytic decomposition of CH₄ over NiO-Al₂O₃-SiO₂ catalysts: Influence of catalyst preparation conditions on the production of H₂ / J. Ashok, G. Raju, P. S. Reddy, M. Subrahmanyam // International Journal of Hydrogen Energy. - 2008. - Vol. 33. - P. 4809-4818.
2. Патент 2064889, МПК С01 В 3/26, С01 В 31/02 Российская Федерация. Способ получения водорода и углеродного материала / Л.Б. Авдеева, О.В. Гончарова, Г.Г. Кувшинов, В.А. Лихолобов, В.Н. Пармон. – № 93930081/54; заявл. 11.02.1993; опубл. 10.08.1996.
3. Ермакова М.А. Структура и физико-химические свойства Ni и Fe содержащих катализаторов, приготовленных методом гетерофазного золь-гель синтеза: дис. ... канд. хим. наук: 02.0015. – Новосибирск, 2002. – 161 с.

НУКЛЕОФИЛЬНОЕ ПРИСОЕДИНЕНИЕ АЦЕТОФЕНОНА К МЕТИЛПРОПАРГИЛОВОМУ И МЕТИЛАЛЛЕНИЛОВОМУ ЭФИРАМ: КВАНТОВОХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ

А.С. Бобков

Иркутский государственный университет

Российская Федерация, 664003, г. Иркутск, ул. Карла Маркса, 1.

e-mail: alex.bobkov@isu.ru

В рамках методов квантовой химии исследована реакция нуклеофильного присоединения ацетофенона по терминальному и интернальному атомам метилпропаргилового и метилалленилового эфиров. Оценены активационные барьеры и относительная устойчивость моно-аддуктов реакции винилирования.

A quantum-chemical study of acetophenone nucleophilic addition to the terminal and internal atoms of methylpropargyl and methylallenyl ethers was carried out. The activation barriers and the relative stability of the mono-adducts of the vinylation reaction were estimated.

Открытая сравнительно недавно реакция нуклеофильного присоединения кетонов к тройной связи под действием супероснований [1] принципиально расширяет границы представлений о реакционной способности ацетиленов и кетонов. К настоящему времени накоплен ряд впечатляющих примеров винилирования кетонов как самим ацетиленом, так и его арил- и гетарилзамещенными.

Менее изучены реакции винилирования кетонов алкилацетиленами и их производными. Теоретический интерес к такого рода реакциям обусловлен, в частности, тем, что в присутствии сильных оснований алкины способны к изомеризации положения кратной связи, в том числе с образованием алленовых структур.

Реакция винилирования ацетофенона метилпропаргиловым или метилаллениловым эфиром приводит к смеси аддуктов моно-присоединения по интернальному атому (18%) и бис-присоединения по терминальному атому (24%) углеводородного фрагмента независимо от выбранного для реакции эфира [2]. Ранее экспериментально показано [3], что метилпропаргиловый эфир при 100 °С за 15 мин. практически полностью изомеризуется в метилаллениловый эфир. Вышеперечисленные факты позволяют предположить, что фактически с анионом кетона в эксперименте реагирует именно алленовая форма.

Квантовохимические расчёты проведены в рамках метода CBS//QB3 [4] с учётом эффектов сольватации в диметилсульфоксиде на уровне IEF PCM. Подход CBS//QB3, в отличие от широко используемых методов B3LYP и MP2, обеспечивает правильное соотношение энергий ацетиленовой и алленовой форм в газовой фазе [5,6] и с учётом поправки на энергию сольватации в ДМСО предсказывает большую устойчивость пропина относительно аллена на $\Delta H = 1,7$ ккал/моль.

Наиболее устойчивой как в газовой фазе, так и в растворителе является *SP*-форма метилалленилового эфира, его *AP*-форма на 2,2 ккал/моль менее устойчива. Энтальпии образования *AP*- и *SC*-конформеров метилпропаргилового эфира близки и превышают энергию *SP*-конформера метилалленилового эфира на 3,0 и 2,5 ккал/моль, соответственно (рис.1).

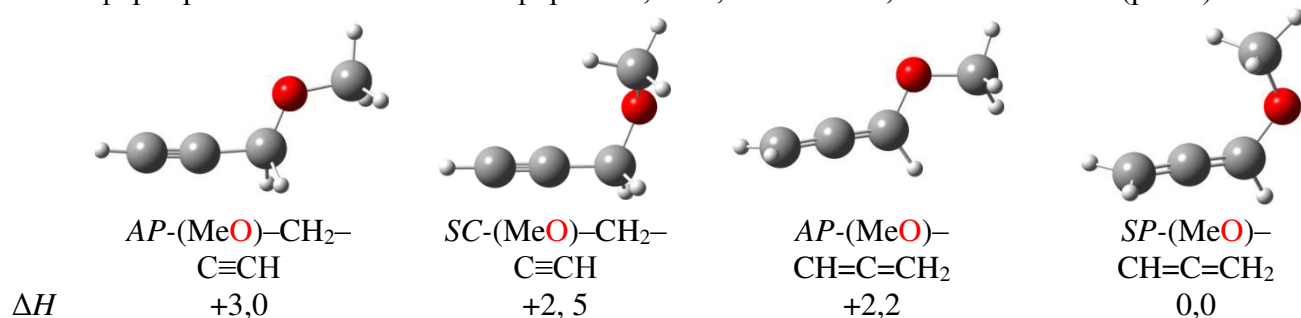
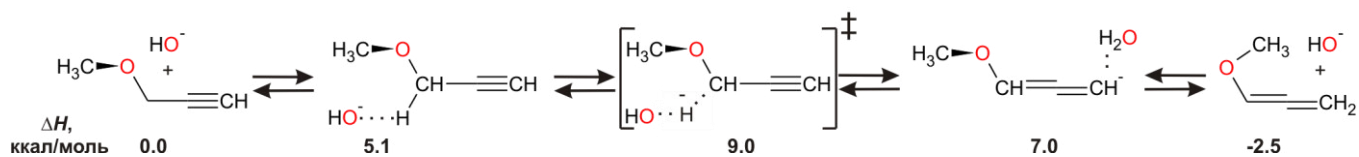


Рис.1. Относительная устойчивость конформеров метилалленилового и метилпропаргилового эфиров (ΔH , ккал/моль)

Барьер изомеризации пропаргильной формы эфира в алленильную ($\Delta H^\ddagger = 9,0$ ккал/моль, $\Delta G^\ddagger = 13,6$ ккал/моль), оцененный нами в реакции переноса протона гидроксид-ионом и разница теплот образования этих форм ($\Delta H = 2,5$ ккал/моль) свидетельствует о преобладании в смеси метилалленилового эфира, что согласуется с результатами эксперимента [3].



Присоединение карбаниона ацетофенона **1** по терминальному атому алленового фрагмента **2a** с образованием *SP*-карбаниона **3a** характеризуется меньшим активационным барьером ($\Delta H^\ddagger = 15,2$ ккал/моль, $\Delta G^\ddagger = 19,8$ ккал/моль), чем присоединение по интернальному атому ($\Delta H^\ddagger = 16,7$ ккал/моль, $\Delta G^\ddagger = 21,3$ ккал/моль) с образованием **4a**. При этом **4a** термодинамически предпочтительнее **3a** на $\Delta\Delta H = 5,5$ ккал/моль (схема 1).

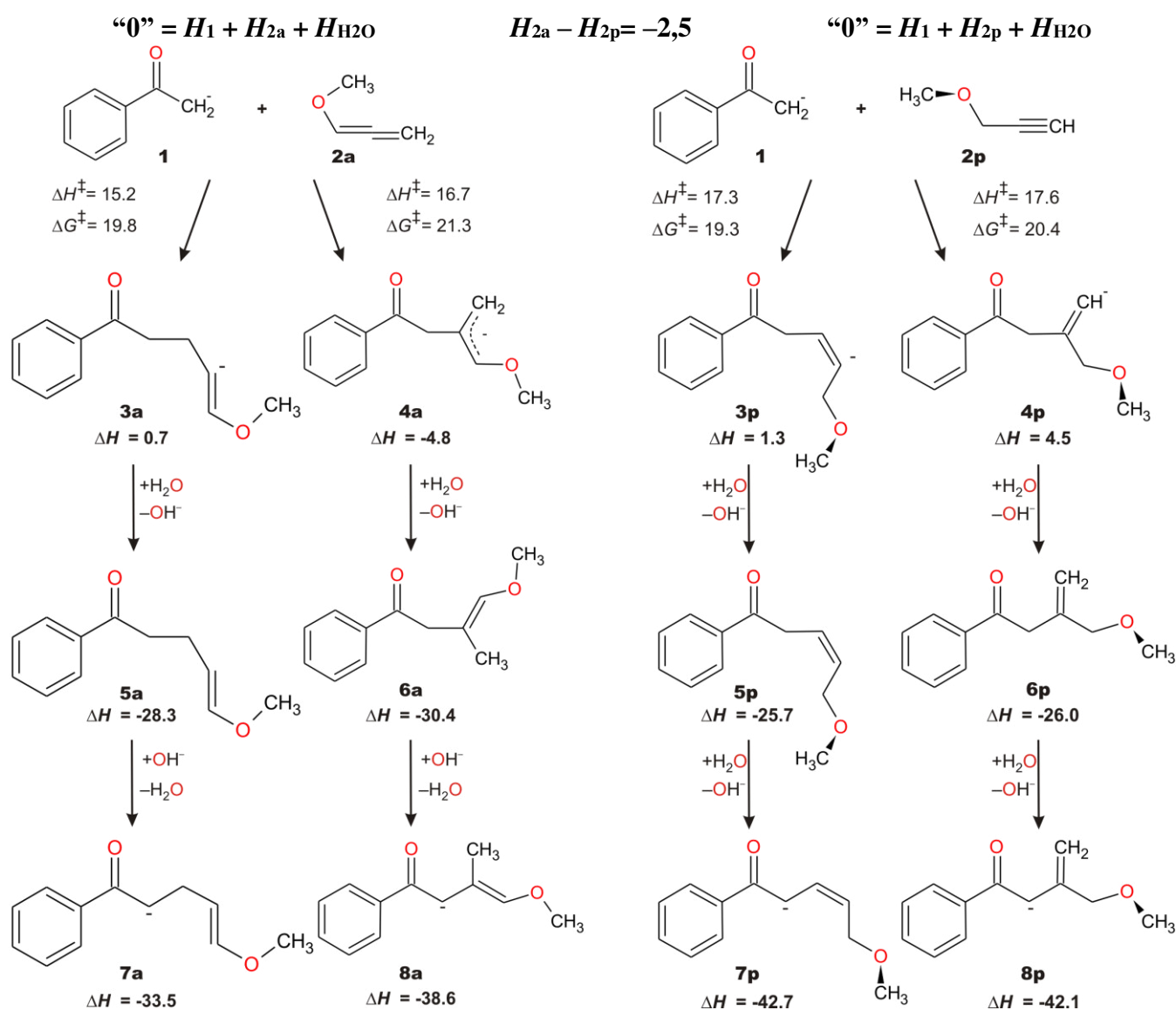


Схема 1. Винилирование карбаниона ацетофенона (**1**) метилаллениловым (**2a**) и метилпропаргильным (**2p**) эфирами

Оба карбаниона **3a** и **4a** при последующем протонировании приводят к более стабильным ненасыщенным кетонам **5a** и **6a**, относительные энтальпии которых сближаются ($\Delta\Delta H = 2,1$ ккал/моль). Моно-аддукт **6a** предпочтителен термодинамически, а **5a** – кинетически.

В ходе 1,3-прототропной перегруппировки с участием молекулы воды, анионный центр без активационного барьера с понижением энтальпии системы перемещается из γ - в α -положение карбаниона, образуя **7a** или **8a**, что делает возможным присоединение второй молекулы эфира с последующим образованием бис-аддуктов.

Разница между значениями ранее полученных активационных барьеров нуклеофильного присоединения к **2a** карбаниона ацетона по терминальному и интернальному атомам алленового фрагмента составила $\Delta\Delta H^\ddagger = 4,2$ ккал/моль, $\Delta\Delta G^\ddagger = 4,4$ ккал/моль. При замене метильной группы на фенильную активационные барьеры винилирования сближаются ($\Delta\Delta H^\ddagger = 1,5$ ккал/моль, $\Delta\Delta G^\ddagger = 1,5$ ккал/моль). Это согласуется с данными эксперимента, поскольку меньшая разница между активационными барьерами делает возможным присоединение ацетофенона по интернальному атому, что было маловероятно в случае ацетона.

Важную роль в синтезе играет последовательность добавления реагентов. Так, например, высокая кислотность кетонов позволяет предполагать, что при добавлении в систему КОН/DMSO сначала кетона приведет к его быстрому депротонированию с образованием соответствующего аниона и молекулы воды. Активационный барьер изомеризации метилпропаргилового эфира **2p** в метилаллениловый **2a** с участием гидроксид-иона составляет $\Delta H^\ddagger = 9,0$ ккал/моль, $\Delta G^\ddagger = 13,6$ ккал/моль, тогда как с участием карбаниона ацетона он возрастает до $\Delta H^\ddagger = 23,6$ ккал/моль, $\Delta G^\ddagger = 28,1$ ккал/моль. Полученные активационные барьеры изомеризации дают возможность предположить, что в случае добавления в реакционную смесь последовательно кетона и пропаргилового эфира возможно протекание реакции винилирования без изомеризации тройной связи.

Активационные барьеры нуклеофильного присоединения **1** к *SC*-метилпропаргиловому эфиру **2p** близки и составляют $\Delta H^\ddagger = 17,3$ ккал/моль, $\Delta G^\ddagger = 19,3$ ккал/моль по терминальному атому и $\Delta H^\ddagger = 17,6$ ккал/моль, $\Delta G^\ddagger = 20,4$ ккал/моль по интернальному атому соответственно (схема 1). Образование анионов **3p** и **4p** эндотермично, однако, последующее протонирование приводит к образованию более стабильных ненасыщенных кетонов **5p** и **6p** с близкой энтальпией. В ходе 1,3-прототропной перегруппировки с участием молекулы воды, анионный центр без активационного барьера с понижением энтальпии системы перемещается из γ - в α -положение карбаниона, образуя **7p** или **8p**, что делает возможным присоединение второй молекулы эфира с последующим образованием бис-аддуктов.

Полученные активационные барьеры нуклеофильного присоединения **1** к **2p** близки к найденным ранее для присоединения карбаниона ацетона к **2p**. При замене метильного заместителя кетона на фенил активационные барьеры снижаются или остаются такими же при присоединении как по терминальному ($\Delta\Delta H^\ddagger = 0,9$ ккал/моль, $\Delta\Delta G^\ddagger = 0,0$ ккал/моль), так и по интернальному ($\Delta\Delta H^\ddagger = 2,0$ ккал/моль, $\Delta\Delta G^\ddagger = 0,7$ ккал/моль) атому **2p**. При этом в обоих случаях активационные барьеры винилирования оказываются ниже, чем барьер изомеризации **2p** в **2a**, что позволяет предположить возможность протекания реакции с пропаргильной формой эфира.

Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки России № 4.1671.2017/ПЧ и поддержана грантом РФФИ № 15-03-03880 а.

Автор выражает глубокую благодарность своему научному руководителю – д-ру хим. наук, профессору Надежде Моисеевне Витковской, а также д-ру хим. наук, профессору Владимиру Борисовичу Кобычеву и канд. хим. наук Владимиру Борисовичу Орлу за их неоценимый вклад в эту работу.

Литература

1. Trofimov B.A., Schmidt E. Yu., Ushakov I. A., et al. // Chem. Eur. J., 2010, V. 16, № 28, p. 8516–8521.
2. Elena Yu. Schmidt, Nadezhda V. Zorina, Olga A. Tarasova, Igor A. Ushakov and Boris A. Trofimov // Mend. Comm., 2013, V. 23, p. 204-205.
3. Boris. A. Trofimov // Curr. Org. Chem., 2002, V. 6, p. 1121.
4. J. A. Montgomery, M. J. Frisch, J. W. Ochterski, and G. A. Petersson // J. Chem. Phys., 2000, V. 112, № 15, p. 6532-6542.
5. H. Lee Woodcock et al. // J. Phys. Chem. A, 2002, V. 106, p. 11923-11931.
6. M. Saeys et al. // J. Phys. Chem. A, 2003, V. 107, p. 9147–9159.

СТАБИЛИЗАЦИЯ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫМИ СИСТЕМАМИ НА ОСНОВЕ АМФИФИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ И ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТОВ

А.М. Бекмухаметова¹, Р.Р. Кашапов², Э.А. Васильева^{1,2}, Л.Я. Захарова^{1,2}

¹Казанский национальный исследовательский технологический университет
Российская Федерация, 420015, Казань, ул. К. Маркса, 68.

²Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова Казанского научного центра Российской академии наук
Российская Федерация, 420088, Казань, ул. Академика Арбузова, 8.
e-mail: alina.bekmuhamet@mail.ru

Сформированы пятислойные полиэлектролитные капсулы для стабилизации квантовых точек (КТ) CdSe в оболочке хитозана. Показано, что стабилизированные полимерами КТ обладают высокой водорастворимостью и пролонгированным высвобождением. Установлено концентрационное влияние ЦТАБ на процесс нанесения слоев ПАВ на КТ CdTe с оболочкой из меркаптопропионовой кислоты (МПК). Методом флуоресценции изучен комплекс КТ CdTe/МПК-ЦТАБ с β-циклодекстрином (β-ЦД) и его взаимодействие с параоксоном. Установлено, что комплекс КТ CdTe-МПК-ЦТАБ, функционализированный β-ЦД, может быть предложен в качестве детектора разложения фосфорорганических соединений.

The five-layer polyelectrolyte capsules for stabilization of CdSe quantum dots (QDs) in the shell of chitosan were formed. It was shown that polymer-stabilized QDs have high water solubility and extended release. The concentration effect of CTAB on the surfactant layer deposition on QDs CdTe coated with mercaptopropionic acid (MPA) was established. By using fluorescence, the complex of QDs CdTe/MPA-CTAB with β-cyclodextrin (β-CD) and its interaction with paraoxon were studied. Also, it was established that the complex of QDs CdTe/MPA-CTAB functionalized by β-CD can be proposed as sensor for decomposition of organophosphorus compounds.

Люминесцентные полупроводниковые нанокристаллы или так называемые «квантовые точки» (КТ), благодаря уникальным свойствам стали объектом многих научных исследований [1]. Из-за высокой фотостабильности и возможности подбора диапазона люминесценции за счёт незначительного варьирования параметров синтеза, они являются хорошей альтернативой органическим флуорофорам. Люминесцентные полупроводниковые нанокристаллы широко применяются в биодиагностике и биовизуализации, например, в качестве биосенсоров для щелочной фосфатазы [2] или для детектирования пораженных участков клеток в организме человека. При использовании КТ в биологических целях основная проблема заключается в том, что, во-первых, они содержат в своем ядре ионы тяжелых и токсичных металлов, во-вторых, как правило, их поверхность покрыта гидрофобными органическими лигандами, что определяет их низкую растворимость в воде и нестабильность в биологических средах. Одним из способов расширения сферы практического применения КТ может стать синтез КТ в водных растворах полимеров, а также стабилизация КТ мицеллярными растворами поверхностно-активных веществ (ПАВ) или включение КТ в полиэлектролитные капсулы. Данная работа состоит из двух блоков: 1) синтез КТ в оболочке полимера и создание полиэлектролитных капсул на их основе; 2) стабилизация КТ молекулами ПАВ и создание на их основе биосенсора для щелочной фосфатазы.

На первом этапе нашей работы был проведен синтез КТ селенида кадмия CdSe в водном растворе хитозана. Синтезированные наночастицы были охарактеризованы комплексом физико-химических методов. Оценка токсичности КТ CdSe в оболочке хитозана на мышах показала, что они не обладают токсичными свойствами и относятся к IV классу токсичности (малотоксичные вещества). На основе КТ CdSe в оболочке хитозана методом послойного нанесения противоположно заряженных полиэлектролитов (полиакриловая кислота и хитозан) получены пятислойные полиэлектролитные капсулы. Показано, что стабилизированные полимерами КТ обладают высокой водорастворимостью и пролонгированным высвобождением. Проведенные исследования открывают перспективы использования полученных КТ в качестве флуоресцирующих маркеров, которые можно использовать для получения изображения глубокозалегающих тканей, тем самым заранее диагностируя различные онкологические заболевания.

На втором этапе работы для синтеза КТ CdTe в водном растворе в качестве гидрофильного лиганда использовали меркаптопропионовую кислоту (МПК), молекулы которой покрывают поверхность образующихся КТ. Меркаптогруппа МПК при этом связывается с поверхностными атомами кадмия, а карбоксильная группа обеспечивает растворимость в воде. Далее полученные КТ CdTe/МПК были стабилизированы ПАВ – цетилтриметиламмоний бромидом (ЦТАБ). Методом флуоресцентной спектроскопии установлено, что существуют определенные концентрационные диапазоны ЦТАБ, при которых наблюдается формирование прямых и обратных мицелл, а также контролируется нанесение последующего слоя ПАВ. Далее, исследовалось взаимодействие комплекса КТ CdTe/МПК – ЦТАБ с β -циклодекстрином (β -ЦД). Полученный комплекс КТ CdTe/МПК – ЦТАБ, функционализированный β -ЦД, исследовался на возможность его взаимодействия с параоксоном (процесс щелочного гидролиза). Процесс гидролиза параоксона до *n*-нитрофенола регистрировался не только полным падением флуоресценции комплекса, но и сопровождался выпадением осадка, а также изменением цветовой окраски раствора. Установлено, что комплекс КТ CdTe/МПК-ЦТАБ, функционализированный β -ЦД, может быть предложен в качестве детектора разложения фосфорорганических соединений, и более того, этот комплекс позволяет обнаруживать продукты гидролиза разложения даже невооруженным глазом.

Таким образом, в результате проделанной работы нами предложена методика синтеза КТ в мягких условиях в присутствии биосовместимого природного полимера – хитозана, сформированы пятислойные полиэлектролитные капсулы на основе КТ CdSe/хитозан, а также создан биосенсор на основе комплекса КТ CdTe/МПК, стабилизированного ПАВ ЦТАБ и функционализированного β -ЦД.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект мол_а № 16-33-00099).

Литература

1. Energy Transfer with Semiconductor Quantum Dot Bioconjugates: A Versatile Platform for Biosensing, Energy Harvesting, and Other Developing Applications / N. Hildebrandt, Ch.M. Spillmann, W. Russ Algar, Th. Pons, M.H. Stewart, Eu. Oh, K. Susumu, S.A. Díaz, J.B. Delehanty, I.L. Medintz // Chemical Reviews. – 2017. - Vol. 117 – P. 536–711. - doi: 10.1021/acs.chemrev.6b00030.
2. A fluorometric assay for alkaline phosphatase activity based on β -cyclodextrin-modified carbon quantum dots through host-guest recognition / C. Tang, Zh. Qian, Yu. Huang, J. Xu, H. Ao, M. Zhao, J. Zhou, J. Chen, H. Feng // Biosensors and Bioelectronics. – 2016. - Vol. 83 – P. 274–280. - doi: [10.1016/j.bios.2016.04.047](https://doi.org/10.1016/j.bios.2016.04.047).

МИЦЕЛЯРНЫЙ КАТАЛИТИЧЕСКИЙ МИКРОРЕАКТОР ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ ТРАНСФОРМАЦИИ УГЛЕВОДОРОДОВ И РАЗЛОЖЕНИЯ ГИДРОПЕРОКСИДОВ

Н.М. Гасангулиева, А.М. Кашкай, О.Т. Касаикина

*Институт Катализа и Неорганической Химии имени академика М.Нагиева НАН Азербайджана
AZ-1143, Азербайджан, г. Баку, проспект Г.Джавида-113.*

e-mail: kashkay@mail.ru

Исследованы закономерности окисления углеводородов (додекан, этилбензол) (RH) и разложения углеводородов в микрогетерогенных системах, формирующихся при добавках поверхностно-активных веществ и твердых микродисперсных систем в углеводородную среду.

We studied laws of oxidation of hydrocarbons (dodecan, ethylbenzene) (RH) and decomposition of hydrocarbons in microheterogeneous systems which are formed in addition of surfactants and solid microdisperse systems into hydrocarbon medium.

Установлено ярко выраженное влияние природы ПАВ на механизм трансформации. Ионогенные мицеллообразующие ПАВ, включающие линейный углеводородный фрагмент, каталитически ускоряют разложение ROOH, тогда как растворимые в RH неионогенные ПАВ и твердые оксиды практически не влияют на скорость реакции. Детальное исследование кинетических закономерностей разложения в присутствии анионных алкилсульфатов и катионного ЦТАБ показало, что ускоряющее действие ПАВ связано с их коллоидными свойствами, а именно, с образованием совместных агрегатов типа обращенных мицелл, в которых облегчается распад пероксидной связи.

С целью выявления структурных факторов в стабилизации углеводородов от окислительной деструкции исследованы кинетика и механизм окисления углеводородов разных классов (додекан, этилбензол) с добавлением мицеллообразующих химически инертных ионогенных ПАВ - додецилсульфат натрия (ДДС), цетилтриметиламмоний бромид (ЦТАБ) [1].

Установлено, что ДДС и ЦТАБ существенным образом влияют на кинетику образования пероксидных связей (ROOH). В случае додекана (140 °С) наблюдается значительное уменьшение скорости накопления гидропероксидов, максимальной концентрации $[ROOH]_{max}$ и времени ее достижения. Это означает, что в присутствии ПАВ увеличивается скорость расходования ROOH. Очевидно, в агрегатах ROOH-ПАВ типа смешанных обращенных мицелл происходит ускоренное разложение ROOH с более низким выходом свободных радикалов по сравнению с распадом ROOH в отсутствие ПАВ, что в результате приводит к замедлению процесса окисления.

При окислении этилбензола с добавками ПАВ в случае ЦТАБ наблюдается увеличение начальной скорости накопления ROOH, быстрое достижение $[ROOH]_{max}$, свидетельствующее об ускорении распада ROOH с образованием свободных радикалов. Эффективная энергия активации распада ROOH в присутствии 10 мМ ЦТАБ составляет всего 52,1 кДж/моль [2-4].

Добавки ДДС (10мМ) в окисляющийся этилбензол (120 °С) приводит к практически полному торможению процесса. Установлено, что в присутствии ДДС гидропероксид α -фенилэтила гетеролитически разлагается на фенол и ацетальдегид.

Образование фенола - слабого ингибитора антирадикального действия – в сочетании с ДДС – с эффективным катализатором безрадикального разложения, приводит к формированию в этилбензоле эффективной антиокислительной системы (автосинергизм).

Полученные данные свидетельствуют о принципиальной возможности значительно увеличить стабилизацию органических веществ с использованием ПАВ.

На основе полученных результатов выдвинута гипотеза о сходном строении каталитического микрореактора трансформации RH и ROOH в обращенных мицеллах-микроэмульсиях ионогенных ПАВ и в микропорах цеолитов, существенной роли геометрического и объемного фактора, кривизны поверхности раздела псевдофаз в каталитическом превращении.

Литература

1. А.М.Кашкай, Т.В.Максимова, О.Т.Касаикина. Влияние поверхностно-активных веществ на окисление этилбензола. Катализ окисления этилбензола ЦТАБ в сочетании ацетил-ацетонатом кобальта (II), Нефтехимия, 2001, т.41, № 5, с.389-393
2. А.М.Кашкай, О.Т.Касаикина Полифункциональные антиоксиданты. Реакционная способность. Механизм ингибирования. - М. «Викинг», с.1-138
3. О.Т.Касаикина, З.С.Карташева, А.М.Кашкай, Т.В.Максимова. Каталитический распад гидропероксидов в обращенных мицеллах додецилсульфата натрия. Тезисы докладов, том 2., VI Российская конференция. Механизмы каталитических реакций, 2002, Новосибирск, с.169-170
4. А.М.Кашкай, О.Т.Касаикина, Н.М.Гасангулиева. Окислительная трансформация углеводов на основе ПАВ материалы республиканской конференции, посвященной 80 летнему юбилею ИКНХ имени М. Нагиева, 2016, Баку, с.234-235.

ПОВЕДЕНИЕ БИНАРНЫХ СМЕСЕЙ НП АВ И АПАВ НА РАЗЛИЧНЫХ ГРАНИЦАХ РАЗДЕЛА ФАЗ

А.П. Дремук

*Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева
Российская Федерация, 125480, г. Москва, ул. Героев Панфиловцев, 20.*

e-mail: dremuk-alena@mail.ru

Изучены особенности поведения смесей неионного ПАВ типа алкилполиглюкозидов и анионного ПАВ на различных границах раздела фаз. Рассчитаны параметры взаимодействия в смешанных растворах и определен состав мицелл. Выявлено явление синергизма в исследованных смесях ПАВ.

The behavior of nonionic (APG type) and anionic surfactants mixtures at different phase boundaries has been investigated. The interaction parameters in surfactant mixtures have been calculated, the compositions of mixed micelles have been determined. The synergistic behavior during micellization in involved surfactant mixtures was observed.

С точки зрения потребительских свойств многие смеси поверхностно-активных веществ (ПАВ) имеют ряд преимуществ по сравнению с индивидуальными компонентами, что способствует их широкому применению в производстве фармацевтических и медицинских препаратов, а также моющих, очищающих и косметических средств [1-3]. Это обусловлено тем, что сочетание нескольких ПАВ часто позволяет улучшить качественные показатели и свойства итоговой композиции по сравнению с индивидуальными ПАВ. Цель настоящей работы заключалась в исследовании особенностей поведения бинарных смесей ПАВ на границе водный раствор-воздух и водный раствор-масло.

Для исследования влияния состава смеси водорастворимых ПАВ на поверхностное и межфазное натяжение использовались водные растворы различных концентраций (от 10^{-5} до 10^{-1} моль/л), содержащие неионогенное ПАВ каприлил/каприл глюкозид (НПАВ) и анионное ПАВ додецилсульфат натрия (АПАВ) при мольных соотношениях компонентов: 1/10, 1/5, 1/1, 5/1 и 10/1. В качестве масляной фазы было выбрано полярное масло каприлик/каприк триглицерид, которое применяют при создании прямых эмульсий. Поверхностное и межфазное натяжение растворов ПАВ измеряли методом висящей капли на тензиометре DSA 20E KRUSS. Все эксперименты проводили при комнатной температуре 23 ± 0.5 °С.

Состав мицелл и характер взаимодействий молекул ПАВ в смешанных мицеллах оценивали с использованием термодинамического подхода Рубина [1]:

$$\frac{X_1^{m^2} \ln(\alpha_1 C_{12} / X_1^m C_1)}{(1 - X_1^m)^2 \ln[(1 - \alpha_1) C_{12} / (1 - X_1^m) C_2]} = 1 ; \quad (1)$$

$$\beta_m = \frac{\ln(\alpha_1 C_{12} / X_1^m C_1)}{(1 - X_1^m)^2}, \quad (2)$$

где X_1^m и $(1 - X_1^m)$ - мольная доля 1-го (НПАВ) и 2-го (АПАВ) ПАВ в мицелле; α_1 и $(1 - \alpha_1)$ - мольные доли 1-го и 2-го ПАВ в смеси; C_{12} - критическая концентрация мицеллообразования (ККМ) смеси; C_1 , C_2 - ККМ 1-го и 2-го ПАВ соответственно; β_m - параметр взаимодействия ПАВ в смешанных мицеллах.

Значения ККМ индивидуальных ПАВ и их смесей определяли универсальным способом для всех ПАВ - как концентрацию, соответствующую излому на изотерме поверхностного (межфазного) натяжения, построенной в координатах $\sigma - \ln C$. В таблице 1 представлены характеристики смешанного мицеллообразования для бинарных смесей НПАВ/АПАВ в соотношениях 1/10, 1/5, 1/1, 5/1, 10/1.

Таблица 1

Характеристики смешанного мицеллообразования в бинарных смесях ПАВ

Смесь НПАВ/АПАВ	α_1	ККМ _{см.} C_{12} , ммоль/л		x_1^m		β_m	
		раствор- воздух	раствор- масло	раствор- воздух	раствор- масло	раствор- воздух	раствор- масло
0 / 1	0	10,0	10,0	0	0	-	-
1 / 10	0,091	6,0	4,5	0,295	0,348	-2,94	-3,84
1 / 5	0,167	5,5	3,5	0,355	0,411	-2,72	-4,16
1 / 1	0,500	5,0	3,0	0,525	0,544	-2,30	-3,75
5 / 1	0,833	4,8	2,5	0,679	0,649	-2,97	-5,06
10 / 1	0,909	5,5	4,0	0,749	0,750	-2,87	-3,42
1 / 0	1	8,0	6,0	1	1	-	-

На границе с маслом для всех рассмотренных бинарных смесей межфазное натяжение выходит на постоянное значение при меньших концентрациях ПАВ, что может быть связано с влиянием каприлик/каприк триглицерида на образование предмицеллярных агрегатов и мицелл в водных растворах. Растворимость масла в присутствии ПАВ повышается, что инициирует мицеллообразование. Для всех систем получены отрицательные параметры взаимодействия, что свидетельствует о притяжении разнотипных молекул ПАВ при образовании смешанных мицелл. Добавление НПАВ способствует вовлечению АПАВ в мицеллы, что способствует уменьшению взаимного отталкивания одноименно заряженных групп и уменьшению поверхностной плотности заряда. При внедрении молекул НПАВ между ионами АПАВ, по-видимому, имеют место силы притяжения углеводородных радикалов и образование водородных связей с атомами кислорода полярных заряженных групп, что снижает электростатическое отталкивание. Для исследованных соотношений компонентов в смеси значения параметров взаимодействия, найденные по данным поверхностного и межфазного натяжения на границе раствор-масло, больше по абсолютному значению параметров взаимодействия, найденных по данным поверхностного натяжения. Максимальное значение параметра взаимодействия по абсолютной величине характерно для смеси НПАВ/АПАВ в соотношении 5/1.

Литература

1. Holland P.M., Rubingh D.N. Nonideal multicomponent mixed micelle model // J. Phys. Chem. -1983. - V. 87. № 11. - P. 1984 – 1190.
2. Li F., Rosen M. J., Sulthana S. B. Surface properties of cationic gemini surfactants and their interaction with alkylglucoside or -maltoside surfactants // Langmuir. - 2001. - V. 17. № 4. - P. 1037-1042.
3. Ghosh S., Moulik S.P. Interfacial and micellization behaviors of binary and ternary mixtures of amphiphiles (Tween-20, Brij-35, and Sodium Dodecyl Sulfate) in aqueous medium // J. Colloid Interface Sci. - 1998. - V. 208. № 2. - P. 357-366.

**ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ
(TiCr_{1,8})₈₀V₂₀ и (TiCr_{1,8})₈₀V₂₀+Zr₇Ni₁₀ СПЛАВОВ В РЕАКЦИИ ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА**М.В. Ерженков¹, А.А. Миронова¹, Н.А. Медведева¹, Н.Е. Скрыбина¹, D. Fruchart²¹Пермский государственный национальный исследовательский университет
Российская Федерация, 614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15.²Институт Нееля (CNRS), Франция, 38042, Гренобль.
e-mail: ErghenkovPSU@gmail.com

В работе изложены результаты исследования влияния температуры и добавки Zr₇Ni₁₀ на электрохимическую активность сплава состава (TiCr_{1,8})₈₀V₂₀ в реакции выделения водорода в щелочных средах. Показаны влияние температуры и эффективность использования специальных добавок для улучшения электрохимических свойств сплава к электролитическому водороду.

The results of investigation of influence of temperature and alloying additive Zr₇Ni₁₀ on electrochemical activity of (TiCr_{1,8})₈₀V₂₀ alloy during hydrogen evolution reaction in alkaline medium are presented. The influence of temperature and efficiency of using of special additives for increasing of catalytic properties of alloy to electrolytic hydrogen are showed.

Сплавы системы Ti-V-Cr относятся к интерметаллическим соединениям, которые могут применяться в качестве накопителей водорода. К преимуществам данной композиции относится способность к получению большого количества водорода (до 3,8 масс.%), а также высокая скорость его сорбции и десорбции при умеренных давлениях и температуре. Для повышения каталитической активности сплавов данной системы возможно введение специальных добавок, например, LaNi₅, Zr₇Ni₁₀ и др.

Целью настоящей работы является изучение влияния легирующей добавки Zr₇Ni₁₀ и температуры на катодное поведение сплава состава (TiCr_{1,8})₈₀V₂₀ в одномолярном растворе KOH.

Для осуществления электрохимических исследований были изготовлены образцы двух композиций (TiCr_{1,8})₈₀V₂₀ и (TiCr_{1,8})₈₀V₂₀+Zr₇Ni₁₀ (количество введенного Zr₇Ni₁₀ 4 масс.%) методом дуговой плавки в лаборатории CRETA (Grenoble, CNRS, France) из исходных компонентов чистотой 99,99 ат.%. Измерения проводили в стандартной термостатируемой электрохимической ячейке с использованием потенциостата Р-30I в 1 М растворе KOH в условиях естественной аэрации в диапазоне температур от 298 до 338 К с шагом 5 К. Регистрацию катодных поляризационных кривых (КПК или $E=f(lgi)$) осуществляли потенциодинамическим методом со скоростью развертки потенциала 2 мВ/с. Сравнение электрохимической активности композиций по отношению к электролитическому водороду осуществляли на основе катодных кривых $E=f(lgi)$, полученных в области исследуемых температур.

Анализ экспериментальных данных позволяет заметить, что присутствие добавки Zr₇Ni₁₀ в сплаве (TiCr_{1,8})₈₀V₂₀ приводит к изменению электрохимического поведения по отношению к немодифицированному сплаву. Установлено, что в интервале температур 298-338 К на катодных поляризационных кривых для сплава (TiCr_{1,8})₈₀V₂₀ наблюдается один протяженный линейный участок, тогда как для сплава (TiCr_{1,8})₈₀V₂₀+Zr₇Ni₁₀ их два. Основываясь на том, что необходимо оценить роль добавки на исходный трехкомпонентный сплав, далее будем сравнивать между собой результаты первого линейного участка для (TiCr_{1,8})₈₀V₂₀ и второго – для (TiCr_{1,8})₈₀V₂₀+Zr₇Ni₁₀. Экспериментальные катодные кривые были обработаны, и получены коэффициенты уравнения Тафеля – a_k и b_k , η – перенапряжение выделения водорода ($\eta = a_k$ при $i_k = 1$ А/см²). Значения углового коэффициента b_k от температуры (Рис. 1а) обусловлены адсорбционными свойствами атомарного водорода, образующегося при катодной поляризации, и имеют сложную зависимость для обоих сплавов. Однако наблюдается общая тенденция, которая свидетельствует об увеличении скорости реакции выделения водорода (РВВ) в присутствие добавки и при увеличении температуры. Сравнительно высокие значения коэффициента b_k и его не линейное изменение от температуры могут быть связаны с тем, что стадия поверхностной диффузии не является лимитирующей. Так для сплава (TiCr_{1,8})₈₀V₂₀+Zr₇Ni₁₀ наличие поверхностной диффузии может быть обусловлено следующим фактом: разряд молекул воды с образованием H_{ads} может быть энергетически более выгодным на зернах одной фазы (Zr₇Ni₁₀), а образование молекулярного водорода – на другой фазе (TiCr_{1,8})₈₀V₂₀, поэтому

адсорбированные атомы водорода будут диффундировать с поверхности первой фазы на вторую. Данное предположение согласуется с установленным ранее механизмом реакции выделения водорода [1] и с результатами, которые касаются фазового состава сплавов и распределением компонентов в приповерхностном слое материала [2].

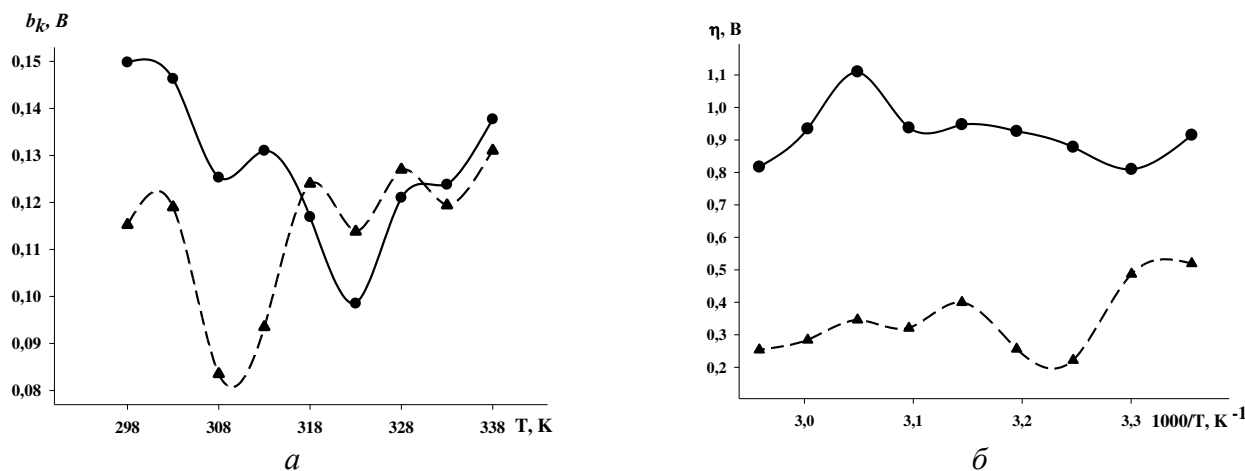


Рис. 1. Зависимость линейного наклона катодных поляризационных кривых (а) и перенапряжения РВВ (б) от температуры для сплавов $(\text{TiCr}_{1.8})_{80}\text{V}_{20}$ (●) и $(\text{TiCr}_{1.8})_{80}\text{V}_{20}+\text{Zr}_7\text{Ni}_{10}$ (▲) в 1 М растворе КОН

Сравнение перенапряжения (η) реакции выделения водорода для сплавов системы $(\text{TiCr}_{1.8})_{80}\text{V}_{20}$ до и после модифицирования $\text{Zr}_7\text{Ni}_{10}$ (Рис.1 б) показывает, что легирование сплава $\text{Zr}_7\text{Ni}_{10}$ приводит как к качественному, так и количественному изменению этой зависимости. Так, введение добавки значительно снижает перенапряжение, что свидетельствует о ее положительном влиянии на катодный процесс выделения водорода. Увеличение температуры, в целом, несущественно оказывает влияние на величину перенапряжения РВВ для $(\text{TiCr}_{1.8})_{80}\text{V}_{20}$ сплава, исключением является температура 328 К. Введение добавки в сплав $(\text{TiCr}_{1.8})_{80}\text{V}_{20}$ приводит к снижению η при увеличении температуры.

Одной из важных фундаментальных характеристик, которая позволит, в том числе, сформулировать критерии выбора сплава с прогнозируемыми параметрами, является энергия активации, определение которой было проведено посредством электрохимических исследований. Вычисление энергии активации (E_a) осуществляли согласно температурно-кинетическому методу, который основан на построении зависимостей $\lg i_0 = f(1/T)$ при постоянном значении потенциала и характеризуется их наклоном: $E_a = RT^2 \left[\frac{\partial \ln i_0}{\partial T} \right]_E$, где i_0 – ток обмена, T – температура, R – газовая постоянная. В результате проведенных расчетов были получены значения энергии активации: 72,25 кДж/моль и 68,83 кДж/моль для сплава с отсутствием и присутствием модифицирующей добавки соответственно.

Полученные значения энергии активации позволяют сделать следующие заключения: во-первых, скорость реакции выделения водорода на исследуемых сплавах определяется кинетическими ограничениями. Во-вторых, введение данной добавки повышает электрохимическую активность исследуемых сплавов в реакции выделения водорода.

На основании проведенных исследований установлено, что электрохимическая активность $(\text{TiCr}_{1.8})_{80}\text{V}_{20}$ сплава в реакции выделения водорода преимущественно зависит от присутствия добавки.

Литература

1. Головин П.В., Медведева Н.А., Скрыбина Н.Е. Сорбционная способность сплавов состава $\text{Ti}_x\text{V}_{1-x}$ по отношению к водороду // Конденсированные среды и межфазные границы. 2013. Т. 15, №2. С. 99-105.
2. Skryabina N.E., Fruchart D., Medvedeva N.A., P. de Rango, Mironova A.A. Correlation between the Hydrogen Absorption Properties and the Vanadium Concentration of Ti-V-Cr Based Alloys // Solid State Phenomena. 2017. V.257. P. 165-172.

КВАНТОВОХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КОНКУРИРУЮЩИХ РЕАКЦИЙ ПРИСОЕДИНЕНИЯ ЭТИНИД- И ЕНОЛЯТ-ИОНОВ К α,β -НЕНАСЫЩЕННЫМ КЕТОНАМ

Д.В. Занков¹, В.Б. Орел

¹Иркутский государственный университет
Российская Федерация, 664003, Иркутск, Карла Маркса, 1.
e-mail: zankov95@mail.ru

*В рамках метода V3LYP/6-311++G**//V3LYP/6-31+G* проведено исследование конкурирующих реакций присоединения карбанионов ацетилена и кетонов к α,β -ненасыщенным кетонам. Оцененные свободные энергии активации и тепловые эффекты реакций сопоставлены с рассчитанными индексами электрофильности субстратов и реагентов.*

*In the framework of the V3LYP/6-311++G**//V3LYP/6-31+G* approach the competing reactions of the addition of carbanion of acetylene and carbanions of ketones to α,β -unsaturated ketones are studied. The estimated free activation energies and the reaction heats are compared to electrophilicity index of substrates and reagents.*

Недавно было показано, что под действием суперосновной системы KOH/DMSO при повышенной температуре (90 °C) из двух молекул ацетилена и одной молекулы кетона, содержащей объемные ароматические, гетероароматические и ферроценовые заместители могут с хорошими выходами образовываться фураны, сопряженные с ароматическими системами [1]. Одним из типичных представителей кетонов замыкающихся в фураны при взаимодействии с ацетиленом является, например, 2,4,6-триметилфенилметилкетон (мезитилметилкетон). Известно, что в близких условиях (KOH/DMSO, 70-80 °C) взаимодействие с ацетиленом диалкилкетонов и алкиларилкетонов, содержащих менее объемные заместители при карбонильной группе, приводит к образованию 1,5-дикетонов и далее бициклооктанов [2], либо циклопентенолов [2].

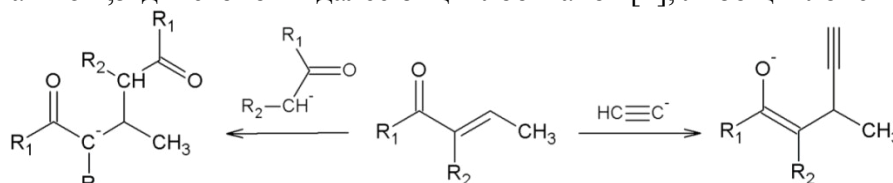


Рис. 1. Присоединения карбанионов ацетилена и кетона к α,β -ненасыщенным кетонам

Целью работы является квантовохимическое исследование конкурирующих реакции присоединения карбаниона ацетилена и ацетона по двойной C=C связи α,β -ненасыщенных кетонов и выявление факторов, влияющих на направление протекания реакции.

Для описания реакционной способности исходных реагентов в рамках метода V3LYP/6-311++G** были рассчитаны квантовохимические индексы реакционной способности (ИРС): глобальная ω и локальная электрофильность ω^+ , описывающие реакционную способность α,β -ненасыщенных кетонов $\text{R}_1-(\text{CO})-\text{C}^\alpha\text{R}_2=\text{C}^\beta-\text{CH}_3$, а также мультифильный индекс $\Delta\omega_k$ [3], описывающий реакционную способность карбанионов кетонов $[\text{R}_1-(\text{CO})-\text{C}^1\text{R}_2]^-$. ИРС (табл. 1–2) определены согласно [3]: $\mu = \frac{1}{2} \times [E_{\text{LUMO}} + E_{\text{HOMO}}]$, $\eta = \frac{1}{2} \times [E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}}]$, $\omega = \mu^2/2\eta$, $\omega^+ = f^+(C^\beta) \times \omega$, $\Delta\omega_k = \omega \times [f^+(C^1) - f^-(C^1)]$. Функции Фукуи f_k^+ , f_k^- (табл. 1–2) для системы с N электронами определены как $f_k^+ = p_k(N+1) - p_k(N)$ и $f_k^- = p_k(N) - p_k(N-1)$, где p_k электронная заселенность (рассчитанная по схеме Хиршфельда) на атоме k для системы с N электронами.

Для исследуемых модельных α,β -ненасыщенных кетонов в рамках метода V3LYP/6-311++G**//V3LYP/6-31+G* с учетом сольватационных эффектов в приближении модели поляризуемого диэлектрического континуума РСМ были оценены активационные барьеры нуклеофильного присоединения проп-1-ен-2-олят иона (ΔG^\ddagger (1), табл. 1) и этинид иона (ΔG^\ddagger (2), табл. 1) по β -положению двойной связи. Анализ реакционной способности α,β -ненасыщенных кетонов показывает, что заместитель при C_α -атоме углерода (R_2) влияет на его локальную электрофильность (ω^+ , табл. 1), которая уменьшается в ряду $\text{H} > \text{Ph} > \text{Alk}$. Симбатно увеличиваются и активационные барьеры ΔG^\ddagger присоединения енолят-иона (табл. 1).

Таблица 1

Химический потенциал μ (эВ), жесткость η (эВ), глобальная ω и локальная ω^+ электрофильность (эВ), q заряд на C^β атоме (е), активационные барьеры присоединения проп-1-ен-2-олят иона (ΔG^\ddagger (1), ккал/моль) и этинид иона (ΔG^\ddagger (2), ккал/моль) по β -положению двойной связи α,β -ненасыщенных кетонов $R_1-(CO)-C^\alpha R_2=C^\beta-CH_3$

R_1	R_2	μ	η	ω	ω^+	$q(C^\beta)$	$\omega \times q(C^\beta)$	ΔG^\ddagger (1)	ΔG^\ddagger (2)
Ph	H	-4,687	4,152	2,645	0,269	0,054	0,144	12,6	12,4
Mes	H	-4,236	3,974	2,257	0,264	0,054	0,122	12,6	13,3
2-Thienyl	H	-4,711	4,084	2,717	0,262	0,055	0,149	12,6	11,8
2-Thienyl	Ph	-4,389	3,774	2,551	0,194	0,039	0,099	16,3	14,3
Ph	Ph	-4,327	3,870	2,419	0,189	0,037	0,088	16,4	14,6
2-Thienyl	Me	-4,493	4,037	2,500	0,186	0,028	0,071	15,2	16,1
Ph	CH(CH ₃)Ph	-4,241	3,872	2,323	0,172	0,024	0,056	16,7	18,3

Полученная корреляционная зависимость величины активационного барьера присоединения пропен-2-олят иона по двойной C=C связи α,β -ненасыщенных кетонов от индекса локальной электрофильности представлена на рисунке 2а.

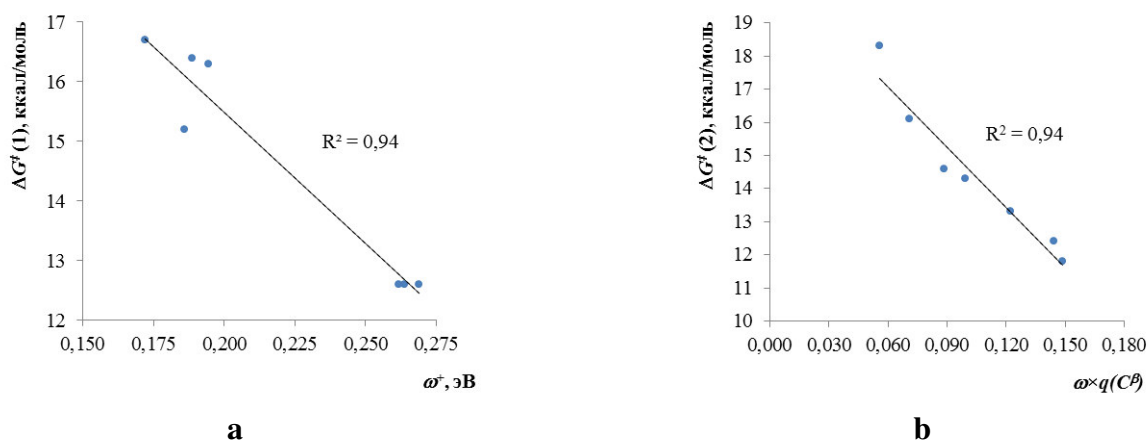


Рис. 2. Зависимость активационного барьера присоединения проп-1-ен-2-олят иона к α,β -ненасыщенным кетонам (ΔG^\ddagger (1), ккал/моль) от индекса локальной электрофильности ω^+ на C^β атоме (а); зависимость активационного барьера присоединения этинид-иона к α,β -ненасыщенным кетонам (ΔG^\ddagger (2), ккал/моль) от индекса $\omega \times q(C^\beta)$ (б)

В то же время индекс локальной электрофильности $\omega^+(C^\beta)$ менее удовлетворительно ($R^2 = 0,75$) описывает изменение активационных барьеров присоединения этинид-иона по двойной C=C связи α,β -ненасыщенных кетонов. Если использовать в качестве ИРС произведение глобальной электрофильности ω на заряд C^β атома ($\omega \times q(C^\beta)$), то зависимость активационного барьера от такого индекса оказывается существенно лучше (Рис. 2б).

В рамках того же метода (B3LYP/6-311++G**//B3LYP/6-31+G* + PCM) были оценены активационные барьеры модельных реакций нуклеофильного присоединения карбанионов кетонов различного строения по двойной C=C связи (E)-пент-3-ен-2-она (ΔG^\ddagger , табл. 2).

Нуклеофильное присоединение карбанионов алкил(гет)арилкетонов по двойной связи (E)-пент-3-ен-2-она осуществляется с несколько большими активационными барьерами, чем присоединение диалкилкетонов. Свободные энергии активации (ΔG^\ddagger , ккал/моль) для кетонов с $R_2 = H$ возрастают в ряду $R_1 = Me < Ph < 2-Thienyl < Mes$. Оказалось также, что активационный барьер присоединения по двойной связи (E)-пент-3-ен-2-она существенно возрастает при введении ароматического заместителя в α - или β -положение алкильной цепи (табл. 2). Анализ реакционной способности карбанионов кетонов показывает, что активационный барьер растет с увеличением мультифильного индекса $\Delta\omega_k$ на карбанионном центре (табл. 2, рис 3а). Кроме того для реакции присоединения карбанионов кетонов по двойной C=C связи (E)-пент-3-ен-2-она

выполняется постулат Хеммонда, что выражается в хорошей корреляционной зависимости активационных барьеров от теплового эффекта (табл.2, рис 3б) и расстояния между реагирующими центрами $R(C^\beta - C^l)$ в переходном состоянии (табл.2).

Таблица 2.

Химический потенциал μ (эВ), жесткость η (эВ), глобальная электрофильность ω , мультифильный индекс $\Delta\omega_k$ (эВ), расстояние между реагирующими центрами $R(C^\beta - C^l)$ в переходном состоянии (Å), тепловые эффекты (ΔH , ккал/моль) и активационные барьеры присоединения карбанионов кетонов (ΔG^\ddagger , ккал/моль) по двойной C=C связи (E)-пент-3-ен-2-она

R ₁	R ₂	μ	η	ω	$\Delta\omega_k$	$R(C^\beta - C^l)$	ΔH	ΔG^\ddagger
2-Thienyl	Me	0,453	2,474	0,041	-0,0074	2,394	-4,0	13,8
Ph	H	0,363	2,529	0,026	-0,0063	2,559	-6,9	13,2
2-Thienyl	H	0,352	2,600	0,024	-0,0056	2,433	-4,7	14,3
Mes	H	0,246	2,472	0,012	-0,0031	2,358	-3,0	16,4
Ph	Ph	0,126	2,442	0,003	-0,0005	2,115	7,2	20,5
Ph	CH(CH ₃)Ph	0,099	2,406	0,002	-0,0004	2,282	1,9	20,6
2-Thienyl	Ph	0,114	2,470	0,003	-0,0004	2,071	8,4	20,7

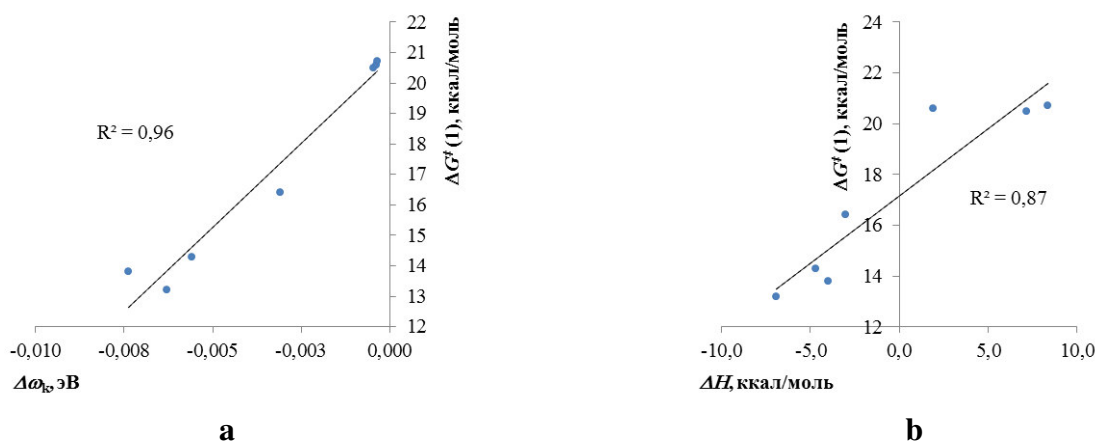


Рис. 3. Зависимость активационного барьера присоединения карбанионов кетонов к (E)-пент-3-ен-2-она (ΔG^\ddagger , ккал/моль) от мультифильного индекса $\Delta\omega_k$ на карбанионном центре (а) и от теплового эффекта (ΔH , ккал/моль)

Согласно оценкам активационных барьеров (табл. 1–2) наибольшее влияние на величину активационного барьера оказывает природа карбаниона кетона, по-видимому, нуклеофильность его карбанионного центра, которая выражается в прямой зависимости активационного барьера от мультифильного индекса $\Delta\omega_k$.

Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки России № 4.1671.2017/ПЧ и при поддержке гранта РФФИ № 15-03-03880 а.

Авторы выражают искреннюю благодарность д-ру хим. наук, профессору Надежде Моисеевне Витковской и д-ру хим. наук, профессору Владимиру Борисовичу Кобычеву за внимательное руководство и развитие данной работы.

Литература

1. Furans conjugated with bulky aromatic systems: one-pot synthesis from ketones and acetylene / E.Yu. Schmidt, I.A. Bidusenko, N.A. Cherimichkina, et al. // Org. Syn.– 2015.– V. 21.– P. 15944–15946.
2. Expedient nonclassical reaction of acetylenes with ketones: controlling the switch between bicyclic ketals and cyclopentenols formation / E.Yu. Schmidt, I.A. Bidusenko, N.A. Cherimichkina, B.A. Trofimov // Arkivoc. – 2015. – No. 17.– P. 145–157.
3. Electrophilicity index within a conceptual DFT framework / Pratim Kumar Chattaraj* and Santanab Giri // Annu. Rep. Prog. Chem., Sect. C. – 2009. – No. 105.– P. 13–39.

КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ МЕДНО-ПОЛИМЕРНОГО НАНОКОМПОЗИТА В СИНТЕЗЕ 1,4-ДИФЕНИЛБУТАДИИНА-1,3

А.В. Зураев, Ю.В. Григорьев, П.О. Дудченко

Научно-исследовательский институт физико-химических проблем

Белорусского государственного университета

Республика Беларусь, 220030, Минск, ул. Ленинградская, 14.

e-mail: zuraev@bsu.by

Исследована каталитическая активность медно-полимерного наноконкомпозита в реакции окислительного кросс-сочетания фенилацетилена. Медно-полимерный наноконкомпозит получали путем термоллиза медной соли поли-5-винилтетразола.

The catalytic activity of copper-polymeric nanocomposite in the cross-coupling reaction of phenylacetylene. Copper-polymeric nanocomposite was obtained by the thermolysis of copper salt of poly-5-vinyltetrazole.

Органические соединения с тройными кратными связями традиционно представляют большой интерес как для химии, так и для биологии, поскольку молекулы, включающие тройную связь, широко применяются для синтеза природных соединений [1–3], лекарственных субстанций [4, 5], а также в органической электронике [6–8].

В настоящее время особый интерес представляют каталитические реакции окислительного кросс-сочетания терминальных алкинов с использованием в качестве катализаторов различных производных на основе солей палладия и золота. Данные реакции интересны для получения сопряженных 1,3-диинных фрагментов (реакции Глазера, Кадио-Ходкевича и др.), поскольку содержащие их молекулы широко применяются в качестве интермедиатов при получении различных гетероциклических соединений, а также полимеров, обладающих полупроводниковыми свойствами [9–11].

Нами было обнаружено, что в результате самораспространяющегося горения медной соли поли-5-винилтетразола образуются частицы наноразмерной меди (до 100 нм), инкорпорированные в полимерную матрицу. Фазовый состав полученного медно-полимерного наноконкомпозита исследован методом рентгенофазового анализа. Морфологию и расположение медных наночастиц в полимерной матрице характеризовали методом сканирующей электронной микроскопии. Полученный таким образом медно-полимерный наноконкомпозит проявляет высокую каталитическую активность в реакции окислительного кросс-сочетания фенилацетилена (рис. 1).

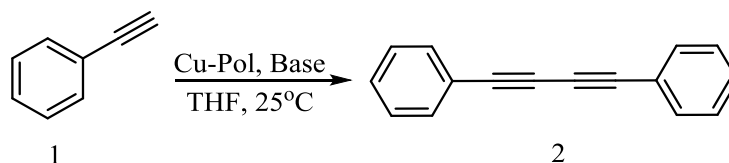


Рис. 1. Схема синтеза 1,4-дифенилбутадиина-1,3

1,4-Дифенилбутадиин-1,3 (2) получали путем смешения фенилацетилена (9,1 ммоль) (1), пиридина (9,1 ммоль) и медно-полимерного наноконкомпозита (4,7 мг, 0,5 мол.%). В качестве растворителя применяли тетрагидрофуран. Реакцию проводили в течение 14 часов при комнатной температуре. По окончании реакции катализатор отфильтровывали, маточный раствор упаривали досуха. Полученный твердый осадок перекристаллизовывали из *изо*-пропилового спирта. В результате с выходом 95% получали 1,4-дифенилбутадиин-1,3 в виде белых игольчатых кристаллов с $T_{\text{пл.}}$ 87 °С. Структура соединения (2) подтверждена данными ИК-, ЯМР-спектроскопии и GC-MS-спектрометрии.

Литература

1. Transformations of Methylplatinum(II) Dimers containing Bridging Cyclometallated 1,2-Bis(diphenylphosphino)ethane; X-Ray Crystal Structure of a Sterically Crowded Bis[methylplatinum(II)] Dimer / D. P. Arnold [et al.] // J. Chem. Soc., Chem. Commun. – 1983. – № 1. – P. 32–34.

2. A General and Stereocontrolled Total Synthesis of Leukotriene B₄ and Analogues / K. C. Nicolaou [et al.] // *J. Am. Chem. Soc.* – 1984. – Vol. 106, № 12. – P. 3548–3551.
3. Hydrozirconation methods for natural isobutylamides (anacyclin, pellitorine and its vinylogue) and synthons / L. Crombie [et al.] // *Tetrahedron Lett.* – 1987. – Vol. 28, № 41. – P. 4875–4878.
4. Stütz, A. Synthesis and Antifungal Activity of (*E*)-*N*-(6,6-Dimethyl-2-hepten-4-ynyl)-*N*-methyl-1-naphthalenemethanamine (SF 86-327) and Related Allylamine Derivatives with Enhanced Oral Activity // A. Stutz, G. Petranyi // *J. Med. Chem.* – 1984. – Vol. 27, № 12. – P. 1539–1543.
5. Stütz, A. Allylamine Derivatives – a New Class of Active Substances in Antifungal Chemotherapy / A. Stütz // *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* – 1987. – Vol. 26, № 4. – P. 320–328.
6. Sindhu, K. S. Recent advances and applications of Glaser coupling employing greener protocols // K. S. Sindhu, G. Anilkumar // *RSC Adv.* – 2014. – Vol. 4. – P. 27867–27887.
7. Ligand-Free Iron/Copper Cocatalyzed Alkynylation Coupling Reactions / J. Mao [et al.] // *Adv. Synth. Catal.* – 2008. – Vol. 350, № 16. – P. 2477–2482.
8. Siemsen, P. Acetylenic Coupling: A powerful Tool in Molecular Construction // P. Siemsen, R. C. Livingston, F. Diederich // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2000. Vol. 39, № 15. – P. 2632–2657.
9. Self-assembly of mesoscopically ordered chromatic polydiacetylene/silica nanocomposites / Y. Lu [et al.] // *Nature.* – 2001. – Vol. 410, № 6831. – P. 913–917.
10. Aida, T. Photoluminescent Silicate Microsticks Containing Aligned Nanodomains of Conjugated Polymers by Sol-Gel-Based In Situ Polymerization K.T. thanks the Japan Society for the Promotion of Science (JSPS) for a Young Scientist Fellowship / T. Aida, K. Tajima // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* – 2001. – Vol. 40, № 20. – P. 3803–3806.
11. Functional nanocomposites prepared by self-assembly and polymerization of diacetylene surfactants and silicic acid / Y. Yang [et al.] // *J. Am. Chem. Soc.* – 2003. – Vol. 125, № 5. – P. 1269–1277.

КОМПЛЕКСЫ АЛКИЛИРОВАННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ 1,4-ДИАЗАБИЦИКЛО[2.2.2]ОКТАНА С НИТРАТОМ ЛАНТАНА. СИНТЕЗ И СВОЙСТВА

М.Р. Ибатуллина¹, Е.П. Жильцова¹, С.С. Лукашенко¹, М.М. Ануар², Л.Я. Захарова¹

¹ Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова

Казанского научного центра Российской академии наук

Российская Федерация, 420088 Казань, ул. Акад. Арбузова, 8.

² Казанский национальный исследовательский технологический университет

Российская Федерация, 420015 Казань, ул. К. Маркса, 68.

e-mail: marina.ibatullina@mail.ru

Синтезированы новые металлоПАВ на основе моноалкилированных производных 1,4-диазабицикло[2.2.2]октана и нитрата лантана. На примере гексадецильного гомолога установлена их высокая агрегационная способность, солюбилизационная емкость по отношению к гидрофобному красителю и каталитическая активность в процессе гидролитического расщепления фосфоэфирной связи.

New metallosurfactants based on monoalkylated derivatives of 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane and lanthanum nitrate have been synthesized. Their high aggregation ability, solubilization capacity with respect to the hydrophobic dye and catalytic activity in process of hydrolytic cleavage of phosphoester bond were established for hexadecyl homologue.

Поверхностно-активные вещества, содержащие в головной группе ион металла (металлоПАВ), применяются в различных областях медицинской практики [1], а также при получении мезопористых материалов [2], образовании пленок Ленгмюра-Блоджетт [3], катализе химических реакций [4], коллоидном синтезе наночастиц [5]. Функциональная активность металлоПАВ зависит от ряда факторов, в том числе от их химического строения и способности к образованию надмолекулярных структур в растворе (мицелл, везикул, жидких кристаллов и т.д.). Нами синтезированы новые комплексные соединения на основе монокватернизованных 1,4-диазабицикло[2.2.2]октанов (ДАВСО) разной степени гидрофобности (D-14, D-16, D-18) (рис. 1) и нитрата лантана.

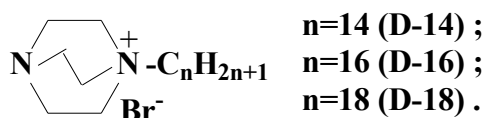


Рис.1. Структурные формулы лигандов

В качестве исходных компонентов выступали соответствующие моноалкилированные производные ДАВСО и неорганическая соль $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$, в роли среды – метанол. Состав продуктов подтвержден данными элементного анализа, ИК-спектроскопии, спектроскопии ЯМР ¹Н. Соотношение компонентов лиганд (L) : металл (М) в полученных металлоПАВ было, соответственно, 1:1, 2:1, 2:1.

Методами тензиометрии, кондуктометрии, потенциометрии, флуориметрии (с зондами пиреном и 1,6-дифенил-1,3,5-гексатриеном(DPH)), динамического и электрофоретического светорассеяния исследованы агрегационные и адсорбционные свойства комплекса $[2\text{D-16} \times \text{La}(\text{NO}_3)_3]$. Определены параметры агрегации в воде и адсорбции на границе раздела вода-воздух: критическая концентрация мицеллообразования (ККМ), числа агрегации, степень связывания бромид-ионов с агрегатами (β), размер мицелл, дзета-потенциал системы, температура Крафта, предельная адсорбция (Γ_{max}), минимальная площадь поверхностного слоя, приходящейся на одну молекулу ПАВ (A_{min}), поверхностное давление при ККМ ($\pi_{\text{ККМ}}$), стандартная свободная энергия адсорбции ($\Delta G_{\text{ад}}$) и свободная энергия мицеллообразования ($\Delta G_{\text{м}}$). Значение ККМ составляло 0.33 мМ (25 °С), то есть в 3 раза ниже, чем у лиганда D-16 (1 мМ) и в 2-3 раза ниже, чем у известных катионных ПАВ цетилпиридиний бромида и цетилтриметиламмоний бромида (ЦТАБ). В области концентраций от 1 до 8 мМ числа агрегации

комплекса составляют 24-27. Значение β лежит в диапазоне 0.76 - 0.95, что близко к диапазону значений для лиганда (0.81 – 0.91 [6]). При 2-20 кратном превышении ККМ размер образующихся агрегатов составляет преимущественно 4-6 нм. Это отвечает образованию в растворе агрегатов мицеллярного типа и подтверждается данными флуориметрии (зонд ДРН). Согласно последним, в указанной области концентраций металлоПАВ значение анизотропии флуоресценции составляет 0.06-0.1.

Спектрофотометрическим методом исследована солюбилизующая способность мицеллярных агрегатов комплекса [2D-16×La(NO₃)₃] по отношению к водонерастворимому красителю Оранже-ОТ. Определено значение солюбилизационной емкости системы [$S = V/\epsilon l$], где V – параметр наклона (тангенс угла наклона зависимости оптической плотности красителя при 495 нм от содержания ПАВ), ϵ – коэффициент экстинкции красителя, l – длина оптического пути]. Значение S комплекса в 2.5 раза выше, чем лиганда и в 6.5 раза выше, чем ЦТАБ.

Установлено каталитическое влияние металломицеллярной системы на основе комплекса [2D-16×La(NO₃)₃] на реакцию щелочного гидролиза О-бутил-О-4-нитрофенилхлорметилфосфоната (БНХФ) (трис-буфер, pH = 8.5, 25 °С). В рамках псевдофазной модели мицеллярного катализа рассчитаны параметры катализируемого гидролиза - константа скорости реакции в мицеллярной фазе и константы связывания реагентов (фосфоната и гидроксид-иона) с агрегатами. Показано, что для используемой каталитической системы характерно высокое значение константы связывания фосфоната с агрегатами (более трех порядков). Каталитический эффект достигает 33 раз и определяется фактором концентрирования реагентов в мицеллярной фазе.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, грант № 15-03-05434_а.

Литература

1. Incorporation of paramagnetic, fluorescent and PET/SPECT contrast agents into liposomes for multimodal imaging / N. Mitchell, T.L. Kalber, M.S. Cooper, K. Sunassee, S.L. Chalker, K.P. Shaw, K.L. Ordidge, A. Badar, S.M. Janes, P.J. Blower, M.F. Lythgoe, H.C. Hailes, A.B. Tabor // *Biomaterials*. – 2013. – Vol. 34, N 4. – P. 1179-1192.
2. A systematic study of the formation of mesostructured [silica](#) using [surfactant](#) ruthenium complexes in high- and low-concentration regimes / K.E. Amos, N.J. Brooks, N.C. King, S. Xie, J. Canales-Vázquez, M.J. Danks, H.B. Jervis, W. Zhou, J.M. Seddon, D.W. Bruce // *J. Mater. Chem.* – 2008. – Vol. 18. – P. 5282-5292.
3. Langmuir–Blodgett Films of a Clay Mineral and Ruthenium(II) Complexes with a Noncentrosymmetric Structure / Y. Umemura, A. Yamagishi, R. Schoonheydt, A. Persoons, F. De Schryver // *J. Am. Chem. Soc.* – 2002 – Vol. 124, N 6. – P. 992–997.
4. Metallomicellar supramolecular systems and their applications in catalytic reactions / J. Zhang, X.-G. Meng, X.-C. Zeng, X.-Q. Yu // *Coord. Chem. Rev.* – 2009 – Vol. 253, Iss. 17-18. – P. 2166-2177.
5. R. Kaur, S. K. Mehta Self-aggregating metal surfactant complexes: Precursors for nanostructures // *Coord. Chem. Rev.* – 2014 – Vol. 262, Iss. 1. – P. 37-54.
6. Супрамолекулярные системы на основе 1-алкил-4-аза-1-азониабисцикло[2.2.2]октанбромидов / Т.Н. Паширова, Е.П. Жильцова, Р.Р. Кашапов, С.С. Лукашенко, А.И. Литвинов, М.К. Кадиров, Л.Я. Захарова, А.И. Коновалов // *Известия АН. Сер. хим.* - 2010. - № 9. - С. 1699-1706.

ОСОБЕННОСТИ МИЦЕЛЛООБРАЗОВАНИЯ И СОЛЮБИЛИЗАЦИИ В ИНДИВИДУАЛЬНЫХ И СМЕШАННЫХ РАСТВОРАХ ПОВЕРХНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ

Е.П. Илютикова, А.П. Дремук

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева

Российская Федерация, 125047, г. Москва, Миусская пл., 9.

e-mail: pankovakaty@mail.ru

Изучены процессы мицеллообразования и солюбилизации в водных растворах индивидуальных поверхностно-активных веществ и их бинарной смеси. Установлены значения критической концентрации мицеллообразования, а также исследована солюбилизирующая способность рассмотренных систем.

Processes of micelle formation and solubilization in aqueous solution of surfactants and their binary mixtures have been studied. The values of the critical micelle concentration have been determined and the solubilizing capacity of the systems has been investigated.

В настоящее время особый интерес представляют смеси поверхностно-активных веществ (ПАВ), так как они часто проявляют синергетические эффекты по многим коллоидно-химическим свойствам: показывают более низкие значения поверхностного натяжения и критической концентрации мицеллообразования (ККМ), более высокую пенообразующую и солюбилизирующую способность [1-3]. При этом важно, чтобы используемые поверхностно-активные вещества в составе гигиенических моющих средств были максимально безопасными как для человека, так и для окружающей среды [4].

Цель работы заключалась в рассмотрении процессов солюбилизации лимонена с использованием «зеленых» поверхностно-активных веществ: неионогенного ПАВ каприлил/каприл глюкозида (НПАВ) и амфотерного ПАВ кокамидопропилбетаина (АмПАВ), а также их бинарной смеси при мольном соотношении 5/2.

Методом висячей капли получены изотермы поверхностного натяжения в области концентраций 10^{-5} – $5 \cdot 10^{-2}$ моль/л при температуре $23 \pm 1^\circ\text{C}$ (рис.1).

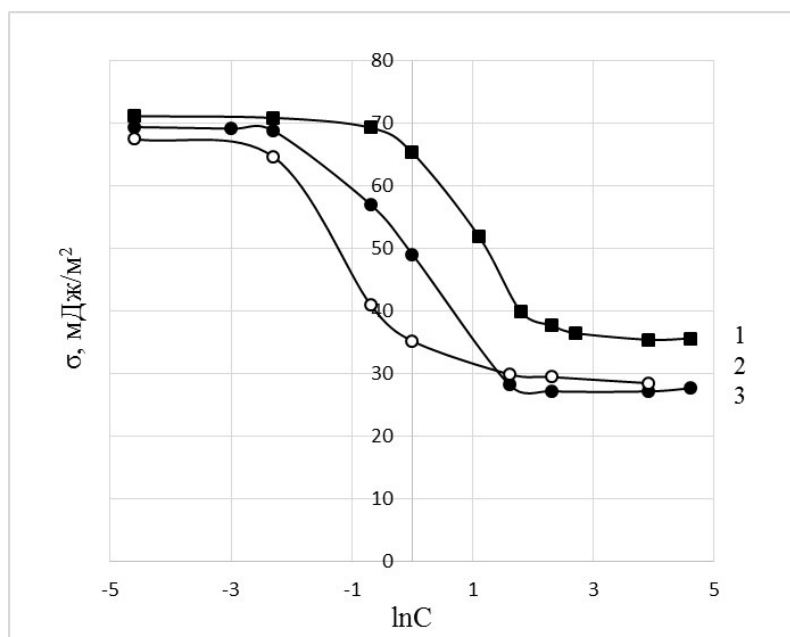


Рис. 1. Изотермы поверхностного натяжения водных растворов ПАВ: 1 – АмПАВ; 2 – смесь НПАВ/АмПАВ в соотношении 5/2; 3 – НПАВ.

Исходя из полученных данных можно сделать вывод, что использование смеси НПАВ/АмПАВ способствует снижению поверхностного натяжения по сравнению с

индивидуальным АмПАВ, что, по-видимому, связано с аттракционным взаимодействием молекул разнотипных ПАВ в смешанном растворе.

Изучение солюбилизации лимонена в водных растворах ПАВ проводили методом спектрофотометрического титрования при длине волны 420 нм. Сущность метода связана с резким ростом оптической плотности системы при превышении содержания масла выше предельной емкости солюбилизации. По полученным кривым титрования была определена солюбилизующая способность (максимальное количество солюбилизата, которое способны солюбилизировать мицеллы, мг лимонена / мл раствора ПАВ) растворов индивидуальных ПАВ и их бинарной смеси (рис.2).

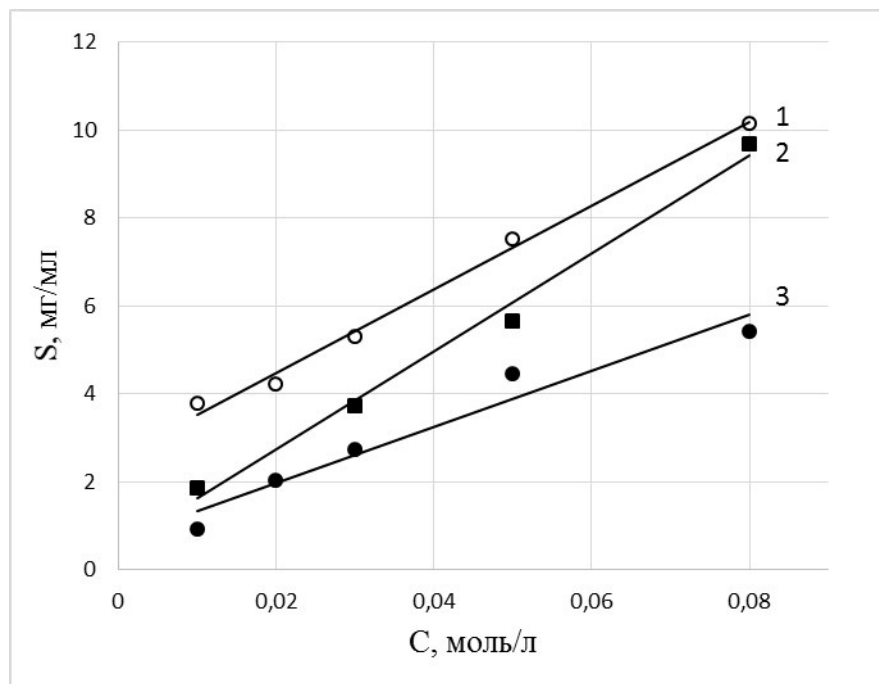


Рис. 2. Изотермы солюбилизации водных растворов ПАВ: 1 – смесь НПАВ/АмПАВ в соотношении 5/2; 2 – АмПАВ; 3 – НПАВ.

Анализ данных позволил сделать вывод, что солюбилизующая способность смеси ПАВ выше, чем у индивидуальных ПАВ, что свидетельствует о проявлении синергизма при данном соотношении.

Проведенные исследования подтвердили целесообразность использования смеси неионогенного и амфотерного ПАВ в составе гигиенических моющих средств в качестве хорошего солюбилизатора отдушек.

Литература

1. Иванова Н.И., Волчкова И.Л., Щукин Е.Д. О проявлении синергизма в бинарной смеси неионогенного и катионного поверхностно-активных веществ // Коллоидн. ж. 1996.58. № 2. С.188.
2. Прохорова Г.В., Глухарева Н.А. Мицеллообразование в водных растворах смесей ПАВ, включающих алкилполиглюкозиды // Коллоидный журнал. 2011. 73. № 6. С.842-846.
3. Nishikido N. Mixed micelles of polyoxyethylene-type nonionic and anionic surfactants in aqueous solutions // J. Colloid Interface Sci. 1977. 60. P. 242-251.
4. Banno T., Toyota T., Matsumura S. Creation of Novel Green Surfactants Containing Carbonate Linkages // Chapter 5 from the book Biodegradation - Life of Science. INTECH. 2013. P.115-140.

УДК 544.3:(620.3+691.175)

ИЗУЧЕНИЕ МЕЖФАЗНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В МАГНИТОНАПОЛНЕННЫХ КОМПОЗИТАХ НА ОСНОВЕ ЭПОКСИДНОЙ СМОЛЫ

Р.В. Крехно, А.П. Сафронов, А.И. Бекетова, И.В. Бекетов
Уральский федеральный университет
Российская Федерация, 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19.

Исследована термодинамика адгезионного взаимодействия в композитах на основе эпоксидных смол и наночастиц Fe и Ni. Методом изотермической калориметрии измерены величины энтальпии растворения в толуоле эпоксидных смол ЭДП, КДА-1, ЭД-20 и их композитов, наполненных наночастицами Fe и Ni во всём диапазоне составов. С помощью термохимического цикла рассчитаны значения энтальпии смешения композитов во всем диапазоне соотношений смолы и наночастиц металлов. Показано, что адгезионное взаимодействие сопровождается экзотермическим эффектом. Рассчитаны величины предельной энтальпии адгезии смолы к поверхности наночастиц Fe и Ni в насыщенном слое.

The thermodynamics of adhesion interactions in composites based on epoxy resins and Fe and Ni nanoparticles was researched. The enthalpy of dissolution epoxy resins EAF, KDA-1, ED-20 and their composites filled with nanoparticles of Fe and Ni in the whole composition range in toluene were measured using an isothermal calorimetry method. With the help of a thermochemical cycle, the values of the mixing enthalpy in a whole range of ratios of resin and metal nanoparticles were calculated. It is shown that the adhesive interaction is accompanied by an exothermic effect. The values of the limit adhesion enthalpy on the nanoparticle surface in the saturated layer of composites were calculated.

Современные полимерные композиционные материалы представляют собой многокомпонентные системы, состоящие из полимерной матрицы, и дисперсных наполнителей, придающих материалу различные функциональные свойства. Особый интерес вызывают композиционные материалы на основе эпоксидных смол, так как данный класс композитов обладает механической прочностью, химической стойкостью, высокими диэлектрическими свойствами после отверждения, хорошей адгезией к металлам. Эпоксидные композиты представляют собой перспективные материалы для использования в авиа- и космической промышленности, в частности, вызывает большой интерес исследование металлонаполненных композитов, одним из главных достоинств которых является хорошая радиопоглощающая способность. Магнитонаполненные полимерные композиты, содержащие магнитомягкие частицы, широко используются для производства магнитных экранов для абсорбции электромагнитного излучения различной частоты и покрытий для защиты приборов и датчиков, чувствительных к электромагнитному излучению. Функциональные свойства полимерных композитов во многом определяются их структурной организацией и особенностями межфазного взаимодействия на границе полимер/наполнитель. Это взаимодействие характеризует процесс адгезии полимера к поверхности частиц наполнителя. Исследование термодинамики межфазного взаимодействия эпоксидных смол с наночастицами металлов – Fe и Ni для улучшения их эксплуатационных свойств является актуальной задачей и целью данной работы. В качестве полимерных матриц для композитов были использованы следующие промышленные полимеры: эпоксидная смола ЭД-20, а также смолы на её основе: ЭДП, содержащая 10% пластификатора дибутилфталата, и КДА, модифицированная алифатической эпоксидной смолой ДЭГ-1. В качестве наполнителя для композитов взяты порошки Fe и Ni, полученные в лаборатории импульсных процессов Института электрофизики УрО РАН методом электрического взрыва проволоки. Навеску наполнителя помещали в тонкостенные ампулы для калориметрических измерений, после чего заливали рассчитанным количеством раствора эпоксидной смолы. Значения энтальпии растворения в толуоле индивидуальных эпоксидных смол и композитов, а также значения смачивания толуолом нанопорошков Fe и Ni были получены методом изотермической калориметрии при 298 К с использованием микрокалориметра типа Тиана-Кальве ДАК 1-1 и чувствительностью 10^{-6} Дж/с. Значение энтальпии растворения композитов было положительно во всём диапазоне содержания наполнителя. На основании значений энтальпий растворения по уравнению были рассчитаны значения энтальпии смешения композитов во всей области составов.

Концентрационные зависимости энтальпии смешения композита имеют вид плавных вогнутых кривых с минимумом в диапазоне 30-40% содержания наполнителя в системах Fe-ЭД-

20, Fe-КДА и Ni-КДА, и 50-60% в системе Fe-ЭДП. Поскольку частицы металлов не растворимы в смоле, этот эффект целиком обусловлен межфазным взаимодействием на границе раздела. Это свидетельствует об энергетически сильном адгезионном взаимодействии на поверхности частиц. Константы адгезии составили $2.7 \text{ м}^2/\text{г}$ в системе Fe-КДА, $2.1 \text{ м}^2/\text{г}$ в системе Ni-КДА, $11.2 \text{ м}^2/\text{г}$ в системе Fe-ЭДП и $2.2 \text{ м}^2/\text{г}$ в системе Fe-ЭД20, в то время как предельная энтальпия адгезии составила $-4.7 \text{ Дж}/\text{м}^2$ в системе Fe-КДА, $-4.2 \text{ Дж}/\text{м}^2$ в системе Ni-КДА, $-1.6 \text{ Дж}/\text{м}^2$ в системе Fe-ЭДП и $-6.8 \text{ Дж}/\text{м}^2$ в системе Fe-ЭД20. Таким образом, наибольшее значение энтальпии адгезии наблюдается в композитах на основе наночастиц Fe и немодифицированной эпоксидной смолы ЭД-20, модификация этой смолы различными добавками приводит к снижению интенсивности адгезионного взаимодействия. При этом, адгезионное взаимодействие наночастиц Fe и Ni со смолой КДА было практически одинаковым.

Работа выполнена при финансовой поддержке и проектов фундаментальных исследований УрО РАН.

ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ МНОГОКОМПОНЕНТНОЙ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ ВАНАДАТА ВИСМУТА

А.А. Крылов, Ю.В. Емельянова, Е.С. Буянова

Уральский федеральный университет имени Первого президента РФ Б.Н. Ельцина

Российская Федерация, 620002, г. Екатеринбург, пр. Мира, 19.

e-mail: a020294@mail.ru

Работа посвящена получению и исследованию электропроводящих характеристик соединений семейства BIMEVOX с общей формулой $Bi_4V_{2-x}Me_xO_{11-\delta}$, где $x = Fe, Nb$ и композитов на их основе. Все составы входят в область гомогенности твердых растворов и обладают тетрагональной или орторомбической структурой. В пределах одного структурного типа зависимость параметров ячеек от состава имеет линейный вид. Электропроводность изучена методом импедансной спектроскопии с использованием платиновых электродов и смешанных электродов на основе мanganита лантана. Общая электропроводность композитных образцов ниже, чем для матричных соединений ванадатов висмута. Проводимость BIMEVOX со смешанными электродами оказалась ниже, чем с платиновыми.

The work concerns synthesis and study of the electro-conducting characteristics of compounds of the BIMEVOX family with the general formula $Bi_4V_{2-x}Me_xO_{11-\delta}$ ($x = Fe, Nb$) and BIMEVOX-based composites. All samples are in the solid solutions homogeneity region and crystallize in tetragonal or orthorhombic structure. Within the one structural type, the dependence of the cell parameters on the dopants concentration has a linear shape. The electrical conductivity was studied by the impedance spectroscopy method using platinum and lanthanum manganite based electrodes. The total conductivity of BIMEVOX-based composites is lower than that of the matrix compounds of bismuth vanadates. The electrical conductivity of the electrochemical cells with BIMEVOX electrolytes attached to the lanthanum manganite-based electrodes is also lower than that with the platinum electrodes.

Необходимость создания новых электрохимических устройств на основе твердых электролитов определяет в настоящее время устойчивый интерес к твердым оксидным материалам с проводимостью по кислороду. В последние годы активно идет изучение семейства замещенных ванадатов висмута $Bi_4V_2O_{11}$, получивших общее название BIMEVOX, которые зарекомендовали себя как перспективные кислородно-ионные проводники, проводимость которых сравнима со значениями для стабилизированного диоксида циркония, но рабочая температура для которых значительно ниже. Этот факт позволяет упростить требования к остальным компонентам устройств (материалу электродов, соединителей, газопроводов и т.п.), дает новые возможности для обеспечения химической и механической совместимости.

Композитные твердые электролиты – особый класс твердофазных гетерогенных материалов, обладающих повышенной ионной проводимостью. Благодаря сочетанию высокой ионной проводимости с возможностью варьирования в широких пределах других физико-химических свойств, эти материалы представляются перспективными для использования в различных электрохимических устройствах. В отличие от монофазных твердых электролитов, которые интенсивно исследовались в последние годы, изучение композиционных ионных проводников набирает обороты. Это объясняется как сложностью изучения гетерогенных систем, так и недостаточным пониманием механизма физико-химических процессов, протекающих в этих системах.

Образцы твердых растворов составов $Bi_4V_{2-x}Fe_xO_{11-\delta}$, где $x=0.2-0.4$ $\Delta x=0.05$ и $Bi_4V_{2-x}Nb_xO_{11-\delta}$, где $x=0.1-0.6$ $\Delta x=0.05$, были синтезированы по стандартной керамической технологии и с использованием растворного синтеза. Аттестацию порошкообразных образцов проводили с помощью РФА. Обнаружено, что все образцы преимущественно кристаллизуются в высокотемпературной γ -модификации $Bi_4V_2O_{11}$ (Пр. гр. $I4/mmm$). Это согласуется с ранее проведенными исследованиями таких составов [1, 2]. Однако образцы $Bi_4V_{2-x}Nb_xO_{11-\delta}$, где $x=0.1, 0.15, 0.2$ кристаллизуются в β -модификации $Bi_4V_2O_{11}$ (Пр. гр. $Aba2$). В соответствии с результатами РФА расчет параметров элементарной ячейки проводили в соответствующих установках. Наблюдается практически прямолинейные зависимости параметров элементарной ячейки от состава с учетом погрешности измерений. В качестве дополнительного метода оценки фазового и элементного состава твердых растворов BIMEVOX была использована растровая

электронная микроскопия (РЭМ) с возможностью энергодисперсионного микроанализа. Размер частиц для серий твердых растворов определяли с помощью метода лазерной дифракции. Установлено, что средний размер частиц находится в пределах 1-30 мкм с максимумом 5-10 мкм для большинства твердых растворов.

Далее в работе проводили получение композитных материалов на основе ванадатов висмута, полученных ранее. К порошкам $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Nb}_x\text{O}_{11-\delta}$ добавляли нанопорошок оксида железа в соотношении 5, 10 и 15 масс.%. Параллельно с синтезом $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Nb}_x\text{O}_{11-\delta}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ были синтезированы композиты состава $\text{Bi}_4\text{V}_{1.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{11-\delta}/\text{Bi}_3\text{Nb}_{1-x}\text{Er}_x\text{O}_{7-\delta}$, где $x = 0.3, 0.8$. Получение композитов осуществляли путем механического смешения соответствующих соединений. Далее исследуемые порошки перетирали в агатовой ступке с добавлением этилового спирта в качестве гомогенизатора и отжигали в виде таблеток при температуре 800 °С. Оценка возможного взаимодействия внутри композита оценивалась методом РФА. Исследования показали отсутствие какого-либо взаимодействия, и образование механической смеси оксидов.

Для того чтобы сравнить электрохимические характеристики VIMEVOX и/или композитов на их основе при использовании различных электродов, на первом этапе работы исследована общая электропроводность для замещенного железом ванадата висмута. По результатам импедансных измерений построены зависимости электропроводности образцов от температуры, примеры которых представлены на рисунке 1. Общий вид зависимостей для изучаемых образцов является типичным для семейства VIMEVOX. На зависимостях наблюдается небольшой перегиб, соответствующий переходу «порядок-беспорядок» из γ' - в γ -модификацию.

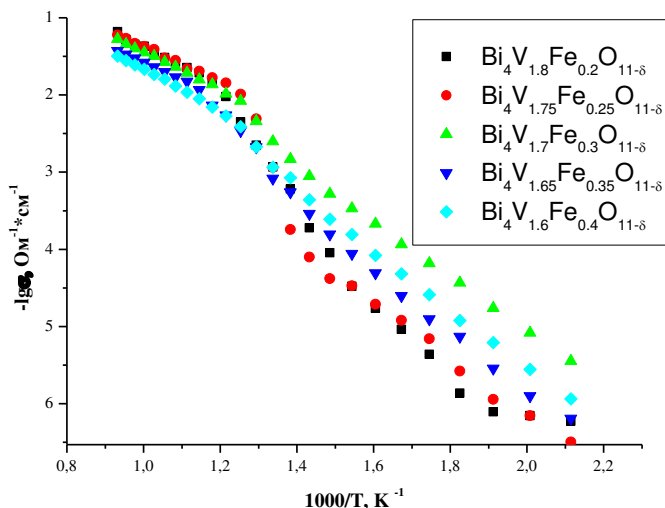


Рис. 1. Температурная зависимость электропроводности для $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{11-\delta}$

Проводимость электрохимических ячеек с твердыми электролитами VIFEVOX зависит от материала применяемого электрода в процессе измерений. В качестве электрода в данной работе был выбран манганит лантана с общей формулой $\text{La}_{1-x}\text{Bi}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{3-\delta}$, где $x = 0.1, y = 0.2$. Данный состав был выбран за счет того, что в обоих соединениях присутствует общий ион (Bi^{3+}), что может увеличить сродство и температуру взаимодействия между материалами. Для установления рабочей температуры было произведено исследование взаимодействия ванадатов висмута с электродами на основе манганита лантана. Контроль температуры начала реакции осуществлялся методом РФА, по результатам которого отслеживалось образование новых рефлексов, что свидетельствовало бы о начале взаимодействия между электролитом и электродным материалом. Материалы начинают взаимодействовать друг с другом при температуре выше 700 °С, следовательно, использование данной электрод–электролитной связки возможно при температурах, не превышающих температуру начала взаимодействия. Исследования температурной зависимости электропроводности композитов проводили в интервале температур 650-200 °С методом импедансной спектроскопии.

Замена платиновых электродов на композитные электроды предполагает увеличение проводимости и уменьшение стоимости топливной ячейки. На рисунке 2 представлен график сравнения проводимости $\text{Bi}_4\text{V}_{1.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{11-\delta}$ при использовании различных электродов. Несмотря на

то, что ожидалось повышение проводимости при замене платиновых электродов, наблюдается, что проводимость с платиновыми электродами выше, чем с композитными электродами

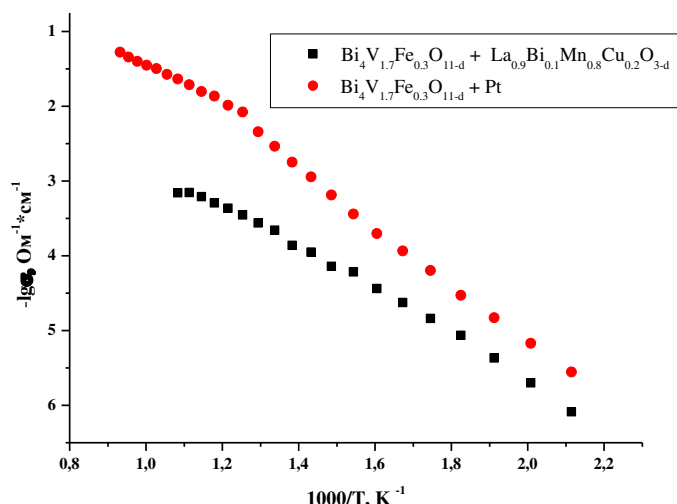


Рис. 2. Температурная зависимость электропроводности $\text{Bi}_4\text{V}_{1.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{11-d}$ для различных электродов

Исследование электропроводности композитных материалов BIMEVOX представлено на рисунке 3. Очевидно, что создание композитов с оксидом железа и замещенным ниобатом висмута на данном этапе не привело к повышению проводящих характеристик композитов на основе BIMEVOX, что согласуется с выводами работы.

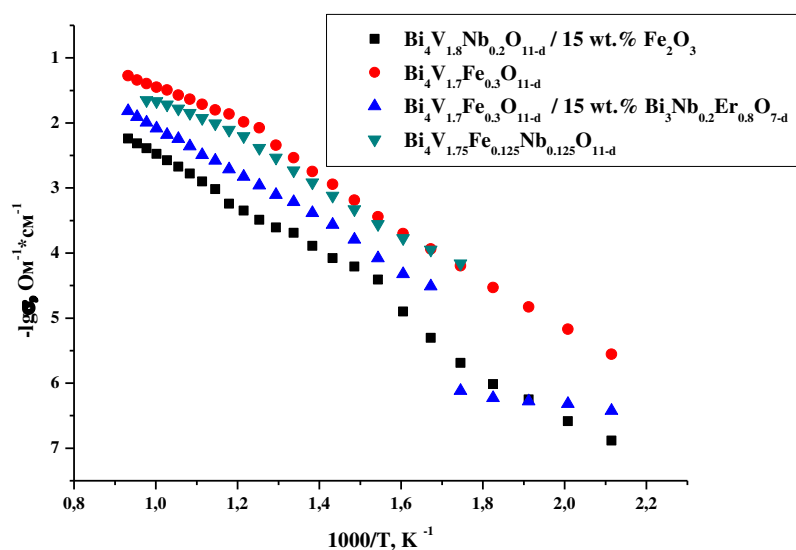


Рис. 3. Температурные зависимости материалов на основе ванадата висмута в зависимости от типа замещения

Работа выполнена при финансовой поддержке стипендии Президента (СП-3376.2016.1).

Литература

- 1 Буянова Е.С., Петрова С.А., Емельянова Ю.В. и др. Способы получения, структурные и электротранспортные характеристики ультрадисперсных порошков BIFEVOX // Журн. неорг. химии. – 2009. – Т. 54, № 8. – С. 1257–1269.
- 2 Morozova M.V., Buyanova E.S., Emelyanova Ju.V. et al. Highconducting oxide ceramics BIMEVOX: Synthesis, structure, and properties // Solid State Ionics. – 2011. – V 192, №17. – P. 153–157.

ОКИСЛЕНИЕ ЯБЛОЧНОГО ПЕКТИНА ОЗОН-КИСЛОРОДНОЙ СМЕСЬЮ. МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ

Г.Г. Кутлугильдина, Ю.С. Зимин

ФГБОУ ВО «Башкирский государственный университет»

Российская Федерация, 450076, г. Уфа, ул. З.Валиди, 32.

e-mail: my_mayl@mail.ru

В настоящей работе показана попытка математического моделирования процесса окисления яблочного пектина озон-кислородной смесью в водной среде с помощью программного пакета "ChemKinOptima". Определены константы скоростей всех элементарных стадий процесса.

In this paper it is shown an attempt of mathematical modelling of process of oxidation of Apple pectin by ozone-oxygen mixture in aqueous solution using a software package "ChemKinOptima". The rate constants of all elementary stages of the process were determined.

Окисление яблочного пектина под действием озон-кислородной смеси подробно изучено на базе кафедры физической химии и химической экологии химического факультета БашГУ. Было показано, что окислительный процесс протекает по радикально-цепному механизму; скорость накопления карбоксильных групп убывает со временем; в процессе окисления наблюдается деструкция биополимера. На основании полученных данных была предпринята попытка определения кинетических характеристик данной реакции методом математического моделирования.

С помощью программного комплекса «ChemKinOptima» [1] была составлена математическая модель механизма жидкофазного окисления яблочного пектина озон-кислородной смесью. Схема процесса включала 12 элементарных стадий. На начальном этапе O_3 отрывает атом водорода от молекулы субстрата, получившийся при этом $HO_3\cdot$ -радикал с константой скорости 10^5 c^{-1} распадается на O_2 и $HO\cdot$ -радикал. Затем, кислород атакует алкильный радикал пектина, превращаясь в пероксильный, который, в свою очередь, через стадию межмолекулярного продолжения цепи образует гидропероксид. Гидропероксид расщепляется на лактон, кетон и гидроксильный радикал, указывая на стадию окислительной деструкции яблочного пектина. Образовавшиеся продукты способны вести последующую цепочку окислительных превращений. В процессе окисления лактона образуется нестойкий полимерный радикальный α -дикетон, который в реакции с $HO\cdot$ -радикалом последовательно превращается в кислоту с двумя карбоксильными группами. Заключительной стадией процесса окисления является столкновение двух пероксильных радикалов ($k=10^5 \text{ л/моль}\cdot\text{с}$).

С помощью решения обратной задачи были получены кинетические кривые всех участников реакции. Решение прямой задачи позволило определить константы скорости элементарных стадий процесса, которые согласуются с экспериментальными и литературными данными.

Литература

1. Программный комплекс «ХимКинОптим» для математического моделирования и оптимизации химических реакций на основе кинетики с использованием параллельных вычислений и базы данных: свидетельство о регистрации электронного ресурса / М. В. Тихонова, Д. Ф. Масков, С. И. Спивак, И. М. Губайдуллин // ИНИПИ РАО ОФЭРНиО. № 19247; дата рег. 30.05.2013

УДК 547:546.98:541.128.

ИССЛЕДОВАНИЕ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНОЙ СЕЛЕКТИВНОСТИ РЕАКЦИИ ПРЯМОГО АРИЛИРОВАНИЯ ИНДОЛА ИОДБЕНЗОЛОМ

Е.В. Ларина, Е.В. Ярош, Н.А. Лагода, Д.А. Шарипова, А.А. Курохтина, А.Ф. Шмидт*Иркутский государственный университет**Российская Федерация, 664003, г. Иркутск, ул. К. Маркса, 1.**e-mail: tendu90@mail.ru*

Изучение дифференциальной селективности образования C2- и C3-замещенных фенилиндолов в реакции арилирования индола иодбензолом позволило сделать вывод о по крайней мере частичном протекании реакции на гетерогенных формах палладия. Кроме того, анализ закономерностей дифференциальной селективности реакции свидетельствует о сложном характере влияния используемого в реакции основания на природу активных в катализе частиц.

Differential selectivity measurement of C2- and C3- substituted phenylindole formation in the coupling reaction of indole with iodobenzene made it possible to conclude that reaction at least partially proceeds on heterogeneous forms of palladium. In addition, analysis of the differential selectivity regularities of the reaction indicates the complex character of the base influence on the nature of the active species.

Развитие методов формирования новых связей типа арил-(гетеро)арил является одной из наиболее актуальных задач тонкого органического синтеза [1]. Чрезвычайно перспективным методом создания связей такого типа является так называемое прямое арилирование с использованием катализаторов на основе солей палладия. В этом случае реакция протекает непосредственно через активацию связи С-Н, что, в отличие от «классических» реакций кросс-сочетания, не требует предварительного введения в реагенты различных функциональных групп. Исследования механизмов функционирования каталитических систем реакций прямого арилирования ведутся достаточно непродолжительное время, в связи с чем вопросы, хорошо изученные в классических реакциях кросс-сочетания, для них остаются открытыми, в частности, вопрос о природе активного катализатора. Имеющиеся экспериментальные данные позволяют ожидать, что процессы взаимопревращения соединений палладия в условиях реакций прямого арилирования очень близки к процессам в реакциях кросс-сочетания. Таким образом, с большой вероятностью в реакциях прямого арилирования может наблюдаться нестационарность концентрации активных в катализе форм палладия. В условиях нестационарности катализатора традиционные методы изучения механизма реакции, базирующиеся на исследовании каталитической активности, малоэффективны и зачастую приводят к ошибочным суждениям. На наш взгляд, наиболее эффективным решением в этой ситуации является исследование закономерностей дифференциальной селективности реакции в условиях, способных приводить к перераспределению катализатора между его различными формами [2] (например, при переходе от гомогенного к нанесенному предшественнику катализатора). Дифференциальная селективность в отличие от каталитической активности не зависит от количества активного катализатора, а определяется его природой. В случае катализа на растворенных комплексах палладия, состав которых не должен зависеть от природы используемого «безлигандного» предшественника катализатора, изменений в селективности реакции наблюдаться не должно. В противоположность этому катализ одной из образующихся *in situ* гетерогенных форм палладия приведет к изменению селективности реакции, поскольку размер и форма образующихся гетерогенных частиц напрямую зависит от природы используемого предшественника.

В качестве объекта исследования нами была выбрана реакция прямого арилирования индола иодбензолом (рис.1).

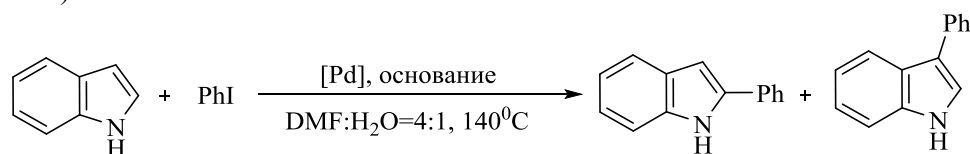


Рис.1 Сочетание индола с иодбензолом в присутствии катализаторов на основе палладия.

При проведении реакции (рис. 1) было обнаружено образование С2- и С3-замещенных фенилиндолов. Дифференциальную селективность желательнее изучать в условиях конкурентных реакций однотипных субстратов для того, чтобы увеличить вероятность образования продуктов на одном и том же активном центре [2]. Однако, в случае образования двух региоизомеров в качестве продуктов применение конкурирующих субстратов не требуется, поскольку образование региоизомерных продуктов с высокой вероятностью происходит на идентичных активных частицах. Таким образом, изучение закономерностей дифференциальной селективности образования двух региоизомеров способно давать информацию о природе каталитически активных частиц.

Было установлено, что дифференциальная селективность образования по С2- и С3-замещенным продуктам реакции сочетания индола с иодбензолом при переходе от растворимого хлорида палладия к твердому Pd/C изменяется в сторону 3-фенилиндола, что однозначно указывает на участие гетерогенных форм палладия в катализе.

Кроме этого, была обнаружена высокая чувствительность дифференциальной селективности реакции к природе используемого основания, являющегося обязательным компонентом реакции прямого арилирования индола (рис.1). При замене NaOAc на Na₂CO₃ дифференциальная селективность изменялась в сторону 3-фенилиндола. Зависимость интегральной селективности от природы основания ранее была также зафиксирована в работе [3] при проведении реакции в воде. Обнаруженное изменение селективности свидетельствует о сложной роли основания в реакции прямого арилирования индола иодбензолом.

Работа выполнена при поддержке гранта на проведение НИР аспирантами и молодыми сотрудниками ФГБОУ ВО «ИГУ» № 110-16-604

Литература

1. Direct (Hetero)arylation Reactions of (Hetero)arenes as Tools for the Step- and Atom-Economical Synthesis of Biologically Active Unnatural Compounds Including Pharmaceutical Targets / R. Rossi, M. Lessia, C. Manzinia, G. Marianettic, F. Bellina // *Synthesis*. – 2016. – V. 22, № 48. – P. 3821-3862.
2. Differential selectivity measurements and competitive reaction methods as effective means for mechanistic studies of complex catalytic reactions / A. F. Schmidt, A. A. Kurokhtina, E. V. Larina / *Catal. Sci. Technol.* – 2014. – № 4. – P. 3439-3457.
3. «On Water» Direct and Site-Selective Pd-Catalysed C-H Arylation of (NH)-Indoles / L. Joucla, N. Batail, L. Djakovitch // *Advanced Synthesis & Catalysis*. – 2010. – V. 352, № 17. – P. 2929-2936.

УДК 547.53:544.433.22:544.362.4:544.183.25:544.163

СУЛЬФОНИЛИРОВАНИЕ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ КАК ФУНКЦИЯ МОЛЕКУЛЯРНОГО ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКОГО ПОТЕНЦИАЛА РЕАКЦИОННОГО ЦЕНТРА

С.В. Маслова, Е.Н. Крылов

Ивановский государственный университет

Российская Федерация, 153025 Иваново, ул. Ермака, 39.

e-mail: Enk2000S@yandex.ru

Селективность ароматического сульфонилирования алкилбензолов арилсульфонилхлоридами в среде 1,2-дихлорэтана определяется молекулярным электростатическим потенциалом на реакционном центре. Тип заместителя определяет стадию, лимитирующую скорость.

Selectivity of alkyl benzenes aromatic sulphonilation with aryl sulphonyl chloride in ambience of 1,2-dichloroethane is defined by molecular electrostatic potential on reaction centre. The type of the directing group defines the limiting velocity stage.

Реакционная способность органических соединений и механизмы органических реакций могут быть исследованы различными методами, в том числе основанными на приложении теории DFT к количественной теории жестких и мягких кислот и оснований [1]. Для описания химической активности молекул методами квантовой химии рассчитываются их параметры, называемые DFT-индексами реакционной способности (далее – ИРС), величины которых характеризуют как активность молекулы в целом, так и активность отдельных реакционных центров (так называемые локальные ИРС). К последним относится молекулярный электростатический потенциал (МЭП) на реакционном центре (Vesp) (АЭП) [2]. Для анализа селективности реакции ароматического сульфонилирования этот метод ранее не применялся.

Таблица 1

Электростатический потенциал в замещенных бензолах XPh и факторы парциальных скоростей (F) сульфонилирования бензолсульфонилхлоридом (1) по их *мета*- и *пара*-положениям в среде 1,2-дихлорэтана

X в XPh	Vesp(o-)	Vesp(m-)	Vesp(p-)	logF [5]
H			-14.777105	0.0
H	-14.777077			0.0
H		-14.777071		0.0
4-Me			-14.784216	1.4986
3-Me		-14.7816762		0.4048
2-Me	-14.783624			0.9274
4-Et			-14.783276	1.4451
3-Et		-14.780884		0.3850
2-Et	-14.782148			0.5282
4-i-Pr			-14.783566	1.4242
3-i-Pr		-14.781507		0.3633
2-i-Pr	-14.782899			0.0170
4-Cl			-14.760714	-0.5366
4-Br			-14.767369	-0.7282

Расчет структур ароматических соединений проведен программным комплексом ADF 2014.04 [3] на уровне теории M06/6-311+G* в рамках метода SMD [4] для учета неспецифической сольватации в среде 1,2-дихлорэтана, который был использован автором [5] в качестве реакционной среды для реакции (1). Данный метод считается одним из достаточно точных при оценке свободных энергий сольватации (до 0.6 – 1.0 ккал/моль [6]). При этом МЭП воспроизводится до шестого знака после точки при расчете из различных стартовых

приближений, при использовании различных методов достижения минимума. В том числе и квадратичного и при изменении критерия сходимости по энергии от 10^{-8} до 10^{-9} а.у.



При этом зависимость факторов парциальных скоростей (ФПС) сульфонилирования (1) ароматических углеводородов PhSO_2Cl в среде 1,2-дихлорэтана нелинейна с минимумом, наблюдающимся при переходе от донорных заместителей (алкильных групп) к акцепторным (галогенам) (рис. 1), что свидетельствует об изменении стадии, лимитирующей скорость реакции, при реализации циклического переходного состояния механизма S_{Ei} .

При этом для заместителей - доноров определяющим является анионоидный отрыв уходящей группы – хлорид-аниона, а для акцепторов - нуклеофильная атака. На это указывает тренд зависимости на рис. 1 - отрицательный для заместителей-доноров и положительный для заместителей-акцепторов (суммарно V-образный). Данный результат согласуется с выводом автора работы [5], основанным на данных по кинетическому изотопному эффекту (КИЭ) гексадейтеробензола в его реакции с PhSO_2Cl . Однако, увеличение КИЭ при смене PhSO_2Cl (1.87 ± 0.03) на PhSO_2F (2.27 ± 0.04) противоречит представлению об отрыве галогенид-аниона протоном ароматического кольца [5] поскольку фторид-анион – жесткая частица и плохая уходящая группа и лучше связывается с протоном, чем Cl^- . Вероятно, это связано с использованием только PhSO_2Cl как реагента при определении КИЭ, поскольку изменение заместителя в сульфонилхлориде может изменить и величину КИЭ.

Среда 1,2-дихлорэтана с его малой диэлектрической постоянной наиболее подходит для реализации такого циклического переходного состояния. При этом нуклеофильная атака ароматической системы на атом сульфонильной серы сопровождается передачей протона из σ -комплекса на хлорид-анион, который поставляется димером Al_2Cl_6 или, что менее вероятно, мономером AlCl_3 . Одновременно уходящий из сульфонилхлорида хлорид-анион поглощается хлоридом алюминия. Изменение соотношения между этими процессами в согласованном, но несинхронном [7] переходном состоянии определяет нестабильность механизма и нелинейность зависимости на рис. 1.

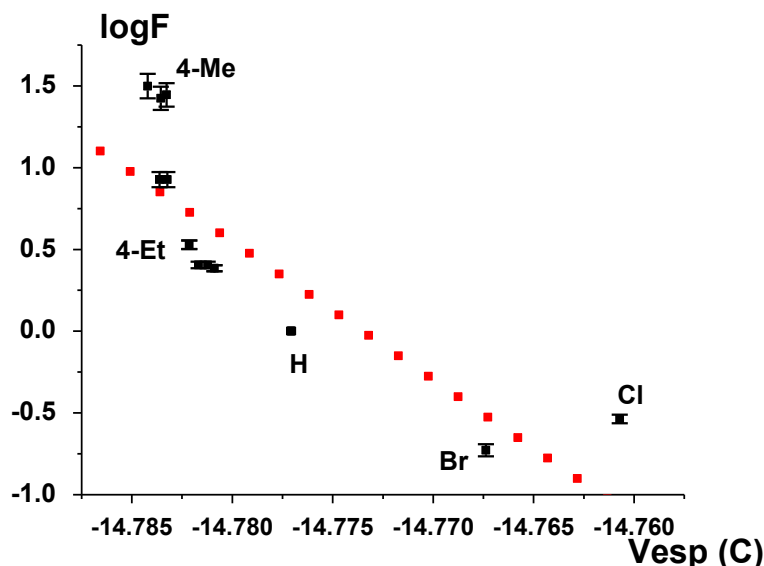


Рис. 1. Факторы парциальных скоростей сульфонилирования ароматических соединений как функция АЭП реакционного центра (атома углерода ароматического кольца).

АЭП для *мета*- и *пара*-положений ароматического кольца является функцией электронных эффектов заместителей, что определяется корреляционным соотношением (2):

$$\text{Vesp}(\text{meta-}, \text{para-X}) = (-14.770 \pm 0.001) + (0.044 \pm 0.003) \cdot \sigma(\text{X}), R = 0.954, SD = 0.0043, N = 32, P = 10^{-4} \quad (2)$$

Таким образом, использование АЭП на реакционном центре – атоме углерода ароматической системы (углеводорода) в качестве дескриптора реакционной способности – позволяет описать селективность реакции ароматического сульфонилирования с учетом наблюдаемого КИЭ и торможения реакции при переходе к сульфонилфторидам.

Аналогичный подход на основе квантово-химических индексов реакционной способности был успешно использован при анализе реакционной способности ацетанилидов при гидролизе [8], тетразапорфина при бромировании [9], кислотной диссоциации ароматических сульфокислот [10], фенэтилбромидов в S_N -реакциях [11], арилсульфонилхлоридов в S_N S-реакциях [12], полиметилбензолов в реакции ароматического бромирования [13], при диагностике механизма ароматического гидрохлорирования [14]. Обзор по некоторым аспектам приложения этого подхода см. [15].

Литература

1. Concepts and methods in modern theoretical chemistry. Electronic structure and reactivity. / Ghosh S.K., Chattaraj P.K., Eds. 2013. N.-Y.: CRC Press. 450 p.
2. Politzer P., Murray J.S. The Fundamental Nature and Role of the Electrostatic Potential in Atoms and Molecules. // Theor. Chem. Acc. 2002. Vol. 108. P. 134 – 142.
3. Baerends E.J., et al.. ADF2014. SCM. Theoretical Chemistry. Vrije Universiteit. Amsterdam. The Netherlands. 2014. <http://www.scm.com>
4. Marenich A.V., Cramer C.J. Truhlar D.G. Universal Solvation Model Based on Solute Electron Density and on a Continuum Model of the Solvent Defined by the Bulk Dielectric Constant. // J. Phys. Chem. B 2009. Vol. 113. N 18. P. 6378 – 6396.
5. Иванов А.Н. Изучение кислотнокатализируемых реакций образования и превращения сульфонов бензольного ряда. Иваново: ИХТИ. 1976. 26 с.
6. www.uwo.edu/kubeka-chem/implicit_solvent_models (8.11.2016).
7. Dewar M.S.J. Multibond Reactions Cannot Normally Be Synchronous. // J. Am. Chem. Soc. 1984. Vol. 106. N 1. P. 209 – 219.
8. Крылов Е.Н., Логинова М.В. Гидролиз замещенных ацетанилидов как функция параметров реакционного центра. // Вестник Ивановского государственного университета. 2016. Вып. 2. С. 56 – 61.
9. Ишуткина М.В., Хелевина О.Г., Крылов Е.Н., Александровский В.В., Койфман О.И. Бромирование магниевого комплекса 5,10,15,20-тетразапорфина. // ЖОрХ. 2015. Т. 51. Вып. 11. С. 1681 – 1687.
10. Крылов Е.Н., Груздев М.С., Вирзум Л.В. Кислотность ароматических сульфокислот в газовой и водной фазах. // Бутлеровские сообщения. 2015. Т. 42. Вып. 6. С. 117 – 123.
11. Крылов Е.Н. Нуклеофильное замещение в фенэтилбромидах как функция локальной электрофильности. // Вестник Ивановского государственного университета. 2015. Вып. 1. С. 40 – 50.
12. Крылов Е.Н., Богданова Т.С. Квантово-химический анализ реакции ацилирования анилинов замещенными бензолсульфонилгалогенидами. // Вестник Ивановского университета. 2013. Вып. 2. С. 47 – 55.
13. Белякова М.В. Зубанова Е.А. Крылов Е.Н. Квантово-химические DFT-индексы реакционной способности полиметилбензолов как дескрипторы селективности реакции бромирования. // Известия вуз. Химия и хим. технология. 2013. Т. 56. № 11. С. 23 - 28.
14. Груздев М.С., Вирзум Л.В., Крылов Е.Н. Реакция ароматического гид-родехлорирования: квантово-химическая диагностика механизма. // Бутлеровские сообщения. 2015. Т. 41. Вып. 2. С. 115 – 120.
15. Крылов Е.Н. Дескрипторы органических реакций: квантово-химические индексы реакционной способности. // Вестник Ивановского государственного университета. 2014. Вып. 2. С. 39 – 53.

СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ НАНОКОНТЕЙНЕРЫ ДЛЯ НОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ХИНОКСАЛИНА

А.Б. Миргородская¹, Ф.Г. Валеева¹, Л.В. Мустакимова¹, М.Р. Ибатуллина¹,
Л.Я. Захарова^{1,2}, В.А. Мамедов^{1,2}, О.Г. Синяшин^{1,2}

¹ Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова
Казанского научного центра Российской академии наук
Российская Федерация, 420088 Казань, ул. Акад. Арбузова, 8.

² Казанский национальный исследовательский технологический университет
Российская Федерация, 420015 Казань, ул. К. Маркса, 68.

e-mail: marina.ibatullina@mail.ru

Сформированы мицеллярные и микроэмульсионные наноконтейнеры на основе неионных, моно- и дикатионных ПАВ, позволяющие существенно увеличить растворимость новых хиноксалинонов - потенциальных биологически-активных соединений.

Micellar and microemulsion nanocontainers based on nonionic, mono- and dicationic surfactants have been formed, which significantly increase the solubility of new quinoxalinones, potential biologically active compounds.

Важнейшим свойством супрамолекулярных систем на основе ПАВ является их способность выступать в роли наноконтейнеров, которые могут иммобилизовать целевое органическое соединение и затем обеспечить его контролируемый выход. На основании этого свойства сформировано большое число систем доставки лекарственных препаратов и биологически-активных веществ.

Гетероциклические соединения, содержащие в своем составе хиноксалиновый фрагмент, характеризуются широким спектром биологической активности, однако их испытание и применение зачастую ограничивается низкой растворимостью в воде. В настоящей работе мицеллярные системы и микроэмульсии использованы в качестве наноконтейнеров, позволяющих увеличить содержание в водных растворах новых хиноксалинонов **1-5** (рис.1).

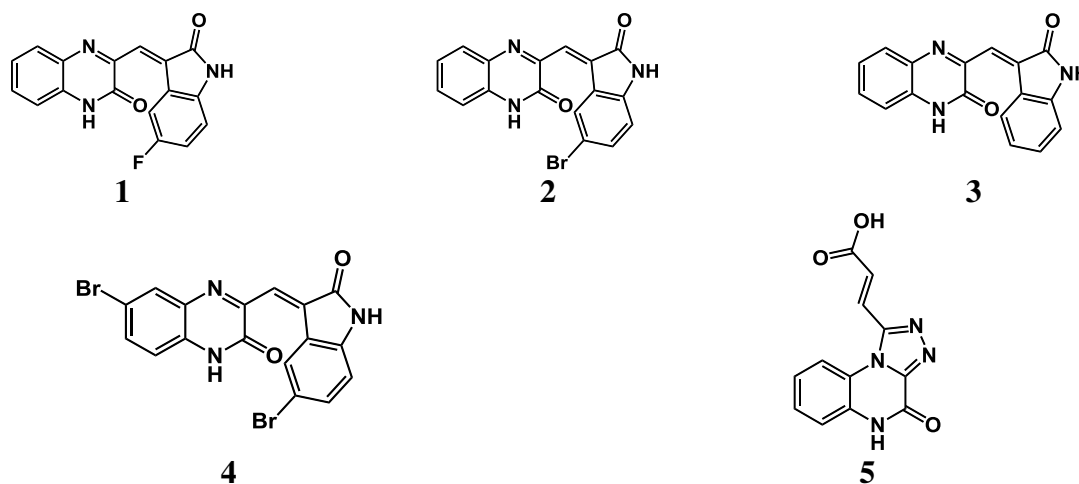


Рис.1. Структурные формулы исследованных хиноксалинонов

Для формирования наноконтейнеров привлечены неионные амфифилы, разрешенные к применению в фармацевтической практике (Твин-80, Плуороник F127, Тилоксапол), а также моно- и дикатионные ПАВ, эффективные в области низких концентраций. В ходе работы проведена адаптация существующих спектрофотометрических методик аналитического контроля, позволяющая количественно определять содержание исследуемых хиноксалинонов в растворах. На основании изотерм растворимости, полученных для этих соединений в условиях изменения природы ПАВ, концентрации и морфологии систем, количественно охарактеризована солубилизационная емкость. Установлена высокая эффективность мицеллярных наноконтейнеров на основе Твин-80, использование которых позволяет увеличить растворимость

тестируемых хиноксалинонов от 5 до 20 раз. Микроэмульсии проявляют еще более высокий эффект, чем мицеллярные системы, однако присутствие бутанола в качестве со-ПАВ ограничивает их применение *in vivo*. Сделаны заключения относительно механизмов солюбилизации, выявлены некоторые закономерности, позволяющие оптимизировать подбор компонентов для создания эффективных систем доставки.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 14-23-00073).

УДК 547.541.513:544.433.22536.581:544.362.4:544.183.25

ГИДРОЛИЗ АРИЛСУЛЬФОНИЛХЛОРИДОВ КАК ФУНКЦИЯ КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ РЕАКЦИОННОГО ЦЕНТРА

А.И. Морарь, Е.Н. Крылов

Ивановский государственный университет

Российская Федерация, 153025 Иваново, ул. Ермака, 39.

e-mail: Enk2000S@yandex.ru

Квантово-химические индексы реакционной способности (локальная электрофильности как электроноёмкость и молекулярный электростатический потенциал на атоме сульфонильной серы представляют собой удобные дескрипторы реакционной способности арилсульфонилхлоридов, позволяющие диагностировать измерения механизма реакции их гидролиза путем определения стадии, лимитирующей скорость.

Quantum-chemical indexes of reaction ability (local electrophilicity and molecular electrostatic potential on atom sulphonyl sulphur) present itself suitable descriptors of the reaction ability of aryl sulphonyl chlorides allowing diagnose the measurements of the mechanism of their hydrolysis reaction by determinations to stage limiting velocity.

Для описания реакционной способности органических соединений используется теория квантово-химических индексов (ИРС) [1], основанная на теории ЖМКО и DFT [2]. Электронный химический потенциал (μ), жесткость (η), электрофильность (ω) в глобальном варианте характеризуют реакционную способность молекулы как целого [3], в то время как их локальные интерпретации [$\omega(\text{лок})$] и функция Фукуи (FF) используются для характеристики реакционных центров, также как и молекулярный электростатический потенциал на атомах (АЭП) Vesp [4]. Достоинством таких ИРС является их динамический характер [5].

Модельная реакция гидролиза ароматических сульфонилхлоридов (ArSO_2Cl) идет в соответствии со схемой (1) (где X – заместитель в кольце).



Проблема заключается в определении соотношения между механизмами $\text{S}_{\text{N}}1$, $\text{S}_{\text{N}}2$ и $\text{S}_{\text{A}}\text{N}$, а также соотношении степени образования связи сера-нуклеофил и разрыва связи сера-хлор [6].

Таблица 1.

Заряды на атоме серы (Q, e), функции Фукуи (FF, e), энергии граничных орбиталей (E – Hartree) и АЭП для атома S в молекулах XPhSO_2Cl . Vesp(S), a.u. – атомный электростатический потенциал

X	Q(S)0	Q(S)-	FF(S)	E(НОМО)	E(LUMO)	Vesp(S), a.u.
H	0.4835	0.3232	0.1603	-0.29265	-0.09212	-58.997042
4-Me	0.4807	0.3209	0.1598	-0.28536	-0.0908	-59.001767
4-MeO	0.4774	0.3195	0.1579	-0.26739	-0.08972	-59.004115
3-NO ₂	0.4927	0.4816	0.0111	-0.31197	-0.11414	-58.971602
4-NO ₂	0.494	0.4539	0.0401	-0.30835	-0.12220	-58.968729
4-F	0.4853	0.3241	0.1612	-0.29594	-0.09239	-58.988317
4-Br	0.4871	0.3254	0.1617	-0.28451	-0.09483	-58.986666
4-CN	0.4913	0.3287	0.1626	-0.30517	-0.10254	-58.973699
3,4-Cl ₂	0.4908	0.3407	0.1501	-0.28671	-0.09695	-58.979064
3-Br	0.4889	0.3271	0.1618	-0.28037	-0.09516	-58.986784
3-Cl	0.4885	0.3267	0.1618	-0.28404	-0.09492	-58.986669
4-Cl	0.4866	0.3251	0.1615	-0.28878	-0.09428	-58.98711

Все параметры структур молекул замещенных ArSO_2Cl проведены программным комплексом ADF2014 [7] (DFT M06/6-311++G**, заряды в схеме Хиршфельда, учет влияния растворителя в

рамках метода SMD). Функция Фукуи (FF) (табл. 1) определена для атома S(VI) как разность зарядов $Q(S)$ в нейтральной $[Q(S)^0]$ и анионной $[Q(S)^-]$ формах [1]: $FF = Q(S)^0 - Q(S)^-$. Константы скорости гидролиза $ArSO_2Cl$ в 1% водном диоксане получены в работе [8]. ИРС (табл. 2) определены в соответствии с [1] по соотношениям (2 – 5) и приведены в табл. 2.: $\mu = 0.5*[E(НОМО) + E(LUMO)]$ (2), $\eta = 0.5*[E(LUMO) - E(НОМО)]$ (3), $\omega = \mu^2/2\eta$ (4), $\omega(\text{лок}) = FF*\omega$ (5).

Таблица 2

Глобальные величины μ , η , ω и локальная $\omega(\text{лок})$ для $XPhSO_2Cl$. Все величины в eV.

N	X	μ	η	ω	$\omega(\text{лок})$	logKhydr [8]
1	H	-5.235	2.728	5.022	0.805	-2.53
2	4-Me	-5.118	2.647	4.948	0.791	-2.49
3	4-MeO	-4.859	2.417	4.883	0.771	-2.18
4	3-NO ₂	-5.798	2.692	6.244	0.069	-2.90
5	4-NO ₂	-5.858	2.532	6.775	0.272	-2.62
6	4-F	-5.284	2.769	5.040	0.812	-2.77
7	4-Br	-5.161	2.581	5.161	0.835	-2.67
8	4-CN	-5.547	2.757	5.581	0.907	-2.68
9	3,4-Cl ₂	-5.220	2.582	5.277	0.792	-2.83
10	3-Br	-5.109	2.520	5.180	0.838	-2.72
11	3-Cl	-5.156	2.573	5.166	0.836	-2.78
12	4-Cl	-5.212	2.646	5.132	0.829	-2.69

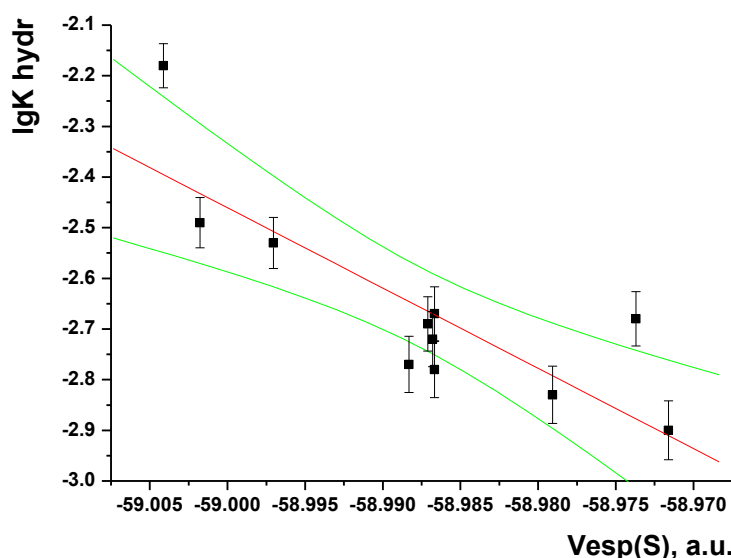


Рис. 1. Гидролиз $ArSO_2Cl$ как функция $Vesp(S)$ на реакционном центре (сульфонильный атом S).

Поскольку скорость реакции тем выше, чем более отрицателен атомный электростатический потенциал, вероятно, что стадией, определяющей скорость, является **не нуклеофильная атака** (в противном случае тренд зависимости на рис. 1 был бы противоположным), **а анионоидный отрыв уходящей группы, вероятно, в циклическом (согласованном) несинхронном переходном состоянии** [10].

Подтверждением этому является также отрицательный тренд зависимости логарифма константы скорости от локальной электрофильности реакционного центра (для заместителей-доноров). Для заместителей-акцепторов тренд, напротив, положителен (рис. 2), что соответствует реакции с нестабильным механизмом. Стадией, определяющей скорость в случае заместителей-акцепторов, является нуклеофильная атака, поскольку увеличение электрофильности субстрата снижает вероятность анионоидного отрыва [9], одновременно увеличивая вероятность

нуклеофильной атаки в соответствии с физическим смыслом электрофильности как электроноёмкости.

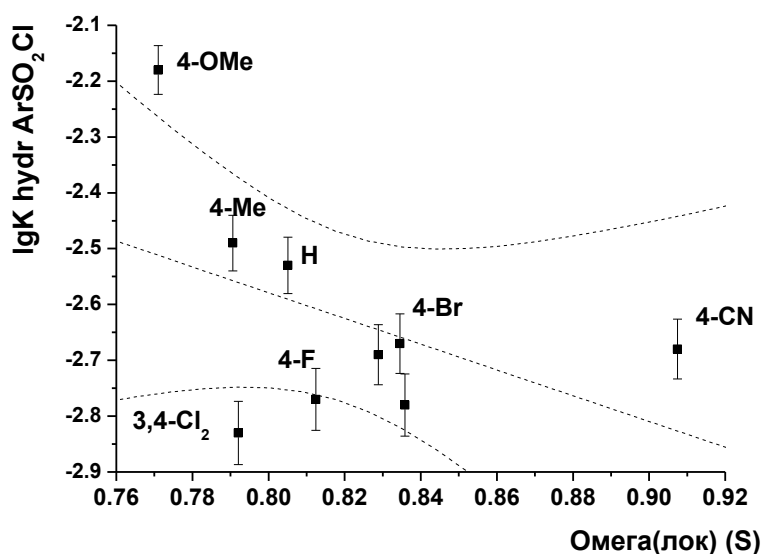


Рис. 2. Гидролиз ArSO_2Cl как функция локальной электрофильности $\omega(\text{лок})$ реакционного центра (S)

Таким образом, квантовохимический анализ реакционной способности изомерных ядернозамещенных ArSO_2Cl в реакции гидролиза (1) в 1% водном диоксане на основе количественной теории ЖМКО подтверждает представление об анионоидном отрыве уходящей группы (Cl^-) как стадии, лимитирующей скорость исследуемого процесса и позволяет диагностировать изменение механизма реакции при изменении заместителей на акцепторы.

Литература

1. Chemical reactivity theory. A density functional view. / Chattaraj P.K., Ed. Boca Raton: CRC Press. 2007. 576 p.
2. Cramer C.J. Essentials of computational chemistry. Theories and models. Chichester: Wiley and Sons Ltd. 2004. 596 p.
3. Fuentealba P., David J., Guerra D. Density functional based reactivity parameters: Thermodynamic or kinetic concepts? // J. Mol. Struct. THEOCHEM. 2010. Vol. 943. P. 127 – 137.
4. Politzer P., Murray J.S. The Fundamental Nature and Role of the Electrostatic Potential in Atoms and Molecules. // Theor. Chem. Acc. 2002. Vol. 108. P. 134 – 142.
5. Geerlings P., De Proft F. Chemical Reactivity as Described by Quantum Chemical Methods. // Int. J. Mol. Sci. 2002. Vol. 3. P. 276 – 309.
6. Иванов С.Н. Эффекты среды в реакциях сольволиза функциональных производных ароматических сульфокислот. Дисс. докт. хим. наук. Иваново: ИГХТУ. 328 с. Библ. 483.
7. Te Velde G. et al. Chemistry with ADF. // Journal of Computational Chemistry. 2001. Vol. 22. P. 931 – 967.
8. Haughton A.R., Laird R.M., Spence M.J. Reactions of organic sulphur compounds. Part I. The hydrolysis of arenosulphonyl chlorides. // J. Chem. Soc. Perkin Trans. II. 1975. N 6. P. 637 – 643.
9. Domingo L.R., Perez P. The nucleophilicity n index in organic chemistry. // Org. Biomol. Chem. 2011. Vol. 9. P. 7168 – 7175.
10. Dewar M.S.J. Multibond Reactions Cannot Normally Be Synchronous. // J. Am. Chem. Soc. 1984. Vol. 106. N 1. P. 209 – 219.

УДК 544.6.018.462

ВЛИЯНИЕ ГОМОГЕННОГО И ГЕТЕРОГЕННОГО ДОПИРОВАНИЯ НА ПРОВОДИМОСТЬ ФАЗ СЕМЕЙСТВА LAMOX

Г.С. Партин, И.Е. Анимица

Уральский федеральный университет им. Б. Н. Ельцина
Российская Федерация, 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19.e-mail: grigory.partin@urfu.ru

Целью данной работы является увеличение ионной проводимости $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ посредством гетерогенного и гомогенного допирования. Фазы $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ (LM), $\text{La}_2\text{Mo}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_9$ (LMW), $\text{La}_{1.9}\text{Ba}_{0.1}\text{Mo}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_9$ (LBMW) и $\text{La}_2\text{Mo}_{1.4}\text{Nb}_{0.1}\text{W}_{0.5}\text{O}_9$ (LMNW), также как композиты $\{(100-y)\text{La}_2\text{Mo}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_{9.5-y}\text{TiO}_2\}$ (LM-yTi) и $\{(100-y)\text{La}_2\text{Mo}_{1.5-x}\text{Ti}_x\text{W}_{0.5}\text{O}_{9.5-y}\text{TiO}_2\}$ (LMW-yTi) были получены твердофазным методом. Фазовый состав был установлен методом РФА. Методом импедансной спектроскопии были исследованы электрические свойства.

The aim of work is to enhance ionic conductivity of the $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ by heterogeneous and homogeneous doping. The phases $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ (LM), $\text{La}_2\text{Mo}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_9$ (LMW), $\text{La}_{1.9}\text{Ba}_{0.1}\text{Mo}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_9$ (LBMW) and $\text{La}_2\text{Mo}_{1.4}\text{Nb}_{0.1}\text{W}_{0.5}\text{O}_9$ (LMNW) as well as composites $\{(100-y)\text{La}_2\text{Mo}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_{9.5-y}\text{TiO}_2\}$ (LM-yTi) and $\{(100-y)\text{La}_2\text{Mo}_{1.5-x}\text{Ti}_x\text{W}_{0.5}\text{O}_{9.5-y}\text{TiO}_2\}$ (LMW-yTi) were obtained by solid phase synthesis. Phase composition was checked by X-ray diffraction analysis. Electrical properties were examined by impedance spectroscopy.

Молибдат лантана $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ известен как родоначальник семейства кислород-ионных проводников LAMOX, проявляющий высокие значения электропроводности в интервале температур 500-800 °С. При 800 °С значения достигают $6 \times 10^{-2} \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$, что сопоставимо с величиной проводимости для стабилизированного оксида циркония. Структурный переход $\alpha\text{-La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9 \leftrightarrow \beta\text{-La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ (~580 °С) подавляется посредством замещения части Мо, например, на W. В результате при комнатной температуре стабилизируется высокосимметричная β -фаза, кислородный транспорт в которой облегчен по сравнению с α -фазой.

Предполагается, что композиционные системы на основе фаз семейства LAMOX могут быть использованы в качестве высокоэффективных кислород-ионных электролитов для твердооксидных топливных элементов, работающих в среднетемпературной области (500-700 °С).

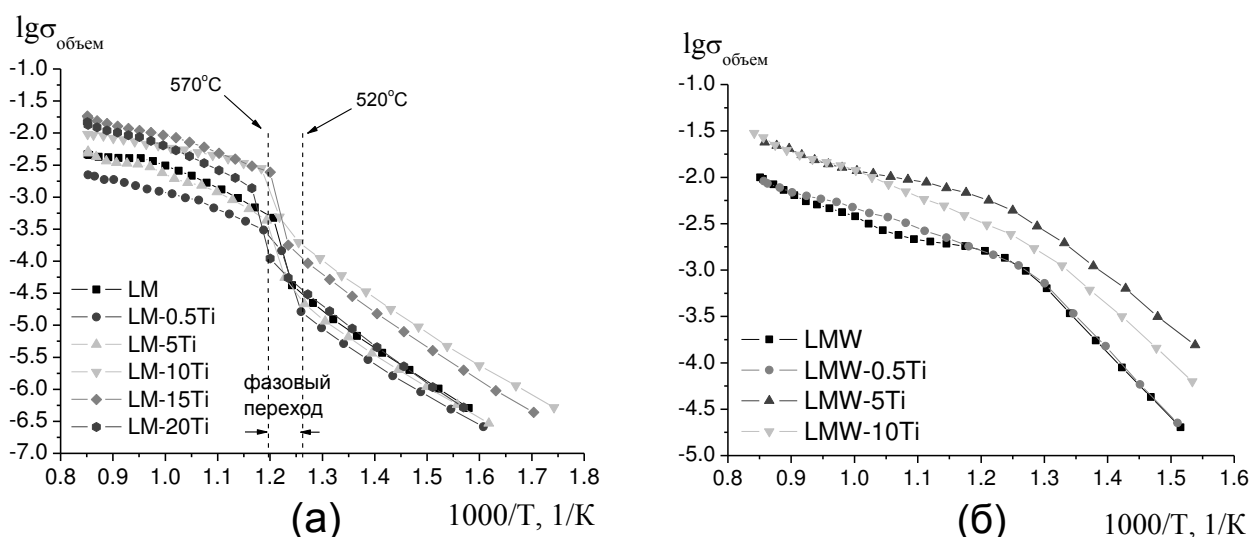


Рис. 1. Температурные зависимости объемной проводимости композитных систем LM-yTi (а) и LMW-yTi (б). Электропроводность измерялась в См/см

В данной работе для реализации высоких значений величин ионной проводимости было проведено гомогенное допирование $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ (гетеровалентное замещение La^{3+} и Mo^{6+} на катионы с более низкой степенью окисления – Ba^{2+} и Ti^{4+} , Nb^{5+} , соответственно) и гетерогенное допирование $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ диоксидом титана различной степени дисперсности. Твердофазным

методом получены фазы $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ (LM), $\text{La}_2\text{Mo}_{1,5}\text{W}_{0,5}\text{O}_9$ (LMW), $\text{La}_{1,9}\text{Ba}_{0,1}\text{Mo}_{1,5}\text{W}_{0,5}\text{O}_9$ (LBMW) и $\text{La}_2\text{Mo}_{1,4}\text{Nb}_{0,1}\text{W}_{0,5}\text{O}_9$ (LMNW), а также композиты составов $\{(100-y)\text{La}_2\text{Mo}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_{9-\delta}-y\text{TiO}_2\}$ (LM-yTi) и $\{(100-y)\text{La}_2\text{Mo}_{1,5-x}\text{Ti}_x\text{W}_{0,5}\text{O}_{9-\delta}-y\text{TiO}_2\}$ (LMW-yTi). Методом РФА установлен фазовый состав продуктов, область гомогенности твердых растворов $\text{La}_2\text{Mo}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_9$ ($x=0-0,075$) согласуется с данными работы [1], при $x>0,075$ на рентгенограммах обнаружены дополнительные рефлексы, относящиеся к TiO_2 . Согласно данным импедансной спектроскопии добавление к основной фазе высокодисперсного TiO_2 ($S=57 \text{ м}^2/\text{г}$) приводит к увеличению проводимости композитных систем LM-yTi и LMW-yTi в низкотемпературной области ($<520 \text{ }^\circ\text{C}$) приблизительно на порядок величины (рис.1), что свидетельствует о наличии композитного эффекта.

Изменение парциального давления воды в атмосфере ($P_{\text{H}_2\text{O}}=3\times 10^{-2}-1\times 10^{-4} \text{ атм}$) не оказывало влияния на проводимость LM и LMW. Объемная проводимость LBMW и LMNW одинакова и примерно на полпорядка величины выше проводимости LMW при $T>600 \text{ }^\circ\text{C}$. Ионный тип проводимости LM и композитов LM-yTi сохраняется в широком интервале парциальных давлений кислорода P_{O_2} : от 10^{-17} до 10^{-3} атм , при $P_{\text{O}_2}<10^{-17} \text{ атм}$ появляется электронный вклад, при $P_{\text{O}_2}>10^{-3} \text{ атм}$ – дырочный (рис.2).

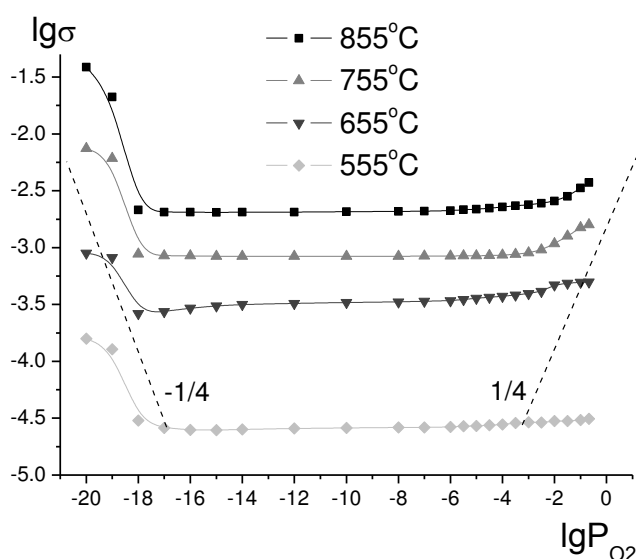


Рис.2. Температурные зависимости общей электропроводности LM-20Ti от парциального давления кислорода P_{O_2} . Пунктирными линиями обозначены теоретические тангенсы угла наклона прямой для электронной (-1/4) и дырочной (1/4) проводимости. Электропроводность измерялась в См/см, парциальное давление – в атм.

Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки РФ.

Литература

1. Electrical conductivity and phase transition of solid oxide fuel cell electrolyte $\text{La}_2\text{Mo}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_{9-\delta}$ ceramics / J. Yu, M. Chao, D. Li, M. Li, H. Wu, L. Fu, H. Chen // *Advanced Materials Research*. – 2012. – Vol. 557-559. – P. 1223-1227.

УДК 544.77.051.12

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ОБРАТНЫХ ЭМУЛЬСИЙ В ПРИСУТСТВИИ КАЛЬЦИЕВЫХ МЫЛ ЖИРНЫХ КИСЛОТ

Д.Р. Садыкова, Е.А. Шабаловская, Н.Н. Томчук

Тюменский государственный университет

Российская Федерация, 625003, г. Тюмень, ул. Переконская, 15а.

e-mail: dinara.sadykova.95@gmail.com

Исследована возможность применения кальциевых мыл жирных кислот C₁₃ – C₁₈ в качестве эмульгаторов обратных эмульсий. По результатам оценки реологических параметров полученные системы могут быть использованы в качестве основы буровых растворов на углеводородной основе.

The possibility of using calcium soaps of C₁₃-C₁₈ fatty acids as emulsifiers of inverse emulsions has been investigated. Based on the results of the evaluation of rheological parameters, the obtained systems can be used as the basis of hydrocarbon-based drilling fluids.

В настоящее время доля импорта в технологической базе российской нефте- и газодобычи достигает 70%. Истощение легкодоступных запасов нефти и газа в РФ требует более высоких темпов импортозамещения в технологической базе индустрии. Поэтому поиск альтернативных эмульгаторов буровых растворов является одной из актуальных задач на данном этапе развития стратегической нефтегазодобывающей отрасли.

Целью настоящей работы являлось исследование реологических свойств обратных эмульсий в присутствии кальциевых мыл жирных кислот с длиной углеводородного радикала C₁₃ – C₁₈.

Объектом исследования являются обратные эмульсии, содержащие в качестве эмульгаторов, полученные «in situ» кальциевые соли тридекановой, пентадекановой, октадекановой кислот с концентрацией 4% [1]. В качестве органической фазы использовано зимнее дизельное топливо (ГОСТ 305-82), в качестве водной фазы – раствор CaCl₂ (ρ=1,18 г/см³). Соотношение органической и водной фазы составляет 70:30.

Приготовление обратных эмульсий проводили путем диспергирования в течение 5 часов в заданном соотношении водной и углеводородной фазы, содержащей эмульгатор, при помощи высокооборотистой мешалки (RPM=12000 об./мин.). Для полученных систем проводили определение электростабильности с использованием специального индикатора OFITE Emulsion Stability Tester, предназначенного для оперативной оценки стабильности обратных водонефтяных эмульсий на углеводородной основе по напряжению электропробоя. Для стабильных систем (E>300В) определяли основные реологические параметры (статическое напряжение сдвига SS, Pa и динамическую вязкость vis, cP) с использованием ротационного вискозиметра OFITE MODEL 900.

Наиболее высокими значениями электростабильности характеризуются эмульсии, содержащие кальциевые соли тридекановой кислоты, пентадекановой кислоты и их смеси в соотношении 1:1 (масс), а также смеси кальциевых мыл тридекановой и октадекановой кислот в соотношении 1:1 (масс). Максимальные значения статического напряжения сдвига и динамической вязкости установлены для системы, содержащей смесь кальциевых солей тридекановой и октадекановой кислот.

Установлено, что показатели стабильности и реологических параметров исследованных эмульсий сопоставимы с соответствующими характеристиками для аналогичных систем с добавками промышленных эмульгаторов зарубежного и отечественного производства, что подтверждается экспериментальными и литературными данными [2]. Таким образом, кальциевые мыла жирных кислот могут быть использованы в качестве альтернативных эмульгаторов обратных эмульсий при получении технологических жидкостей на углеводородной основе для различных процессов добычи нефти.

Литература

1. Глуценко В.Н. Обратные эмульсии и суспензии в нефтегазовой промышленности. – М.: Интерконтакт Наука, 2008. – 725 с.

2. Шабаловская Е.А. Влияние физико-химических свойств водонефтяных систем на фильтрационные параметры модели пласта // МНСК-2015 Химия: материалы докладов междунар. науч. студ. конф. – Новосибирск: Изд-во НГУ, 2015. – 191 с.

АНТАГОНИСТИЧЕСКОЕ ВЛИЯНИЕ ИОННЫХ ПАР И ВОДОРОДНЫХ СВЯЗЕЙ НА СОЛЬВАТАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ПРОТОННЫХ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ

И.А. Седов¹, Т.И. Магсумов¹, Т.М. Саликов¹

¹ Казанский федеральный университет

Российская Федерация, 420008, Казань, Кремлевская, 18.

e-mail: igor_sedov@inbox.ru

Экспериментально определены предельные коэффициенты активности алканов и аренов в протонных ионных жидкостях – нитратах пропил- и бутиламмония. Их значения оказались ниже, чем в апротонных ионных жидкостях, вследствие меньших затрат энергии Гиббса на образование полости, что продемонстрировано нами методом молекулярной динамики

Limiting activity coefficients of alkanes and arenes in protic ionic liquids propyl- and butylammonium nitrate were measured and found to be significantly lower than in aprotic ionic liquids, which is caused by lower Gibbs free energy cost of cavity formation as demonstrated in molecular dynamics simulations

Протонные ионные жидкости представляют собой обширный класс ионных жидкостей, которые могут быть получены прямым взаимодействием кислоты и основания Бренстеда. Их катионы содержат кислый атом водорода, а анионы – неподеленные электронные пары, вследствие чего, помимо электростатических взаимодействий, между катионом и анионом могут быть образованы прочные водородные связи. Типичными примерами протонных ионных жидкостей являются соли моно-, ди- и триалкиламмония.

Свойства протонных ионных жидкостей охарактеризованы экспериментально в меньшей степени по сравнению с апротонными ионными жидкостями. При этом лишь небольшое число исследований посвящено сольватационным свойствам протонных ионных жидкостей, несмотря на перспективу их использования в качестве промышленных растворителей. Измерение коэффициентов активности при предельном разбавлении в протонных ионных жидкостях осложняется их значительной летучестью, вязкостью и низкой скоростью растворения.

В настоящей работе для измерения предельных коэффициентов активности γ^∞ n-алканов и аренов в двух протонных ионных жидкостях, нитрате n-пропиламмония и нитрате n-бутиламмония при 298 К, успешно использован метод газохроматографического анализа равновесного пара. Полученные значения γ^∞ оказались значительно ниже, чем для тех же растворенных веществ во многих апротонных ионных жидкостях. Ранее мы показали [1], что в апротонных ионных жидкостях избыточный химический потенциал алканов $\mu_{ex} = RT \ln \gamma^\infty$ линейно коррелирует с концентрацией ионных пар в единице объема чистого растворителя, т.е. величиной, обратной мольному объему жидкости. Полученные для протонных ионных жидкостей данные выпадают из этой корреляции. Избыточный химический потенциал углеводорода в протонных ионных жидкостях ниже, чем в апротонных ионных жидкостях с тем же молярным объемом. Это особенно удивительно с учетом наличия в первых межмолекулярных водородных связей, которые, как можно было ожидать по аналогии с апротонными и протонными молекулярными растворителями, должны еще сильнее снизить растворимость неполярных частиц.

Чтобы понять физические причины наблюдаемых явлений, мы рассчитали избыточный химический потенциал твердых сфер в протонных и апротонных ионных жидкостях, используя метод вставки тестовых частиц Видома. Рассчитываемые величины численно равны энергии Гиббса образования в растворителе полости соответствующего размера, в которых могут размещаться растворенные молекулы. Молекулярно-динамическое моделирование серии чистых ионных жидкостей проводилось с использованием силового поля OPLS в кубических ячейках, содержащих 500 молекул растворителя. После минимизации и уравнивания были записаны траектории длительностью 50 нс в *NPT*-ансамбле при 298 К и давлении 1 бар. Чтобы вычислить μ_{ex} , для каждой из 50000 конфигураций, записывавшихся каждую пикосекунду, проводилось 1000000 вставок идеально жестких сфер различного радиуса в случайные точки внутри ячейки. Величина μ_{ex} при этом определяется путем усреднения по ансамблю по формуле

$\mu_{ex} = -RT \ln(\langle V\delta \rangle / \langle V \rangle)$, где $\delta = 1$, если сфера не пересекает ни один из тяжелых атомов растворителя, и 0, если пересекает.

Установлено, что расчетный избыточный химический потенциал твердых сфер различных размеров в нитрате бутиламмония значительно ниже, чем в его апротонном изомере, нитрате тетраметиламмония и даже ниже, чем в нитрате триметилбутиламмония с гораздо более высоким молярным объемом, что находится в полном согласии с нашими экспериментальными наблюдениями. Это означает, что повышенная растворимость малополярных молекул в протонных ионных жидкостях обусловлена более низкими затратами энергии Гиббса на образования полостей по сравнению с апротонными ионными жидкостями. Антагонистическое поведение межмолекулярных водородных связей и ионных пар, по-видимому, определяет особенности сольватационных свойств протонных ионных жидкостей.

Литература

1. Sedov I.A., Solomonov B.N. Thermodynamic description of the solvophobic effect in ionic liquids // Fluid Phase Equilibria. – 2016. – Vol. 425. – P. 9-14.

УДК 544.773.32

ПОДБОР ОПТИМАЛЬНОГО СООТНОШЕНИЯ СМЕШАННОГО СТАБИЛИЗАТОРА МОДЕЛЬНОЙ КОСМЕТИЧЕСКОЙ ЭМУЛЬСИИ

Е.В. Толмачева, А.П. Дремук

Российский химико-технологический университет имени Д.И.Менделеева

Российская Федерация, 125047, Москва, Миусская пл., 9.

e-mail: liza8647@yandex.ru

Изучено поведение модельных косметических эмульсий, приготовленных при различных соотношениях бинарных смесей ПАВ. В результате проведения исследований, выбран оптимальный состав смешанного стабилизатора НПАВ/АПАВ, который в дальнейшем послужит основой для составления рецептуры готовой косметической композиции.

The model cosmetic emulsions stabilized by binary mixtures of ionic and nonionic surfactants were studied. The results of experiments were analyzed and the optimal binary mix composition of stabilizer were selected for further preparation of model cosmetic compositions.

Косметические эмульсии являются одним из наиболее распространенных видов косметической продукции. В последнее время в качестве стабилизаторов косметических эмульсий все чаще применяют бинарные смеси поверхностно-активных веществ (ПАВ), которые, по сравнению с индивидуальными ПАВ, часто оказываются эффективнее при снижении поверхностного и межфазного натяжения [1-3]. На современном косметическом рынке все большую популярность приобретают эмульгаторы натурального происхождения или эмульгаторы «с зеленым имиджем». Примером таких ПАВ являются неионогенные алкилполиглюкозиды (АПП), получаемые из жирных спиртов и глюкозы растительного происхождения.

Целью данной работы был подбор оптимального соотношения смешанного стабилизатора НПАВ/АПАВ для модельной косметической эмульсии на основе исследованных коллоидно-химических характеристик конечных композиций – размеров капель, распределения капель по объему и реологическому поведению.

Модельные системы представляли собой прямые эмульсии. В качестве масляной фазы использовали полярное масло - каприлик/каприк триглицерид (6 % масс.). Для достижения необходимой вязкости и формирования структуры в композицию вводили цетеариловый спирт (5 % масс.). В качестве эмульгатора использовали бинарные смеси каприлил/каприл глюкозида (НПАВ) и лаурилсульфата натрия (АПАВ) в мольных соотношениях 1/10, 1/5, 1/1, 5/1 и 10/1.

Основные коллоидно-химические характеристики исследуемых систем определялись по стандартным методикам. Реологические исследования проводились с использованием ротационного вискозиметра RHEOTEST 2, работающем при постоянной скорости деформации [4]. Определение размеров капель эмульсий осуществлялось при помощи оптического микроскопа Биомед-5. Размеры капель определяли прямым измерением по фотографиям при помощи программного обеспечения ImageTool (версия 3.0). Для определения наиболее вероятного размера капель строили гистограмму в координатах число капель-диаметр по результатам измерения не менее 200 капель.

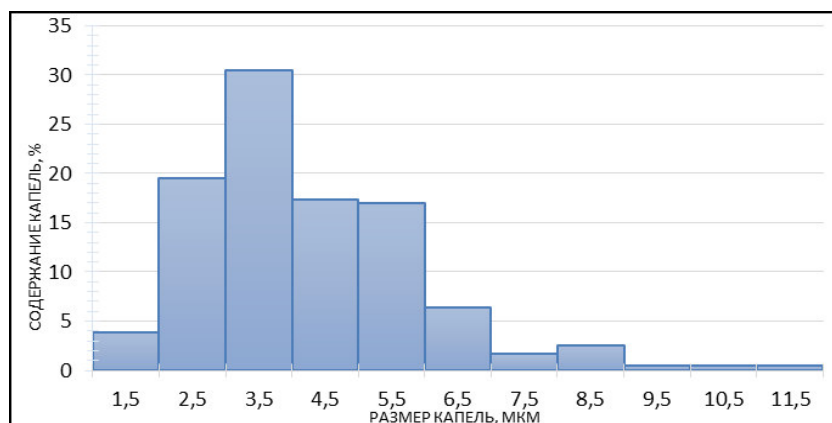


Рис. 1. Распределение капель по размерам в модельной косметической эмульсии при соотношении НПАВ/АПАВ 1/10

Таблица 1

Дисперсный состав эмульсий и предел текучести по Бингаму, стабилизированных различными соотношениями ПАВ

НПАВ/АПАВ	d_n , мкм	П	P_t , Па
1/10	3,5	7,0	36
1/5	2,5	22,7	25
1/1	3,5	11,5	12
5/1	3,5	10,0	11
10/1	3,5	11,1	13

На рисунке 1 в качестве примера представлена гистограмма распределения капель по размерам для эмульсии, стабилизированной смесью НПАВ/АПАВ в соотношении 1/10. Как видно из гистограммы, эмульсия представляет собой полидисперсную систему с наивероятнейшим диаметром капель 3,5 мкм. В таблице 1 приведены значения наивероятнейшего диаметра капель эмульсии, а также степени полидисперсности капель эмульсии ($P = d_{\max}/d_{\min}$). Из полученных данных видно, что в зависимости от соотношения ПАВ в смеси наивероятнейший размер капель практически не изменяется, в то время как степень полидисперсности существенно изменилась при переходе соотношений НПАВ/АПАВ от 1/10 до 1/5.

На рисунке 2 представлены кривые течения модельных эмульсий, стабилизированных смесью НПАВ/АПАВ при различных мольных соотношениях. Расчет значений напряжения сдвига определялся по формуле (1):

$$P = z \cdot \alpha; \quad (1)$$

где P – напряжение сдвига, 10^{-1} Па; z – постоянная цилиндра, 10^{-1} Па/дел. шкалы; α – число делений шкалы на индикаторном приборе.

Значения динамической вязкости эмульсионной базы рассчитывались:

$$\eta = (P/\gamma) \cdot 100; \quad (2)$$

где η – динамическая вязкость, мПа·с; P – напряжение сдвига, 10^{-1} Па; γ – скорость сдвига, 1/с.

Прочность структуры косвенно характеризует предел текучести по Бингаму P_t , который легко определяется по представленным кривым. В таблице 1 приведены значения пределов текучести для модельных эмульсий, стабилизированных бинарной смесью НПАВ/АПАВ при различных мольных соотношениях.

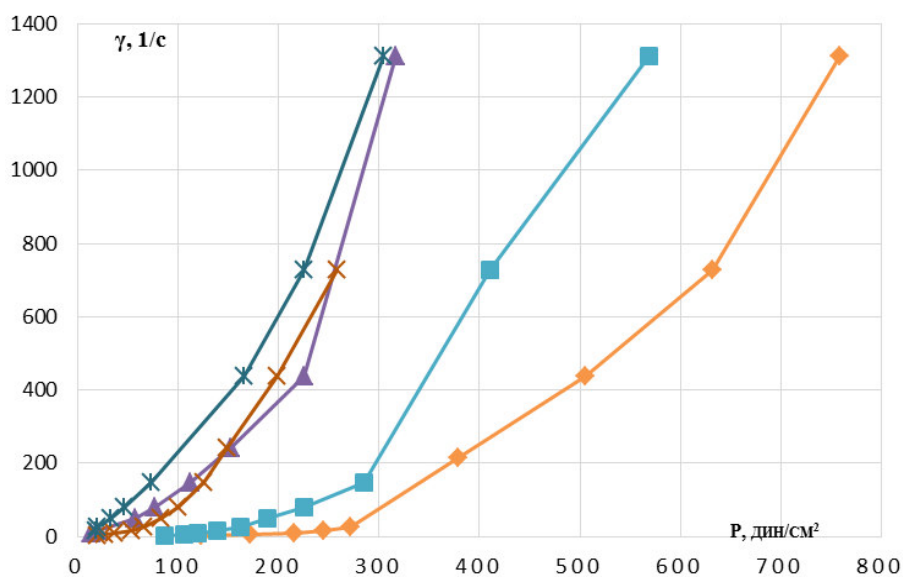


Рис.2. Кривые течения модельных эмульсий при различных соотношениях НПАВ/АПАВ

Из таблицы 1 видно, что величина предела текучести существенно зависит от соотношения компонентов поверхностно-активных веществ в смеси. Наибольшее значение предела текучести достигается при соотношении НПАВ/АПАВ 1/10 и составляет 36 Па. При этом же соотношении степень полидисперсности капель полученной эмульсии среди изученных систем минимальная. Таким образом, проведенные исследования позволяют рекомендовать в качестве стабилизатора модельной косметической эмульсии бинарную смесь НПАВ/АПАВ при соотношении 1/10.

Литература

1. *Иванова Н.И* Мицеллообразование и поверхностные свойства водных растворов бинарных смесей твин-80 и бромида цетилтриметиламмония // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 2012. 53. С. 44-49.
2. Production of highly concentrated oil-in-water emulsions using dual-channel microfluidization: Use of individual and mixed natural emulsifiers (saponin and lecithin) / X. Luo, Y. Zhou, L. Bai, F. Liu, R. Zhang, Z. Zhang, B. Zheng, Y. Denga, D. J. McClements // Food Research International. – 2017. – Vol. 96. – P. – 103-112. – doi: 10.1016/j.foodres.2017.03.013
3. *Прохорова Г.В., Глухарева Н.А.* Исследование бинарных смесей анионных поверхностно-активных веществ с использованием кондуктометрии // БелГУ – № ВКАС008-05. С. 151-156.
4. Инструкция по эксплуатации РЕОТЕСТ 2 – цилиндрический и конусо-пластиночный ротационный вискозиметр. – Изд-во MLW, 1979. – С.12

ИССЛЕДОВАНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК ПОРИСТЫХ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ СУПЕРКОНДЕНСАТОРОВ

М.С. Тощевикова¹, М.В. Попов¹, А.Г. Баннов¹, С.И. Юсин¹, В.В. Коробочкин², Нгуен Мань Хиеу²

¹Новосибирский государственный технический университет

Российская Федерация, 630073, Новосибирск, пр-т К. Маркса, 20.

²Национальный исследовательский Томский политехнический университет

Российская Федерация, 634050, Томск, пр. Ленина, 30.

e-mail: popovmaxvik@gmail.com

Данная статья посвящена изучению свойств пористых углеродных материалов, с целью использования их в электрохимических источниках тока. Представлены опытные образцы и результаты исследования их физико-химических свойств. Обоснована возможность применения композитов на основе данных углеродных материалов в суперконденсаторах.

This article is devoted to studying the properties of porous carbon materials, with a view to their use in electrochemical power sources. Presented prototypes and research results of their physicochemical properties. The possibility of using composites based on the data of carbon materials in supercapacitors is substantiated.

По определению Конвея [1] электрохимические конденсаторы, или суперконденсаторы (СК) – это электрохимические приборы, в которых происходят квазиоборотные электрохимические зарядно-разрядные процессы. Они состоят из электродов, изготовленных из материалов с развитой внутренней поверхностью, которые разделены сепаратором и помещены в герметичный корпус. Внутренняя среда суперконденсатора заполняется электролитом.

В качестве электродного материала применяют высокодисперсный углерод. Данный материал имеет развитую удельную поверхность, которая достигает сотни и даже тысячи м²/г, и отличаются хорошей электропроводимостью. Высокодисперсный углерод зачастую представлен в виде сажи, активированных углей и нанопористых углеродных материалов.

В данной работе для создания углеродного электрода для суперконденсатора применяют нанокпозиционные материалы, в состав которых входит терморасширенный графит, нановолокнистый углерод и активированный уголь [2].

Терморасширенный графит (ТРГ) представляет собой углеродный материал, который характеризуется низкой плотностью, наличием в основном макро- и мезопор. ТРГ отличается высокими значениями емкости в связи с высокой удельной поверхностью (300-350 м²/г), что предопределяет использование данных материалов в качестве электродных [3].

Нановолокнистый углерод (НВУ) представляет собой гранулы, которые образованы переплетенными между собой углеродными нановолокнами со структурой вложенных конусов. Удельная поверхность используемого НВУ составляет 100 м²/г. Размер частиц углерода варьируется в диапазоне от 10 мкм до 5 мм. Благодаря широкому комплексу интересных свойств, таких как высокая прочность, высокая электро- и теплопроводность, данная разновидность углеродных наноматериалов обладает перспективами применения во многих областях, в частности, в качестве наполнителей для полимерных композиционных материалов электрохимических датчиков, электродных материалов для суперконденсаторов и др. [4].

Активированный уголь (АУ) – углерод полученный из рисовой лузги, путём её контролируемого сжигания. Зола представляет собой очень мягкий материал и легко размельчается до размера менее 45мкм. После сжигания полученную золу подвергают последующей обработке [5]. Удельная поверхность используемой золы составила 132 м²/г.

В данной научно-исследовательской работе рассматривалось три вида композиционных материалов (Ni/НВУ, Ni/ТРГ, Ni/АУ, НВУ/ТРГ). Экспериментально установлено, что емкость суперконденсаторов на базе терморасширенного графита может достигать 110 Ф/г. Стоит отметить, что емкость данных материалов может быть значительно повышена за счет нанесения наночастиц металлов.

В рамках эксперимента на НВУ, ТРГ и АУ были нанесены частицы никеля, с целью повышения удельной ёмкости материала. Нанесение частиц металлического никеля проводилось

путём пропитки углеродного материала водным раствором соли никеля в заданном соотношении. Далее образец высушивался и восстанавливался в среде водорода.

Композиты исследовались на удельную поверхность методом низкотемпературной адсорбции азота на установке Quantachrome NOVA 1000e. Проводились исследования на удельную ёмкость при помощи установки Elins P-30SM в трёхэлектродной ячейке.

Установлено, что удельная ёмкость композита Ni/ТРГ при скорости развёртки 2 мВ/с достигает 116,3 Ф/г, для композита Ni/НВУ 15,9 Ф/г, а для Ni/АУ 9,8 Ф/г при той же скорости развёртки. Удельная поверхность композитов Ni/ТРГ и Ni/НВУ составляет 42 м²/г и 160 м²/г соответственно.

С помощью растровой электронной микроскопии (РЭМ) (рис.1) установили, что нанесение никеля равномерное. Размер частиц никеля варьировался от 20 до 40 нм.

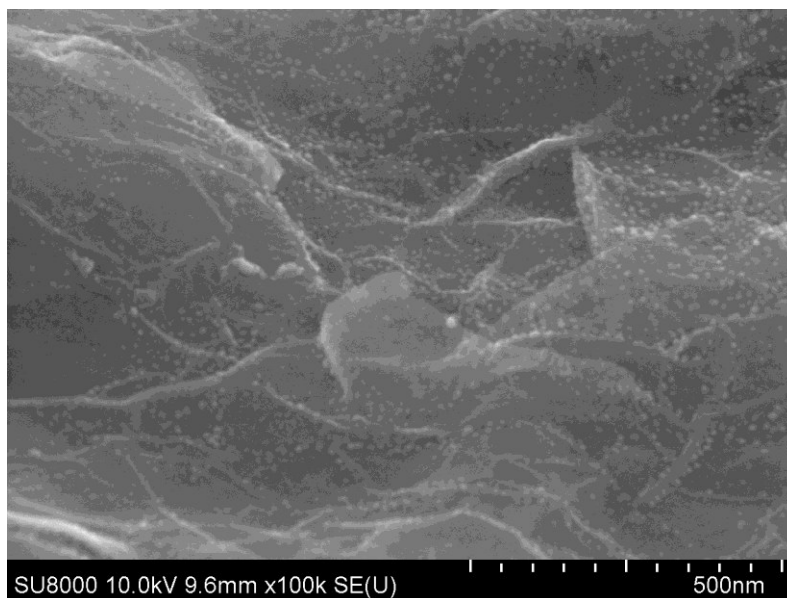


Рис.1. Снимок РЭМ образца Ni/ТРГ

Спектр энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDX-спектр) показал, что содержание металлического никеля в образце составило около 20 масс.%.

Работа выполнена при поддержке стипендии Президента РФ, проект № СП-69.2016.1

Литература

1. Conway B.E. Electrochemical Supercapacitors. Scientific Fundamentals and Technological Applications. New York: Kluwer Academic/ Plenum Publishers, 1999. – 685p.
2. Электродный материал для суперконденсаторов на основе наноструктурного углерода / С.Л. Рево, И.М. Будзуляк, Б.И. Рачий, М.М. Кузишин // Электронная обработка материалов. – 2013. – Т.49, № 1. – С. 71–75.
3. Chemical treatment of graphite nanoplatelets and their use in supercapacitors / A.A. Shibaev, S.I. Yusin, E.A. Maksimovskii, A.V. Ukhina, A.G. Bannov // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2016. – Vol. 89, iss. 5. – P. 739–745.
4. Влияние фракционного состава гранулированного нановолокнистого углеродного наполнителя на электрофизические свойства эпоксидных композитов / А.Г. Баннов, Н.Ф. Уваров, Г.Г. Кувишинов, Н.Р. Прокопчук, Э.Т. Крутько, Ж.С. Шашок, К.В. Вишневецкий // Химия, технология органических веществ и биотехнология. – 2014. – № 4. – С. 31–34.
5. Нгуен Мань Хиеу, Коробочкин В.В. Способ получения активированного угля и диоксида кремния из рисовой шелухи [Электронный ресурс] // «SCI-ARTICLE.RU»: электрон.научн.журн. 2014. №12. URL: <http://sci-article.ru/stat.php?i=1408911852> (дата обращения: 12.02.2017).

УДК 544.032.4, 544.015.4

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА, ХИМИЧЕСКАЯ ДЕФОРМАЦИЯ И НИЗКОТЕМПЕРАТУРНАЯ АБСОРБЦИЯ КИСЛОРОДА СЛОЖНЫХ ОКСИДОВ $YBaCo_{4-x}Zn_xO_{7+\delta}$ ($x = 0-3$) СО СТРУКТУРОЙ СВЕДЕНБОРГИТА

Н.С. Цветкова, Д.С. Цветков, И.Л. Иванов, А.Ю. Зуев

ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н.Ельцина»,
Российская Федерация, 620002, Екатеринбург, ул. Мира, 19.
e-mail: Nadezhda.Tsvetkova@urfu.ru

Работа посвящена исследованию кристаллической структуры нового класса кислород-аккумулирующих материалов $YBaCo_{4-x}Zn_xO_{7+\delta}$ ($x = 0-3$) во взаимосвязи с их кислородной нестехиометрией, а также изучению процесса низкотемпературной абсорбции кислорода и сопряженной с ним химической деформации оксидов.

The present work is devoted to study a new class of oxygen-storage materials $YBaCo_{4-x}Zn_xO_{7+\delta}$ ($x = 0-3$) depending on oxygen content, process of low temperature oxygen absorption in these oxide systems, as well chemical deformation.

Сложный оксид $YBaCo_4O_{7+\delta}$ со структурой сведенборгита обладает уникальной способностью к обратимой абсорбции значительного количества кислорода ($\delta \sim 1.5$), при этом процесс абсорбции реализуется при относительно низких температурах (200–400 °С) и характеризуется высокой степенью обратимости. Данная особенность позволяет рассматривать оксид $YBaCo_4O_{7+\delta}$ в качестве нового представителя кислород-аккумулирующих материалов, находящихся широкое применение в различных каталитических и технологических процессах.

Способность оксида $YBaCo_4O_{7+\delta}$ к аккумуляции большого количества кислорода находится в фокусе интенсивных продолжающихся исследований. Усилия исследователей направлены как на установление причин и механизма кислородной абсорбции данным, так и на изучение влияния различных допантов на процесс кислородной абсорбции 114-оксидом. Несмотря на большой объем исследований, выполненных в направлении допирования оксида, обращает на себя внимание поверхностность интерпретации некоторых полученных результатов: так, в значительной части исследований выводы о снижении способности к низкотемпературной сорбции производных $YBaCo_4O_{7+\delta}$ сделаны на основании результатов динамического эксперимента без учета кинетики процесса сорбции. Кроме того, необходимо отметить отсутствие информации о химической деформации оксидов на основе $YBaCo_4O_{7+\delta}$, которая является значимой характеристикой для данных соединений, поскольку в процессе абсорбции они способны менять свой состав по кислороду в широких пределах.

Таким образом, перед настоящей работой была поставлена следующая цель: исследование кристаллической структуры оксидов $YBaCo_{4-x}Zn_xO_{7+\delta}$ ($x = 0-3$) в зависимости от температуры, содержания кислорода и цинка, определение объемного коэффициента химической деформации, а также изучение низкотемпературной абсорбции кислорода.

Поликристаллические образцы $YBaCo_{4-x}Zn_xO_{7+\delta}$ ($x = 0-3$) получали методом твердофазного взаимодействия. Синтез проводили ступенчато в воздушной атмосфере в температурном интервале 900–1100 °С. Фазовый состав образцов контролировали методом РФА в K_α -излучении меди ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) на рентгеновском дифрактометре XRD-7000 (Shimadzu, Япония) в интервале углов $2\theta = 20-90^\circ$. Идентификацию фазового состава проводили при помощи программного обеспечения Match! и базы данных PDF-2 2010. Уточнение параметров кристаллической структуры изучаемых оксидов осуществляли методом бесструктурного полнопрофильного анализа Ритвелда в программе Rietica 2.1.

Высокотемпературный рентгеноструктурный анализ *in situ* оксида $YBaCo_4O_{7+\delta}$ проводили на дифрактометре XRD-7000, оснащенный высокотемпературной камерой НТК 16N (Anton Paar, Австрия). Эксперимент осуществляли на воздухе в интервале температур 25–400 °С. С целью получения стехиометричного по кислороду состава образец для анализа предварительно отжигали в атмосфере азота при температуре 500 °С с последующим медленным охлаждением (100 °С/ч) до комнатной температуры. Стехиометрическое содержание кислорода в подготовленном таким образом оксиде было подтверждено восстановлением образца в токе водорода в термовесах (Rubotherm DynTherm LP-ST).

Объемный коэффициент химической деформации оксидов α_{VC} определяли методом рентгеновской дифракции образцов с различным содержанием кислорода и методом дилатометрии. Термическое расширение исследовали методом дилатометрии на механическом дилатометре DIL 402 C (Netzsch GmbH, Германия). Эксперимент проводили в режиме нагрева со скоростью 0.5 °C/мин в интервале температур 30–500 °C в воздушной атмосфере.

Низкотемпературную абсорбцию кислорода оксидами $\text{YBaCo}_{4-x}\text{Zn}_x\text{O}_{7+\delta}$ ($x = 0-3$) в динамическом режиме исследовали методом термогравиметрического анализа (ТГА) в интервале температур 30–600 °C на воздухе со скоростью изменения температуры 0.5 и 3 °C/мин. Исследование в статическом режиме осуществляли долговременным отжигом образцов в атмосфере кислорода (скорость потока 500 мл/мин, генератор кислорода ОХУ 6000, Vitmos GmbH, Германия) при температуре максимальной абсорбции, определенной из данных ТГА. Абсолютное содержание кислорода образцов после отжига определяли методом обратного окислительно-восстановительного титрования с потенциометрическим фиксированием точки эквивалентности с помощью автоматического титратора Аквилон АТП-02.

Согласно данным высокотемпературного рентгенографического анализа в диапазоне 25–42 °C под влиянием температуры происходит переход структуры стехиометричного по кислороду оксида $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$ ($\delta = 0$) из орторомбической (пр. гр. $Pbn2_1$) в гексагональную симметрию. Второй фазовый переход $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$ происходит при значительном увеличении содержания кислорода в образце в процессе абсорбции при температуре 350 °C, при этом структура оксида переходит в орторомбическую симметрию, пр. гр. $Pbc2_1$. После полной десорбции кислорода при 400 °C структура $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$ вновь отвечает гексагональной симметрии, пр. гр. $P6_3mc$.

Кристаллическая структура оксидов стехиометричного состава $\text{YBaCo}_{4-x}\text{Zn}_x\text{O}_{7+\delta}$ ($x = 0.3, 0.5, 0.8, 1, 2, 3$) с $\delta = 0$ при температуре 25 °C соответствует пр. гр. $P6_3mc$. Параметры элементарной ячейки Zn-замещенных оксидов слабо изменяются с концентрацией Zn (рисунок 3), что связано с близостью кристаллических радиусов Zn^{2+} ($r_{\text{Zn}^{2+}} = 0.74 \text{ \AA}$, к.ч. = 4 [1]) и Co^{2+} ($r_{\text{Co}^{2+}} = 0.72 \text{ \AA}$, к.ч. = 4, HS [1]), который он и замещает.

Кристаллическая структура оксида $\text{YBaCo}_{3.7}\text{Zn}_{0.3}\text{O}_{7+\delta}$ исследована в зависимости от содержания кислорода. Показано, что введение избыточного кислорода в данный образец в относительно большом количестве ($\delta = 0.80$) не вызывает структурного перехода $P6_3mc \rightarrow Pbc2_1$, наблюдаемого для оксида $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$ в процессе кислородной абсорбции.

Согласно результатам дилатометрических измерений, при абсорбции кислорода оксидом $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$ на фоне практически линейного термического расширения наблюдается существенное сокращение его размеров с последующим обратным расширением при десорбции кислорода (рис. 1).

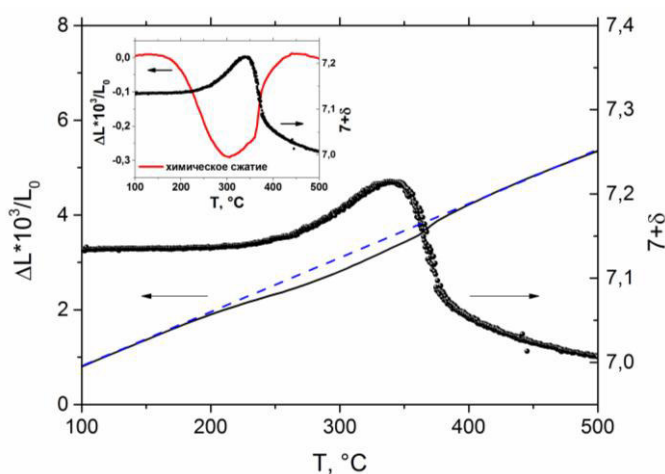


Рис. 1. Относительное изменение линейных размеров и химическая деформация (на врезке) образца $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$ в зависимости от температуры в сравнении с содержанием кислорода

Методом рентгеновской дифракции установлено, что введение цинка в количестве $x(\text{Zn}) = 0.3$ в $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$ не влияет на величину α_{VC} , которая для данных оксидов составляет $-7.5 \cdot 10^{-3}$.

Отрицательное значение коэффициента α_{VC} означает, что суммарное изменение параметров элементарной ячейки соединений $YBaCo_{4-x}Zn_xO_{7+\delta}$ ($x = 0, 0.3$) с ростом содержания кислорода сводится к их химическому сжатию.

Согласно результатам исследования абсорбции кислорода в динамическом режиме (рис. 2) количество абсорбируемого кислорода в ряду оксидов $YBaCo_{4-x}Zn_xO_{7+\delta}$ ($x = 0, 0.3, 0.5, 0.8, 1, 3$) последовательно уменьшается с увеличением содержания цинка, а при содержании $x(Zn) = 3$ кислородная абсорбция не протекает, что указывает на преимущественное замещение в структуре 114-оксида ионов Co^{2+} на Zn^{2+} .

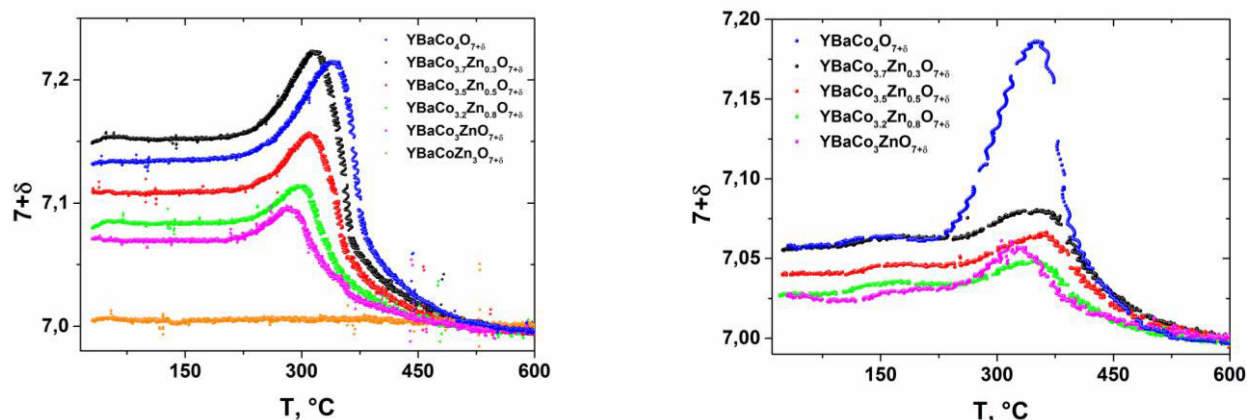


Рис. 2. Термограммы сложных оксидов $YBaCo_{4-x}Zn_xO_{7+\delta}$, полученные в воздушной атмосфере с разными скоростями нагрева: а) $0.5 \text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$; б) $3 \text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$

Кроме того, увеличение скорости нагрева в случае Zn-замещенных оксидов существенно снижает количество абсорбируемого кислорода, что указывает на кинетические затруднения процесса кислородной абсорбции при замещении Co на Zn в оксиде $YBaCo_4O_{7+\delta}$.

Результаты изотермического отжига в кислороде представлены в табл. 1.

Таблица 1

Температура максимальной абсорбции T_{\max} и кислородная сверхстехиометрия δ после отжига в атмосфере кислорода в сложных оксидах $YBaCo_{4-x}Zn_xO_{7+\delta}$ ($x = 0, 0.3, 0.5, 0.8, 1, 3$)

$x(Zn)$	$T_{\max}, \text{ }^\circ\text{C}$	δ (теор. возможное)	δ (O_2 ; 48 ч)	% от теор. возможного	δ (O_2 ; 96 ч)	% от теор. возможного
0	355	1.50	1.35	90.0	-	-
0.3	312	1.35	0.63	46.7	0.80	59.3
0.5	308	1.25	0.56	44.8	-	-
0.8	295	1.10	0.49	44.5	0.48	43.6
1	280	1.00	0.44	44.0	0.45	45.0
3	-	0.00	0.00	-	-	-

Видно, что замещение Co на Zn в концентрации $x(Zn) = 0.3$ приводит к резкому падению величины кислородной сверхстехиометрии оксида $YBaCo_4O_{7+\delta}$, достигаемой при первом изотермическом отжиге. С дальнейшим ростом концентрации цинка в $YBaCo_{4-x}Zn_xO_{7+\delta}$ избыточное содержание кислорода снижается незначительно. После повторного отжига прирост содержания кислорода наблюдается только для оксида $YBaCo_{3.7}Zn_{0.3}O_{7+\delta}$.

Резюмируя, можно отметить, что замещение Co на Zn в сложном оксиде $YBaCo_4O_{7+\delta}$ ухудшает его эффективность как кислород-аккумулирующего материала, что проявляется как в уменьшении емкости по кислороду, так и в снижении скорости процесса абсорбции.

Работа выполнена при финансовой поддержке Стипендии Президента РФ молодым ученым и аспирантам СП-3440.2016.1.

Литература

1. Shannon, R. D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides / R. D. Shannon // Acta Cryst. – 1976. – V. A 32. – P. 751–767.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТРЕХМЕРНЫХ КАРКАСНЫХ ФОСФАТОВ $Cs-Co-Zr_2(PO_4)_3$ ТИПА NASICON В ПРЕВРАЩЕНИЯХ ИЗОБУТАНОЛА

М.Н. Чернышева, Л.Д. Колева, А.И. Пылинина
Российский университет дружбы народов
Российская Федерация, 117198, Москва, ул. Миклухо-Маклая, 6.
e-mail: larulea@mail.ru

Изучены каталитические свойства трехмерных каркасных фосфатов с формулой $Cs-Co-Zr_2(PO_4)_3$ в превращениях изобутанола в инертной атмосфере. Показано, что тройные фосфаты циркония с цезием и никелем (кобальтом) в катионной части являются активными и стабильными катализаторами дегидратации изобутанола с образованием изобутена.

The catalytic activity of framework phosphates of the general formula $Cs-Co-Zr_2(PO_4)_3$ was studied in isobutanol transformations in an inert atmosphere. It was shown that synthesized materials are stable and selective catalysts for isobutanol dehydration into isobuten.

Превращение биоспиртов является наиболее перспективным методом получения ряда важных продуктов, таких как углеводороды, простые эфиры, альдегиды, кетоны, водород и так далее. В настоящее время в качестве кислотных катализаторов дегидратации и дегидрирования спиртов используют цеолиты, гетерополикислоты, а также различные оксиды. Главным недостатком данных систем является их высокая стоимость (редкоземельные оксиды), а также низкая стабильность каталитической активности во времени в результате быстрой дезактивации. Поэтому поиск селективного, не дорогого и эффективного катализатора процессов дегидратации и дегидрирования спиртов является важной задачей.

Каркасные фосфаты типа NaSICON вызывают повышенный интерес как катализаторы для данных процессов [1-3] благодаря уникальным физико-химическим свойствам, таким как высокотемпературная сверхпроводимость, высокая ионная и смешанная ионно-электронная проводимость. Особенность NZP - это возможность замещения структурообразующих катионов на ионы различного заряда и радиуса с сохранением геометрии каркаса, это позволяет менять количество и силу кислотных и основных центров катализатора, а направление превращения спирта (альдегид/кетон или олефин) зависит от соотношения кислотно-основных и окислительно-восстановительных свойств поверхности.

Двойные и тройные кобальтсодержащие фосфаты $Cs_{1-2x}Co_xZr_2(PO_4)_3$ ($x=0,15; 0,25; 0,50$) со структурой NASICON были получены золь-гель методом. Физико-химические свойства охарактеризованы с использованием методов РФА, БЭТ, РФЭС, УФ-спектроскопии. Каталитические свойства полученных фосфатов были изучены в реакциях превращения изобутанола.

В результате работы было установлено, что частичное замещение иона цезия на кобальт приводит к линейному уменьшению параметров кристаллической решетки, а полное – к изменению типа кристаллической решетки с резким уменьшением параметров ячейки. Было установлено, что основной реакцией превращения изобутанола является реакция дегидратации. Тройные фосфаты продемонстрировали более высокую каталитическую активность по сравнению с двойными.

Литература

1. Данилова М. Н., Пылинина А. И., Касаткин Е. М., Братчикова И. Г., Михаленко И. И., Ягодовский В. Д. // Кинетика и катализ, 2015, Т. 56, №4, с.481-484
2. Пылинина А.И., Михаленко И.И. // Журнал физической химии, 2013, Т. 87. № 3. С. 391.
3. Pylinina A.I., Mikhaleenko I.I. Mend. Comm, 2012, 22, 150-151.

УДК: 544.1:544.258

АМПЛИТУДЫ ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНЫХ КОЛЕБАНИЙ И ЧЕТНО-НЕЧЕТНЫЙ ЭФФЕКТ В П-Н-АЛКИЛОКСИБЕНЗОЙНЫХ КИСЛОТАХ

К.Е. Шпилева, Н.И. Гиричева

Ивановский государственный университет

Российская Федерация, 153025, г. Иваново, ул. Ермака, 39.

e-mail: n.i.giricheva@mail.ru

Рассчитаны внутримолекулярные амплитуды колебаний $C_i \cdots C_b$ (где C_b - атом углерода бензольного кольца, C_i (где $i=1 \dots n$) атом углерода в заместителе) для гомологического ряда *p-n*-алкилоксибензойных кислот. Отмечено, что в пределах одной молекулы амплитуды колебаний $C_i \cdots C_b$, где i - нечетное, оказываются больше амплитуд колебаний $C_i \cdots C_b$, где i - четное. Показано, что амплитуды колебаний концевых атомов заместителя относительно бензольного фрагмента для четных гомологов кислоты меньше, чем для нечетных гомологов.

Между амплитудами колебаний концевых атомов заместителя в *p-n*-алкилоксибензойных кислотах и температурой фазовых переходов $N \rightarrow I$ прослеживается отчетливая корреляция. Чем больше данная амплитуда колебаний, тем ниже температура фазового перехода.

Intramolecular vibration amplitudes $C_i \cdots C_b$ (where C_b is the carbon atom of the benzene ring, C_i (where $i = 1 \dots n$) the carbon atom in the substituent) are calculated for the homologous series of *p-n*-alkyloxybenzoic acids. It is noted that within one molecule the vibration amplitudes $C_i \cdots C_b$, where i is odd, turn out to be greater than the vibration amplitudes $C_i \cdots C_b$, where i is even. It is shown that the amplitude of the vibrations of the terminal atoms of the substituent relative to the benzene fragment for even acid homologs is less, than for odd homologues.

Between the amplitudes of the vibrations of the terminal atoms of the substituent in *p-n*-alkyloxybenzoic acids and the temperature of the $N \rightarrow I$ phase transitions, a clear correlation is observed. The larger vibration amplitude, the lower the temperature of the phase transition is.

Ядерная динамика играет важную роль при рассмотрении вопросов о фазовых переходах в жидкокристаллических системах. С ростом температуры растут как амплитуды колебаний кристаллической решетки, так и амплитуды внутримолекулярных колебаний, особенно связанных с нежесткими координатами.

В данной работе выполнено сравнение внутримолекулярных амплитуд колебаний и амплитуд, связанных с колебаниями кристаллической решетки для молекулы *p-n*-бутилоксибензойной кислоты, а также анализ изменений внутримолекулярных амплитуд колебаний при увеличении длины углеводородного радикала в *p-n*-алкилоксибензойных кислотах.

1. Сопоставление внутримолекулярных амплитуд колебаний *p-n*-бутилоксибензойной кислоты со среднеквадратичными смещениями атомов в кристалле.

В работе [1] при изучении кристаллической фазы *p-n*-бутилоксибензойной кислоты приведены среднеквадратичные амплитуды колебаний U_{xx} , U_{yy} , U_{zz} двух атомов углерода в кристалле, первый атом C_4 (рис.1) находится в метильной группе заместителя $-OC_4H_9$, а второй (C_b) является атомом углерода фенильного кольца. Данные амплитуды, определенные при двух температурах (табл. 1), в основном отражают трансляционные и либрационные колебания кристаллической решетки, а также дефекты кристаллов.

Нами для той же структуры *p-n*-бутилоксибензойной кислоты были рассчитаны параллельные амплитуды колебаний между этими атомами. Линии соединяющие данные атомы лишь незначительно отличаются от директора молекулы, и поэтому квадраты параллельных амплитуд колебаний (C_2) можно сопоставить с суммой $U_{xx}(C_1) + U_{xx}(C_2)$.

Расчет амплитуд колебаний выполнен по программе VibMoldule [2]. При этом использована оптимизированная геометрическая конфигурация молекулы и квадратичные силовые постоянные, полученные квантово-химическим методом DFT/B97D/6-311++G** [3] (пакет Gaussian09 [4]) Визуализация геометрической структуры выполнена с помощью программы ChemCraft [5].

В таблице 1 приведено сравнение амплитуд колебаний для молекулы *p-n*-бутилоксибензойной кислоты, указанных в работе [1] и рассчитанных нами.

Таблица 1.

Сравнение среднеквадратичных амплитуд колебаний U_{xx} , двух атомов углерода в кристалле [1] и внутримолекулярных параллельных амплитуд колебаний пары атомов $C_4 \cdots C_6$

Температура	$U_{xx}(C_4)$	$U_{xx}(C_6)$	$\Sigma U_{xx}[1]$	$l^2_{C_4-C_6}$
$T_1=123$ К	0.0497	0.0261	0.0758	0.0052
$T_2=250$ К	0.1545	0.0734	0.2279	0.0067
$T_3=420$ К	-	-	-	0.012

Видно, что среднеквадратичные амплитуды внутримолекулярных колебаний l^2 составляют лишь малую часть от среднеквадратичных амплитуд колебаний атомов, связанных с трансляционными и либрационными колебаниями кристаллической решетки. Таким образом, индивидуальную молекулу п-н-алкиоксибензойной кислоты можно рассматривать как динамически жесткую систему.

II. Анализ изменений амплитуд колебаний при увеличении длины углеводородного радикала в п-н-алкилоксибензойных кислотах.

Для данного анализа был выполнен расчет амплитуд колебаний молекул п-н-алкилоксибензойных кислот с различной длиной углеводородного радикала ($n=3, n=4, n=7$). Параллельные амплитуды колебаний для этих молекул, рассчитанные при $T=420$ К, приведены в таблице 2.

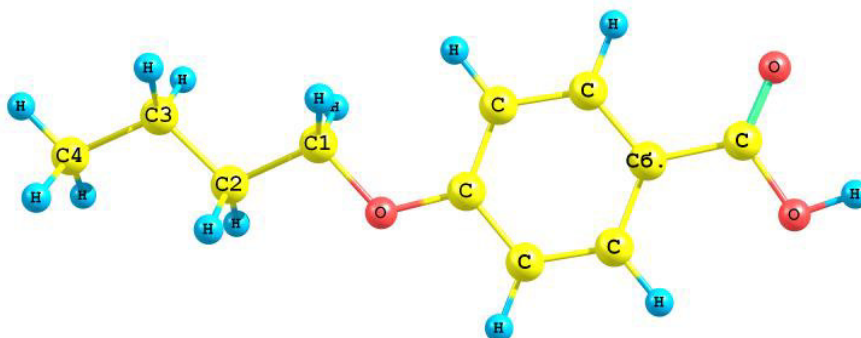


Рис.1. Молекула п-н-бутилоксибензойной кислоты

Таблица 2

Межъядерные расстояния и амплитуды колебаний между парами атомов в молекулах п-н-алкилоксибензойных кислот

	R=—C ₃ H ₇ n=3		R=—C ₄ H ₉ n=4		R=—C ₇ H ₁₅ n=7	
	r (Å)	$l(T=420\text{ K})$	r (Å)	$l(T=420\text{ K})$	r (Å)	$l(T=420\text{ K})$
$C_1 \cdots C_6$	5.08	0.0901	5.08	0.0902	5.08	0.0885
$C_2 \cdots C_6$	6.47	0.0880	6.47	0.0880	6.47	0.0878
$C_3 \cdots C_6$	7.60	0.1314	7.60	0.1317	7.59	0.1233
$C_4 \cdots C_6$	-	-	8.98	0.1091	8.98	0.1094
$C_5 \cdots C_6$	-	-	-	-	10.14	0.1522
$C_6 \cdots C_6$	-	-	-	-	11.51	0.1303
$C_7 \cdots C_6$	-	-	-	-	12.69	0.1817

C_6 - атом углерода в фенильном фрагменте. $C_1, C_2, C_3, C_4, \dots, C_7$ -атомы углерода в углеводородном радикале (см. Рис.1.)

Амплитуды колебаний между одинаковыми парами атомов $C_1 \cdots C_6, C_2 \cdots C_6, C_3 \cdots C_6, C_4 \cdots C_6$. – практически не меняются при удлинении углеводородного радикала. Однако в значениях амплитуд, наблюдается интересная тенденция подобная четно-нечетному эффекту, наблюдаемому в жидкокристаллических системах.

То есть в пределах одной молекулы амплитуды колебаний $C_i \cdots C_6$, где i - нечетное, оказываются больше амплитуд колебаний $C_i \cdots C_6$, где i – четное. Таким образом, амплитуды колебаний концевых атомов относительно фенильного фрагмента для четных гомологов кислоты меньше, чем для нечетных гомологов.

Между амплитудами колебаний концевых атомов заместителя и температурой фазовых переходов $N \rightarrow I$ прослеживается отчетливая корреляция. Чем больше данная амплитуда колебаний, тем ниже температура фазового перехода.

Так для гомолога кислоты с радикалом $n=3$ ($-C_3H_7$) $T_{N \rightarrow I} = 154$ °C; для гомолога кислоты $n=4$ ($-C_4H_9$) $T_{N \rightarrow I} = 160$ °C; для гомолога кислоты $n=7$ ($-C_7H_{15}$) $T_{N \rightarrow I} = 146$ °C [6]

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства Образования и Науки РФ (шифр 4.7121.2017/БЧ).

Литература

1. L.G. Kuz'mina, N.S. Kucherepa, S.M. Pestov, A.N. Kochetov, N.S. Rukk, S.A. Syrbu // Crystallography Reports, 2009, Vol. 54, No. 5, pp. 862–879.
2. Yury V. Vishnevskiy and Yuriy A. Zhabanov. // Journal of Physics: Conference Series 633 (2015) 012076
3. Grimme S. // J. Comp. Chem. – 2006. – 27. – P. 1787 – 1799.
4. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Scalmani G., Barone V., Mennucci B., Petersson G.A., Nakatsuji H., Caricato M., Li X., Hratchian H.P., Izmaylov A.F., Bloino J., Zheng G., Sonnenberg J.L., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Vreven T., Montgomery J.A., Jr., Peralta J.E., Ogliaro F., Bearpark M., Heyd J.J., Brothers E., Kudin K.N., Staroverov V.N., Kobayashi R., Normand J., Raghavachari K., Rendell A., Burant J.C., Iyengar S.S., Tomasi J., Cossi M., Rega N., Millam J.M., Klene M., Knox J.E., Cross J.B., Bakken V., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R.E., Yazyev O., Austin A.J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J.W., Martin R.L., Morokuma K., Zakrzewski V.G., Voth G.A., Salvador P., Dannenberg J.J., Dapprich S., Daniels A.D., Farkas O., Foresman J.B., Ortiz J.V., Cioslowski J., Fox D.J. // Gaussian 09, Revision A.01, Gaussian, Inc., Wallingford CT. – 2009.
5. Chemcraft Program – <http://www.chemcraftprog.com>.
6. Demus D., Zashcke H. Flüssiqe kristalle in tabellen. I. Leipzig: VEB, Deut. Verlag, 1974. 356 p.

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНЫХ И СПЕКТРАЛЬНЫХ СВОЙСТВ КОМПЛЕКСОВ АМИНОКИСЛОТ И ФОСФОЛИПИДОВ С КАТИОНАМИ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ

А.С. Щепин, Н.Н. Огурцов, А.К. Уфимова
Оренбургский государственный университет
Российская Федерация, 460018, г. Оренбург, пр. Победы, 13/
e-mail: thiiscaster@gmail.com

В настоящей работе представлено квантово-химическое исследование структурных (устойчивость, геометрическая конфигурация) и спектральных (анализ частот ИК-спектров) свойств комплексов аминокислот и фосфолипидов с катионами тяжелых металлов.

This paper presents a quantum-chemical study of the structure (stability, geometric configuration) and spectral (frequency analysis of the IR spectra) properties complexes of amino acids and phospholipids with heavy metal cations.

Одним из приоритетных направлений современной микробиологии и медицины является поиск и исследование новых соединений, способных выступать в роли биоаккумуляторов тяжелых металлов. Имеется множество экспериментальных данных о способности к накоплению тяжелых металлов бактериями, растениями, грибами и животными. Механизмы аккумуляции тяжелых металлов различными бактериями исследованы недостаточно подробно [1, 2, 3, 4].

Бактерии окружены двуслойной билипидной мембраной, состоящей из фосфолипидов. Накопление металлов бактериями может осуществляться посредством образования химических связей металлов с функциональными группами фосфолипидов мембран бактерий и концентрироваться на их поверхности, либо проникновением вовнутрь бактерии, при котором происходит образование комплексов с внутренними аминокислотами, входящими в состав белков мембран или свободными аминокислотами [5].

Известно, что при координации к определенным участкам белка, катионы тяжелых металлов связываются с функциональными группами аминокислот, возможно по подобию связывания простетических групп ферментов с металлами, входящих в активный центр [6].

Для более полного описания механизмов накопления тяжелых металлов различными бактериями необходимы данные теоретических и экспериментальных исследований связывания металлов с аминокислотами, фосфолипидами. Экспериментальные работы в этой области затруднительны.

В работе рассматривались комплексы тяжелых металлов (Zn^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , Pb^{2+}) с аминокислотами – валин (Val) и аланин (Ala), с фосфолипидом – фосфатидилэтаноламин (ПЕН), в соотношениях 1:2.

Равновесные геометрии комплексов $[Val^-Me^{2+}-Val^-]$, $[Ala^-Me^{2+}-Ala^-]$, $[ПЕН-Me^{2+}-ПЕН]$ были рассчитаны методом функционала плотности (DFT) при использовании гибридного функционала B3LYP в полноэлектронном базисе DZP (Double Zeta Polarization).

Установлено, что во всех комплексах аланин, валин и фосфатидилэтаноламин связывается с ионом металла бидентантно (рис.). В комплексах $[Val^-Me^{2+}-Val^-]$, $[Ala^-Me^{2+}-Ala^-]$ для катионов цинка(II), кадмия(II) и кобальта(II) реализуется тетраэдрическое окружение центрального иона атомами O и N. Во всех остальных комплексах атомы кислорода и азота, связанные ионной и координационной связями с металлом располагаются в одной плоскости.

Устойчивость комплексов определялась как разность между энергией оптимизированного комплекса и энергией системы, в которой длина связей центрального атома металла с атомами O и N составляла более 7 Å. Как выяснилось, для всех комплексов наблюдается закономерность возрастания устойчивости (на основании соответствующих значений энергий диссоциации) в ряду: $Zn \approx Co < Pb < Cd$.

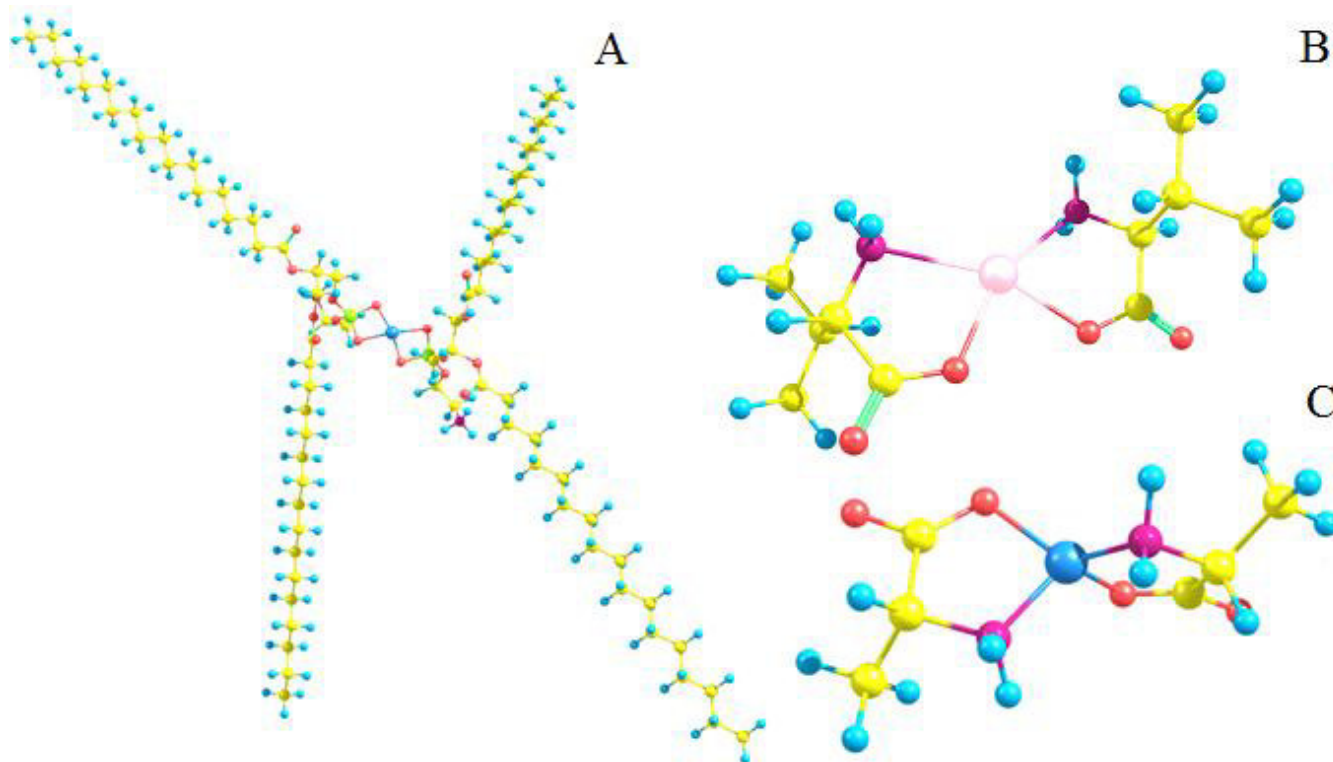


Рис. Равновесная структура комплексов: А – [PEN-Zn²⁺-PEN]; В – [Val⁻-Pb²⁺-Val⁻],
С – [Ala⁻-Zn²⁺-Ala⁻]. Метод расчета – DFT/B3LYP/DZP.

Колебательные частоты (ИК-спектры) комплексов [Val⁻-Me²⁺-Val⁻], [Ala⁻-Me²⁺-Ala⁻], [PEN-Me²⁺-PEN] получены на основе собственных векторов, в рамках метода DFT/B3LYP/DZP с учетом скайл-фактора 0,9748 для частот, больше 1800 см⁻¹.

Фундаментальные частоты $\nu(\text{CH}_3)$, $\nu(\text{C-C})$, $\nu(\text{C-O})$, $\delta(\text{H-N-H})$, $\delta(\text{CH}_3)$ во всех комплексах практически не изменяются $\Delta\nu \approx 10\text{-}20\text{ см}^{-1}$. Наиболее значительные различия в ИК-спектрах металлокомплексов связаны с изменениями частот $\nu(\text{Me-O})$, $\nu(\text{Me-N})$ в области 400-800 см⁻¹. В ИК-спектрах с металлами Pb, Cd и Co данные частоты имеют низкую интенсивность по сравнению с аналогичными в комплексах с Zn.

Работа выполнена при финансовой поддержке «Областного гранта в сфере научной и научно-технической деятельности по Оренбургской области» (постановление от 15.06.2016 г., №14).

Литература

1. Foulkes E.C. // Proc. Soc. Exp. Biol. Med., 2000, Vol. 223, № 3, P. 234–240.
2. Klomp A.E.M. [et al.] // Biochem. J., 2003, № 370, P. 881–889.
3. Navratil T., Sestakova I., Marecek V. // Internat. J. En. Envir., 2011, Vol. 5, № 3, P. 337–347.
4. Gutknecht J. // J. Membrane Biol., 1981, № 61, P. 61–66.
5. Пешков С.А., Щепин А.С., Хурсан С.Л., Кобзев Г.И. // Вестник БашГУ, 2016, № 2, Т. 21, С. 291–297.
6. Кобзев Г.И., Щепин А.С., Пешков С.А. // Вестник ОГУ, 2015, № 9(184), С. 64–71.

УДК 547:546.98:541.128.

КОМПЛЕКСНОЕ КИНЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ПРЕВРАЩЕНИЯ КАТАЛИЗАТОРА В РЕАКЦИИ ХЕКА С АНГИДРИДАМИ АРОМАТИЧЕСКИХ КИСЛОТ

Е.В. Ярош, Д.А. Шарипова, Н.А. Лагода, Е.В. Ларина, А.А. Курохтина, А.Ф. Шмидт

Иркутский государственный университет

Российская Федерация, 664003, г. Иркутск, ул. К. Маркса, 1.

e-mail: elodia.fassade@mail.ru

Проведение комплексного кинетического исследования позволило установить особенности превращения катализатора в реакции Хека с ангидридом бензойной кислоты. Сокращение периода индукции, обнаруженное при введении небольших количеств заранее сформированного катализатора, указывает на автокаталитический характер процесса его формирования. Учитывая данные, указывающие на гомогенный характер механизма катализа реакции, таким процессом вероятнее всего является автокаталитическое восстановление предшественника катализатора до каталитически активного Pd(0) в растворе. Совместное применение УФ-спектроскопии и хромато-масс-спектрометрии позволило установить, что в реакции Хека с ангидридом бензойной кислоты большая часть палладия (до 90%) находится в форме неактивного в реакции $[PdBr_4]^{2-}$.

Carrying out a complex kinetic study made it possible to establish certain features of the transformations of the catalyst in the Heck reaction with benzoic anhydride. The reduction of induction period under introducing of small amount of pre-formed active catalyst unambiguously points to autocatalytic mechanism of the active catalyst formation. Taking into account the data concerning homogeneous reaction mechanism, such formation is the most probably the autocatalytic reduction of Pd(II) from precursor to catalytically active Pd(0) in solution. The combined application of UV-spectroscopy and GC-MS has allowed to establish that under the Heck reaction with benzoic anhydride the majority of loaded Pd (up to 90%) are in $[PdBr_4]^{2-}$ form possessing no catalytic activity.

Реакция арилирования алкенов ангидридами ароматических кислот с использованием катализаторов на основе палладия, впервые предложенная в [1], является перспективной с точки зрения тонкого органического синтеза. По сравнению с классическим вариантом реакции Хека, при использовании ангидридов ароматических кислот в качестве арилирующих агентов отсутствует необходимость применения основания (его количество в традиционном варианте реакции, как правило, превышает 1 экв в расчете на субстрат). Кроме того, образующаяся в ходе реакции арилбензойная кислота может быть повторно превращена в соответствующий ангидрид. Однако, несмотря на очевидные преимущества такого метода арилирования алкенов, на сегодняшний день в литературе практически отсутствуют систематические исследования механизма функционирования применяемых в нем каталитических систем, в частности исследования природы активного катализатора. Сложность проведения таких исследований обусловлена в первую очередь протеканием взаимных превращений различных форм палладия внутри и за пределами каталитического цикла, приводящих к нестационарности их концентрации. Дело в том, что нестационарность концентраций различных форм палладия приводит к искажению результатов традиционных методов исследования каталитических процессов и, как следствие, к невозможности их корректного применения. Это указывает на необходимость проведения комплексных кинетических исследований процессов, протекающих не только внутри основного каталитического цикла, но и за его пределами.

В условиях «безлигандной» реакции Хека между ангидридом бензойной кислоты и стиролом были проведены исследования процессов формирования и дезактивации активного катализатора (рис.1).

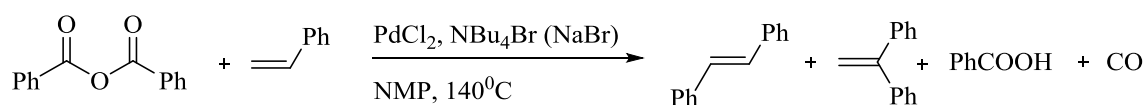


Рис.1 Реакция Хека с ангидридом бензойной кислоты

При введении в реакционную систему небольших количеств заранее сформированного в другом реакторе активного катализатора было обнаружено значительное сокращение периода автоускорения, что свидетельствует об автокаталитическом характере формирования активного

катализатора в исследуемой реакции. Наиболее вероятным автокаталитическим процессом при этом является восстановление предшественника катализатора с образованием молекулярных комплексов Pd(0) в растворе [2]. Однако при более глубоких степенях превращения положительный эффект от введения аликвот раствора с заранее сформированным катализатором был менее заметен. Кроме того, введение аликвоты, соответствующей 15% загружаемого в реактор катализатора, несмотря на уменьшение периода индукции, приводило к уменьшению выходов продуктов по сравнению с его выходами в аналогичной реакции без введения дополнительного катализатора. Эти результаты можно рассматривать не только как доказательство автокаталитического формирования катализатора, но и как косвенное свидетельство автокаталитического механизма дезактивации катализатора путем агрегации растворенных молекулярных комплексов Pd(0) с образованием наноразмерных и затем более крупных частиц металлического палладия, для которой также характерна автокаталитическая кинетика [3].

УФ-спектроскопическое операндо исследование реакции арилирования стирола ангидридом бензойной кислоты в присутствии источников бромид ионов (NaBr, NBu₄Br) однозначно показало образование ацидокомплексов [PdBr₄]²⁻. Было установлено, что в реакционной смеси значительная доля палладия (до 90%) переходит в форму [PdBr₄]²⁻. При этом изменение природы добавляемых в систему соединений-источников бромид-ионов слабо влияет как на начальную скорость каталитической реакции, так и на начальную скорость процесса накопления [PdBr₄]²⁻. Характер кинетических кривых этих процессов указывает на то, что комплекс [PdBr₄]²⁻ не участвует в основном каталитическом цикле реакции, поскольку в условиях присутствия в растворе значительного количества указанного комплекса каталитическая активность в системе заметно снижается. Это согласуется с общепринятыми представлениями о превращениях катализатора в реакции Хека, согласно которым катализ протекает на комплексах восстановленного палладия [4]. Таким образом, в реакции арилирования стирола ангидридом бензойной кислоты, как и в реакции Хека с арилгалогенидами, образование комплекса [PdBr₄]²⁻ является маршрутом дезактивации катализатора.

Работа выполнена при поддержке гранта на проведение НИР аспирантами и молодыми сотрудниками ФГБОУ ВО «ИГУ» № 110-16-605

Литература

1. Heck Reactions without Salt Formation: Aromatic Carboxylic Anhydrides as Arylating Agents / M.S. Stephan [et al.] // *Angew. Chem.* - 1998. - V. 37, № 5. - P. 662-664.
2. Исследование дифференциальной селективности реакций кросс-сочетания с целью установления природы истинного катализатора / А. А. Курохтина, Е. В. Ларина, А. Ф. Шмидт // *Кинетика и катализ.* – 2015. – Т. 56, № 2. – С. 191–197.
3. Widegren J. A. A review of the problem of distinguishing true homogeneous catalysis from soluble or other metal-particle heterogeneous catalysis under reducing conditions / J.A. Widegren, R.G. Finke // *J. Mol. Catal. A: Chem.* – 2003. – V. 198, № 1-2. – P. 317-341.
4. *The Mizoroki-Heck Reaction* // Ed. by M. Oestreich. - Munster, A John Wiley and Sons, Hoboken, 2009. - 608 p.

УДК 543.4:542.61:546.72

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МИКРОКОЛИЧЕСТВ ЖЕЛЕЗА В ФРУКТАХ С 3-((2-ГИДРОКСИФЕНИЛ)ДИАЗЕНИЛ)ПЕНТАДИОНОМ-2,4 И ГИДРОФОБНЫМИ АМИНАМИ

А.Ю. Абиева, Х.Д. Нагиев, Р.А. Алиева, Г.Г. Гюллярли, М.Ф. Мамедова

Бакинский Государственный Университет
Az 1148, Азербайджан, Баку, ул. З.Халилова, 23.
e-mail: xalil-71@rambler.ru

Исследовано комплексообразование железа(III) с новым реагентом на основе ацетилацетона 3-((2-гидроксифенил)дiazенил)пентадиона-2,4 в присутствии и в отсутствие гидрофобных аминов – 1,10-фенантролина и α,α' -дипиридила. Установлено, что железо (III) с реагентом образует окрашенные разнолигандные комплексы в присутствии гидрофобных аминов, при этом наблюдается bathochromic shift и hyperchromic эффект по сравнению со спектром бинарного комплекса. Разнолигандные комплексы железа (III) имеют высокие химико-аналитические характеристики. Разработана высокоселективная методика спектрофотометрического определения железа в виде разнолигандного комплекса с реагентом и 1,10-фенантролином в фруктах: в клубнике, абрикосе и в белой черешне.

Complexation of Fe(III) with the new reagent based on acetylacetone - 3-((2-hydroxyphenyl)diazanyl)pentadion-2,4 in the presence and absence of hydrophobic amines – 1,10-phenanthroline and α,α' -dipyridyl has been investigated. It was found that, Fe(III) forms with reagent colored mixliganded complexes in the presence of hydrophobic amines, and in this case bathochromic shift and hyperchromic effect compared to the spectra of binary complex are observed. Mixliganded complexes of Fe(III) demonstrate high chemical and analytical characteristics. High selective method of spectrophotometric determination of iron in the form of mixliganded complex with the reagent 1,10-phenanthroline in fruits (strawberries, apricot and white cherry) is established.

Образование прочных комплексов кислородсодержащих органических реагентов широко применяется для определения железа(III) [1]. Разнолигандные комплексы Fe(III) с этими реагентами отличаются высокими химико-аналитическими характеристиками [2, 3]. В работе спектрофотометрическим методом исследовано комплексообразование железа(III) с новым реагентом, синтезированным на основе ацетилацетона – 3-((2-гидроксифенил)дiazенил)пентадиона-2,4 (R) в присутствии и в отсутствие гидрофобных аминов – 1,10-фенантролина (Фен) и α,α' -дипиридила (Дип) и разработана высокоселективная методика определения его микроколичеств в фруктах. Установлено, что железо(III) с реагентом образует окрашенный комплекс в кислой среде при pH 1,0-7,0, с максимальным светопоглощением при 434 нм, а сам реагент в этой среде поглощает при 382 нм. Максимальный выход комплекса наблюдается при pH 4,5-5,0. В присутствии гидрофобных аминов образуются разнолигандные комплексы Fe(III)-R-Фен и Fe(III)-R-Дип, при этом наблюдается bathochromic shift и hyperchromic эффект по сравнению со спектром бинарного комплекса Fe(III)-R. Светопоглощение комплексов Fe(III)-R-Фен и Fe(III)-R-Дип максимально при 506 и 480 нм соответственно. Выход обоих разнолигандных комплексов также максимален при pH 4,5-5,0.

Для выбора оптимальных условий изучено влияние концентрации реагирующих веществ, температуры и времени на образование бинарного и разнолигандных комплексов железа(III). Выход комплекса Fe(III)-R максимален при концентрации $2,4 \cdot 10^{-4}$ М реагента, и оптическая плотность его раствора постоянна при 3,0-8,0 кратном молярном избытке реагента. Выход комплексов Fe(III)-R-Фен и Fe(III)-R-Дип максимален при концентрации $2,0 \cdot 10^{-4}$ М реагента и $1,2 \cdot 10^{-4}$ М гидрофобных аминов. Оптическая плотность растворов разнолигандных комплексов остается постоянной при 2,5-10-кратном молярном избытке реагента и 1,5-8,0-кратном избытке гидрофобного амина. Все комплексы железа(III) образуются сразу после смешивания растворов компонентов и различаются устойчивостью. Так, если бинарный комплекс устойчив в течение 2 часов и при нагревании до 50 °С, то разнолигандные комплексы устойчивы в течение более суток и при нагревании до 80 °С.

Соотношение компонентов в составе образующихся комплексов установлено методами изомолярных серий, относительного выхода Старика–Барбанеля и сдвига равновесия. Все методы показали, что соотношение компонентов в бинарном комплексе – 1:2, а в разнолигандных комплексах – 1:2:1. По методу пересечения кривых определены стехиометрия и константа устойчивости бинарного комплекса Fe(III)-R. Результаты, полученные указанными методами,

подтверждены при определении стехиометрии и найдено, что $\lg \beta = 5,76 \pm 0,10$. Учитывая молярное соотношение компонентов в разнолигандных комплексах, определены их константы устойчивости и установлено, что в присутствии гидрофобных аминов значительно повышается устойчивость комплексов: $\lg \beta(\text{Fe-R-Фен}) = 12,38 \pm 0,24$; $\lg \beta(\text{Fe-R-Дип}) = 11,15 \pm 0,20$. Градуировочный график линеен в диапазоне концентрации железа(III) 0,45-4,48 мкг/мл для комплекса Fe(III)-R, 0,22-4,48 мкг/мл - Fe(III)-R-Фен и 0,22-3,58 мкг/мл - Fe(III)-R-Дип соответственно. Молярные коэффициенты поглощения, а также другие химико-аналитические характеристики комплексов приведены в табл.1. Как видно, при введении гидрофобных аминов значительно повышается молярный коэффициент поглощения.

Таблица 1

Химико-аналитические характеристики комплексов железа(III) с 3-((2-гидроксифенил)диазенил)пентадионом-2,4 и гидрофобными аминами

Комплекс	pH _{опт}	$\lambda_{\text{макс}}$, нм	$\Delta\lambda$, нм	$\varepsilon \cdot 10^{-3}$ (при $\lambda_{\text{макс}}$)	$\lg \beta$	Соотношение компонентов	Интервал линейности градуировочного графика, мкг/мл
Fe(III)-R	4,5-5,0	434	52	3,10±0,06	5,76±0,10	1:2	0,45-4,48
Fe(III)-R-Фен	4,5-5,0	506	124	11,60±0,13	12,38±0,24	1:2:1	0,22-4,48
Fe(III)-R-Дип	4,5-5,0	480	98	10,00±0,11	11,15±0,20	1:2:1	0,22-3,58

Изучение влияния посторонних ионов на определение железа(III) показало, что в присутствии гидрофобных аминов значительно увеличивается избирательность реакции. Установлено, что методика определения железа(III) с реагентом в присутствии 1,10-фенантролина обладает самой высокой избирательностью. Так, определению железа(III) в виде разнолигандного комплекса Fe(III)-R-Фен не мешают более чем 5000-кратные избытки щелочных, щелочноземельных и редкоземельных элементов; 2000-кратные - Cd(II), Zn(II), Mn(II), Mg(II), Co(II), Ni(II), Pb(II), Cr(III), U(VI); 1000-кратные - Cu(II), Sn(II), Al(III), Ga(III), In(III), Bi(III), Sb(III), Th(IV), Zr(IV), Hf(IV), F⁻, HPO_4^{2-} ; 500-кратные - Ti(IV), V(V), Nb(IV), Ta(IV); 100-кратные - Mo(VI) и W(VI).

Разработанная методика применена для определения микроколичеств железа в фруктах: в клубнике, абрикосе и в белой черешне. Для анализа образцы фруктов массой 200 г после высушивания помещали в графитовую чашку, сжигали в муфельной печи при 600-700 °С до полного разложения органических веществ. Полученную золу растворяли в смеси 15 мл HCl и 5 мл HNO₃, в чашке из стеклоглерода, и обрабатывали три раза 5 мл HCl при 70-80 °С до полной отгонки оксидов азота. Далее смесь растворяли в дистиллированной воде, фильтровали в колбу емкостью 100 мл и разбавляли до метки. Аликвотную часть (5,0-10,0 мл) этого раствора переносили в мерную колбу емкостью 25 мл, прибавляли 2,5 мл $2,0 \cdot 10^{-3}$ М раствора реагента, 1,5 мл $2,0 \cdot 10^{-3}$ М раствора 1,10-фенантролина и доводили объем до метки ацетатно-аммиачным буферным раствором pH 4,5. Оптическую плотность раствора измеряли на спектрофотометре Lambda-40 при $\lambda=506$ нм на фоне воды в кювете, с толщиной поглощающего свет слоя $\ell=1$ см. Содержание железа находили по предварительно построенному градуировочному графику. Полученные результаты представлены в табл. 2 и сопоставлены с данными анализа атомно-абсорбционного метода (ААС).

Таблица 2

Результаты определения железа в фруктах (n=5; P=0,95)

Анализируемый объект	Найдено Fe, %		S_r	
	R-Фен	ААС	R-Фен	ААС
Клубника	$(0,976 \pm 0,040) \cdot 10^{-3}$	$(0,970 \pm 0,046) \cdot 10^{-3}$	0,036	0,041
Абрикос	$(0,592 \pm 0,027) \cdot 10^{-3}$	$(0,586 \pm 0,032) \cdot 10^{-3}$	0,040	0,048
Белая черешня	$(3,477 \pm 0,092) \cdot 10^{-3}$	$(3,503 \pm 0,109) \cdot 10^{-3}$	0,023	0,027

Литература

1. Умланд Ф., Янсен А., Тириг Д., Вюнш Г. Комплексные соединения в аналитической химии. М.: Мир. 1975. 531с.
2. Саввин С.Б., Гурьева Р.Ф. Успехи синтеза новых органических реагентов для определения благородных и тяжелых металлов. // Журн. аналит. химии. 2003. Т.58. №9. с.921-927
3. Нагиев Х.Д., Эспанди Ф.Э., Алиева Р.А., Гюллярли У.А., Чырагов Ф.М. Определение микроколичеств железа в фруктах // Аналитика и контроль. 2013. Т. 17. №1. с.107-111.

УДК 543.4:546.56:546.72

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ МЕДИ (II) И ЖЕЛЕЗА (III) С 1-ФЕНИЛ-2-[2-ГИДРОКСИ-3-СУЛЬФО-5- НИТРОФЕНИЛАЗО] БУТАДИОН-1,3 И 1-ФЕНИЛ-2-[2-ГИДРОКСИ-ФЕНИЛАЗО] БУТАДИОН-1,3 В ПРИСУТСТВИИ ТРЕТЬЕГО КОМПОНЕНТА

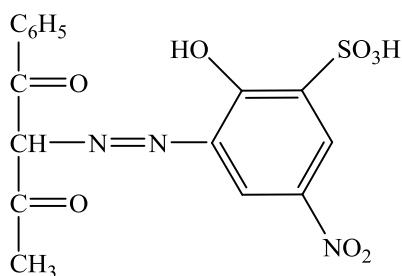
Р.А. Алиева, Ф.М. Чырагов, А.В. Айвазова, Г.Г. Гюллерли

*Бакинский Государственный Университет
Азербайджан, Аз 1148, Баку, ул. З.Халилова, 23.
e-mail: ayvazova_89@mail.ru*

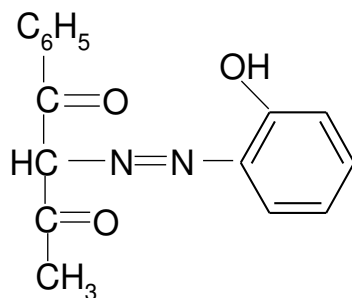
*Синтезирован реагент на основе бензоилацетона и изучены аналитические возможности этого реагента в фотометрическом определении ионов меди(II) и железа(III). Изучено комплексообразование меди(II) и железа(III) с 1-фенил-2-[2-гидрокси-3-сульфо-5-нитрофенилазо]бутадиион-1,3 (**ФГСНФАБ**) и 1-фенил-2-[2-гидрокси-фенилазо]бутадиион-1,3 (**ФГФАБ**) в присутствии третьего компонента. Установлены оптимальные условия комплексообразования. Вычислены основные спектрофотометрические характеристики комплексов. Изучено влияние некоторых ионов и маскирующих веществ на образование бинарного и разнолигандного комплексов железа(III) и меди(II).*

*Reagent based on benzoylacetone was synthesized and its analytical opportunities over copper(II) and iron(III) ions have been studied. By spectrophotometric method the complex formation of copper(II) and iron(III) with 1-phenyl-2-[2-hydroxy-3-sulfo-5-nitro phenylazo]butadion-1,3 (**PhHSNPhAB**) and 1-phenyl-2-[2-hydroxy-phenylazo]butadion-1,3 (**PhHPhAB**) in the presence of the third component has been studied. The optimal conditions of complex formation were established. The main spectrophotometric characteristics of the complexes were calculated. An influence of interfering ions and masking agents on the complex formation of binary and mixed ligand complexes has been studied.*

На основе бензоилацетона был синтезирован 1-фенил-2-[2-гидрокси-3-сульфо-5-нитрофенилазо]бутадиион-1,3 (**R₁**) и 1-фенил-2-[2-гидрокси-фенилазо]бутадиион-1,3 (**R₂**) и изучено его комплексообразование с медью(II) и железом(III) [1]. ФГСНФАБ и ФГФАБ получены азосочетанием диазотированного 2-амино-4-нитро-6-сульфофенола-1 и *орто*-аминофенола с бензоилацетоном в слабощелочной среде, его состав и строение установлены методами ИК и ПМР – спектроскопии [2]. Структурные формулы реагентов:



1-фенил-2-[2-гидрокси-3-сульфо-5-нитрофенилазо] бутадиион-1,3 (ФГСНФАБ)



1-фенил-2-[2-гидрокси-фенилазо] бутадиион-1,3 (ФГФАБ)

Спектрофотометрическим методом изучено комплексообразование меди(II), железа(III) с **R₁** и **R₂** в присутствии третьего компонента (2,2'-дипиридила (**α,α'-дип**), α,α'-фенантролина (**Фен**), этилендиамина (**ЭТД**) цетилпиридин хлорида (**ЦПСл**), цетилпиридин бромид (**ЦПВr**) и

цетилтриметиламмоний бромид (ЦТМАВr), диантипирилметана (ДАМ), диантипирилфенилметана (ДАФМ) и диантипирилортооксифенилметана (ДАОФМ). Основные спектрофотометрические характеристики приведены в таблице.

Таблица.

Химико-аналитические характеристики комплексов меди(II) и железа(III) с 1-фенил-2-[2-гидрокси-3-сульфо-5-нитрофенилазо]бутадиион-1,3 и 1-фенил-2-[2-гидрокси-фенилазо]бутадиион-1,3 в присутствии третьего компонента.

Реагент	pH	$\lambda_{\text{опт}}$	соотношение компонентов	$\varepsilon \cdot 10^{-4}$	Интервал линейности градуировочного графика, мкг/мл
Cu-R ₁	3	444	1:2	1,4	0,25-3,07
Cu-R ₁ -ЭТД	2	461	1:2:2	2,2	0,12-2,56
Cu-R ₁ -Фен	3	468	1:2:2	1,85	0,18-2,56
Cu-R ₁ - α, α' -дип	3	471	1:2:2	1,72	0,18-2,56
Cu-R ₁ -SPCl	2	456	1:2	2,3	0,12-2,56
Cu-R ₁ -SPBr	2	454	1:2:2	2,2	0,12-2,56
Cu-R ₁ -STMAVr	2	461	1:2:1	2,5	0,12-2,56
Fe-R ₂	5	425	1:2	1,79	0,11-2,74
Fe-R ₂ -ДАМ	2	455	1:2:2	2,26	0,11-3,36
Fe-R ₂ -ДАФМ	3	434	1:2:1	2,67	0,11-6,72
Fe-R ₂ -ДАОФМ	3	448	1:2:2	2,86	0,11-5,6

Изучено влияние посторонних ионов и маскирующих веществ на фотометрическое определение меди(II) и железа (III) в виде бинарного и смешаннолигандного комплексов.

Литература

1. А.И. Бусев Синтез новых органических реагентов для неорганического анализа. М.: Изд-во МГУ, 1972 г. 245 с.
2. M.N. Kopylovich., K.T. Mahmudov., M. Naukka., K.V. Luzyanin., A.I.L. Pombeiro. (E)-2-(2-(2-hydroxyphenyl)hydrazono)-1-phenylbutane-1,3-dione: Tautomerism and coordination to copper(II) // Inorg.Chim Acta. 2011, 374, P.175-180.

ДВОЙНОЕ ДОПИРОВАНИЕ МОЛИБДАТА ВИСМУТА: СИНТЕЗ И АТТЕСТАЦИЯ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $\text{Bi}_{13-x}\text{A}_x\text{Mo}_5-y\text{B}_y\text{O}_{34\pm\delta}$ (A – Ba, Mn; B – V, Co, W, Fe)

К.В. Аришина, А.А. Никитина, А.В. Климова, З.А. Михайловская

Уральский федеральный университет имени Б. Н. Ельцина

Российская Федерация, 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19.

e-mail: arishina.ksenya@mail.ru

Замещение $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_5\text{O}_{34\pm\delta}$ в большинстве случаев возможно в позиции молибдена и изолированных атомов висмута. Таким образом, формулы твердых растворов двойного замещения колончатого молибдата висмута выглядят как $\text{Bi}_{13-x}\text{Me}'_x\text{Mo}_{5-y}\text{Me}''_y\text{O}_{34\pm\delta}$ (в данной работе Me': Ba, Mn и Me'': V, Co, W, Fe). Образцы синтезированы по стандартной керамической технологии в две стадии, фазовый состав контролировали методом РФА. Электропроводность сложных оксидов исследована методом импедансной спектроскопии. Показано существенное увеличение электропроводности по сравнению с матричным соединением.

Substitution in $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_5\text{O}_{34\pm\delta}$ is possible in the position of molybdenum and isolated bismuth atoms. The formulas of substitutional solid solutions look like $\text{Bi}_{13-x}\text{Me}'_x\text{Mo}_{5-y}\text{Me}''_y\text{O}_{34\pm\delta}$. The paper discusses the research of the availability and property measurement of oxygenic ionic conductors based on bismuth molybdates with a double substitution (Me': Ba, Mn and Me'': V, Co, W, Fe). The samples were synthesized by the standard ceramic technology in two stages, the phase composition was controlled by the method of x-ray analysis. The electrical conductivity of complex oxides studied using impedance spectroscopy. Significant increase in conductivity comparing to the matrix compound has been shown.

Работа посвящена исследованию возможности получения и установлению свойств кислородно-ионных проводников на основе молибдата висмута $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_5\text{O}_{34\pm\delta}$. Матричное соединение $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_5\text{O}_{34\pm\delta}$ содержит в своей структуре уникальные для твёрдых оксидов колончатые фрагменты $[\text{Bi}_{12}\text{O}_{14}]_n^{8n+}$, ориентированные вдоль оси у, и окруженные кислородно-молибденовыми полиэдрами и изолированными ионами висмута (Рис.1) [1,2]. $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_5\text{O}_{34\pm\delta}$ кристаллизуется в триклинной симметрии, переходя при 310 °С в устойчивую моноклинную модификацию и проявляет себя как перспективный одномерный кислородно-ионный проводник: перенос заряда в структуре осуществляется анизотропно, вдоль колонок.

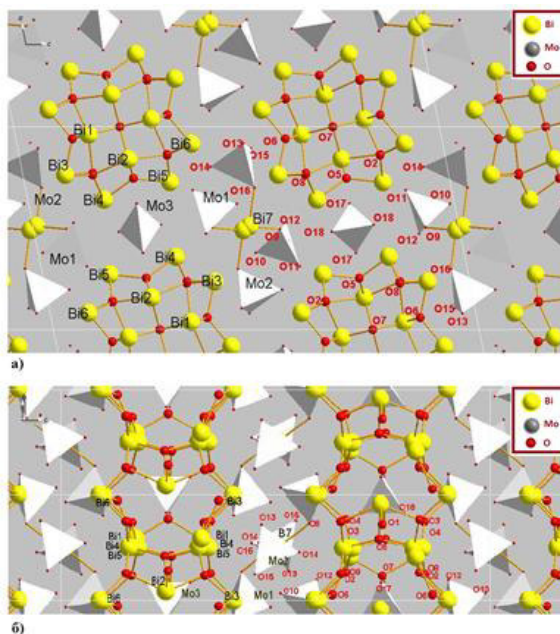
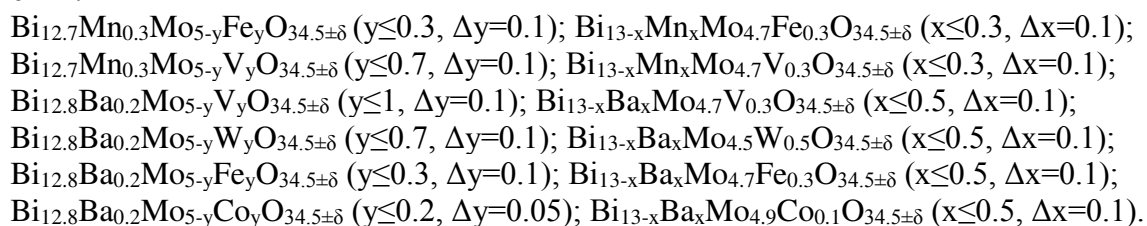


Рис. 1. Структура $\text{Bi}_{26}\text{Mo}_{10}\text{O}_{69}$ ($\text{Bi}_{13}\text{Mo}_5\text{O}_{34\pm\delta}$) по модели Buttrey: модель « $\text{Bi}_{26}\text{Mo}_{10}\text{O}_{68}$ »: проекция на плоскости xoz (а) и xoy (б). Белыми линиями выделены границы элементарной ячейки

Целью направленного допирования молибдата висмута является увеличение его общей электропроводности и предотвращение критического для материала фазового перехода из

триклинной полиморфной модификации в моноклинную. В настоящей работе исследованы соединения:



Образцы были синтезированы по стандартной керамической технологии в две стадии (550 °С - закалка, 880 °С), фазовый состав контролировали методом РФА. Определены области гомогенности твердых растворов и области существования структурных модификаций. С возрастанием концентрации допанта во всех случаях происходит увеличение симметрии элементарной ячейки до моноклинной. Рассчитаны объём и параметры элементарной ячейки. При помощи высокотемпературной рентгенографии исследована зависимость параметров элементарной ячейки от температуры и установлены температуры полиморфных переходов для $\text{Bi}_{12.8}\text{Mn}_{0.2}\text{Mo}_5\text{O}_{34.5-\delta}$.

С помощью ИК-спектроскопии проведена аттестация структуры полученных соединений.

Методом лазерной дифракции определено, что размер частиц полученных порошков лежит в интервале от 0.1 до 20 мкм. Высокая плотность спекаемых из порошков керамических образцов доказана с использованием метода сканирующей электронной микроскопии (рис.2).

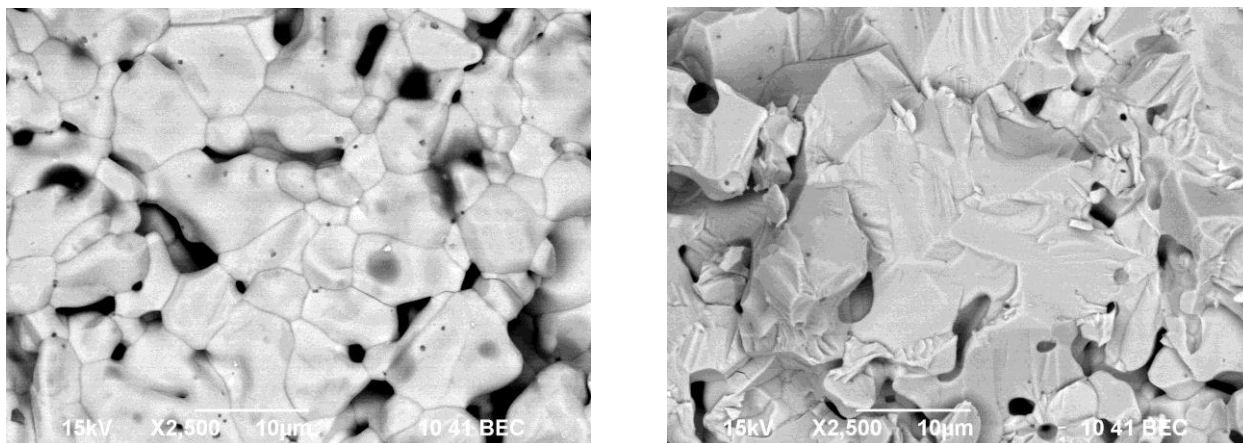


Рис.2 Изображение поверхности (слева) и скола брикета (справа) состава $\text{Bi}_{12.8}\text{Ba}_{0.2}\text{Mo}_{4.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_{34.5}$, полученные методом электронной микроскопии

Избранные образцы были аттестованы методом импедансной спектроскопии. Показано существенное увеличение электропроводности по сравнению с матричным соединением (рис.3). Наблюдается небольшое изменение угла наклона (энергии активации проводимости) при охлаждении, что говорит о наличии перехода из высокотемпературной моноклинной модификации в низкотемпературную моноклинную форму. Подобный эффект для колончатых структур описан в работе [3], где для корректного описания зависимости электропроводности замещенных молибдатов висмута от температуры в общем случае выделяются три участка: низкотемпературный (НТ), относящийся к триклинной модификации, средне- (СТ) и высокотемпературные (ВТ), относящиеся к низкотемпературной (НМ) и высокотемпературной (ВМ) моноклинной модификации. Автор [3] причиной изменения энергии активации проводимости считает незначительную перестройку (разупорядочение) структуры в рамках одной симметрии. Скорее всего, она затрагивает кислородную подрешетку образца в процессе его нагрева/охлаждения. Возможно, это обусловлено разупорядочением кислородных полиэдров и появлением в структуре твердого раствора сопряженных Мо-О тригональных бипирамид.

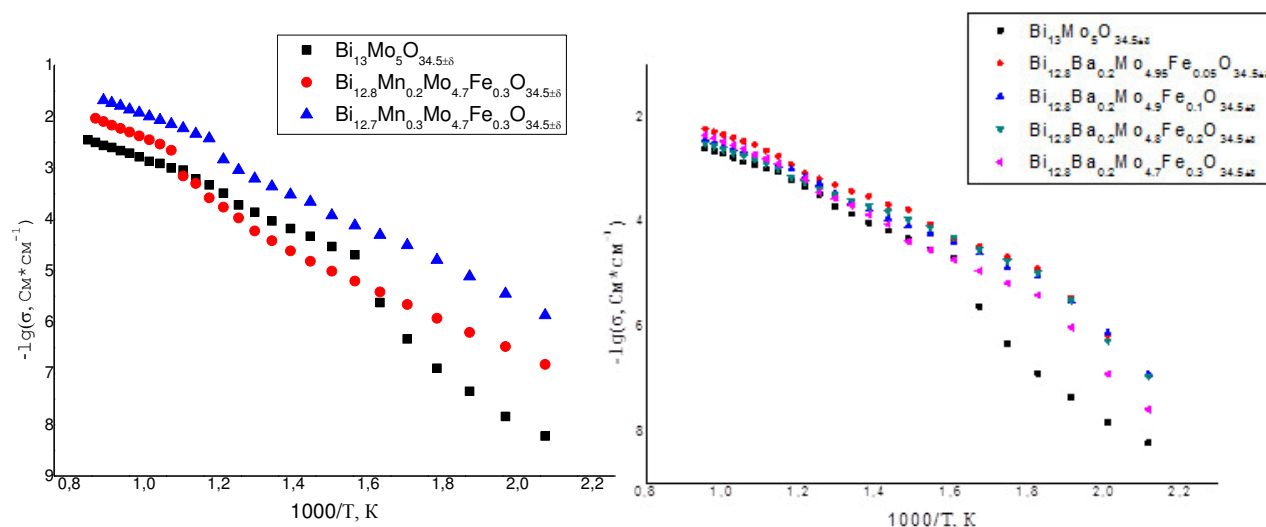


Рис.3. Температурные зависимости электропроводности для чистого и допированного молибдата висмута

Введение допантов приводит либо к понижению температуры фазового перехода из триклинной полиморфной модификации в моноклинную (рис.3 (справа)), либо к полному исчезновению критического для материала фазового перехода (рис.3 (слева)).

Исходя из достаточно высоких значений электропроводности замещенных молибдатов висмута, можно утверждать, что исследованные соединения проявляют себя как перспективные электролиты в средней области температур.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента МК-7979.2016.3

Литература

1. Buttrey, D. J The structure of $\text{Bi}_{26}\text{Mo}_{10}\text{O}_{69}$ / Buttrey D. J., T. Vogt, G. P. A Yapc [et al.] // Mater. Res. Bull. – 1997. – V. 32. № 7. – P. 947-962.
2. Galy, J. Lone pair stereoactivity versus anionic conductivity. Columnar structures in the $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3$ system / J. Galy, R. Enjalbert, P. Rozier, [et al.] // Solid State Sci. – 2003. – V.5. № 1. – P. 165-174.
3. Михайловская З. А. Низкосимметричные висмутсодержащие сложные оксиды сколончатой структурой: синтез, строение, свойства : дис... канд. хим. наук. – Екатеринбург, – 2014. – 152 с.

ПРЕПАРАТИВНОЕ ВЫДЕЛЕНИЕ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЦИНКА И КАДМИЯ С ДИАНТИПИРИЛМЕТАНОМ

Ю.Е. Бурцева, Е.Н. Аликина

ФГБОУ ВО «Пермский государственный национальный исследовательский университет»
Российская Федерация, 614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15.

e-mail: zenitulia@mail.ru

Препаративно выделены комплексные соединения цинка и кадмия с диантипирилметаном из хлоридных растворов. Изучена растворимость полученных комплексных соединений. Проведен химический анализ перекристаллизованных комплексов.

The complex compounds of zinc and cadmium with diantipyrylmethane were isolated from chloride solutions in preparative form. The solubility of the resulting complex compounds was studied. A chemical analysis of recrystallized complexes was carried out.

Химическая реакция подходящего реагента с определяемым компонентом по-прежнему является основой многочисленных методов разделения и определения веществ. Решающая роль в этом принадлежит органическим реагентам, которые лежат в основе избирательных аналитических методов, позволяют разделять и одновременно обогащать следовые количества компонентов и, наконец, применяются в качестве маскирующих реагентов в практике химического анализа. Поэтому теория и практика применения органических реагентов имеет огромное значение в аналитической химии.

В большинстве случаев взаимодействие неорганических ионов и органических реагентов связано с процессами комплексообразования, поэтому использование органических реагентов способствует также развитию химии комплексных соединений: изучаются составы комплексных соединений, механизм их образования, количественные характеристики процесса комплексообразования.

Известно, что диантипирилметан образует ацидокомплексы и комплексы внедрения со многими ионами металлов [1]. В данном исследовании была поставлена цель препаративно выделить комплексные соединения цинка и кадмия с диантипирилметаном (ДАМ) из хлоридных растворов и установить их состав.

Существует несколько способов препаративного выделения комплексных соединений ионов металлов. Нами был использован способ насыщения органической фазы, полученной в расслаивающейся системе с диантипирилметаном, ионами металла. В качестве расслаивающейся системы была выбрана система ДАМ – бензойная кислота (БК) – HCl – вода. Ранее [2] в этой расслаивающейся системе была изучена экстракция ионов цинка и кадмия, и было показано, что БК не входит в состав извлекающихся комплексных соединений. В состав расслаивающейся системы не входит органический растворитель, расслаивание происходит за счет того, что диантипирилметан и бензойная кислота взаимодействуют как протолиты с образованием соли, состоящей из крупного аниона и крупного катиона. Такая соль образует сольват сложного состава, который ограниченно растворим в воде, вследствие чего происходит его выделение в отдельную фазу [3].

При получении органической фазы в названной расслаивающейся системе она остается жидкой и подвижной, но является очень вязкой. При насыщении такой органической фазы ионами металла фаза переходит из жидкого состояния в твердое (кристаллизуется), то есть происходит разрушение сольвата с образованием комплексного соединения иона металла. БК, которая не входит в состав комплексного соединения, остается в водной фазе.

Для осуществления последующего анализа твердая фаза, содержащая ионы металла, была отделена путем фильтрования и очищена от возможных примесей диантипирилметана и бензойной кислоты путем выдерживания ее в воде и в разбавленном растворе хлороводородной кислоты, а также методом перекристаллизации из этилового спирта.

Выделенные комплексы были проанализированы на растворимость в различных неорганических и органических растворителях. Результаты показали, что соединения цинка и

кадмия с ДАМ лучше растворяются в жидкостях с диэлектрической проницаемостью более 20 единиц (ацетон, нитробензол, ДМФА, ацетонитрил, ДМСО). В случае с менее полярными растворителями растворение происходило, но незначительно. Это косвенно подтверждает, что образующиеся комплексные соединения имеют ионное строение, и вероятно, состоят из крупного органического катиона и крупного неорганического комплексного аниона. Выделенные комплексные соединения имеют кристаллическое строение, кристаллы окрашены в белый цвет.

Следующим этапом работы является определение состава комплексных соединений методом химического анализа на все компоненты, методом элементного анализа, методом ИК-спектроскопии. Кроме того, полученные соединения цинка и кадмия могут быть проанализированы методом РСА.

Литература

1. Диантипирилметан и его гомологи как аналитические реагенты: сб. научн. тр./ Перм. гос. ун-т; [под ред. Гусева С.И.]. Пермь: Изд-во Перм. ун-та, 1974. 280 с.
2. Дегтев М.И., Аликина Е.Н., Порошина Н.В. Экстракционные возможности новых расслаивающихся систем без органического растворителя // Вестник ПГУ, серия «Химия». 2011. № 1. С. 51 – 60.
3. Дегтев М.И., Аликина Е.Н. Изучение экстракции ионов кобальта (II) и цинка расплавами смесей диантипирилалканов и бензойной кислоты // Журн. неорганической химии. 2010. Т. 55. № 1. С.136 – 140.

НОВЫЙ МЕТОД СИНТЕЗА БОРСОДЕРЖАЩИХ ИМИНОВ

В.В. Воинова^{1,2}, А.П. Жданов¹, К.Ю. Жижин¹

¹Институт общей и неорганической химии РАН им. Н.С. Курнакова
Российская Федерация, 119071, Москва, Ленинский пр-т, 31.

²Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, ВХК РАН
Российская Федерация, 125047, Москва, Миусская пл., 9.

e-mail: veravoinova@rx24.ru

В работе изучен процесс нуклеофильного присоединения к нитрилевым производным клозо-декаборатного аниона, протекающий с участием магнийорганических соединений. Реакция протекает при комнатной температуре в среде безводных эфирных растворителей в течение 30-40 мин с образованием продуктов иминного типа. Имино-клозо-декаборат может быть выделен как в протонированной, так и в свободной форме в зависимости от способа выделения конечного продукта.

The interaction between nitrilium derivatives of the closo-decaborate cluster $[2-B_{10}H_9NCR]^-$ with a number of organomagnesium compounds has been considered. This reaction leads to the formation of substituted imine-closo-decaborates. The process was carried out in ether solvents at room temperature for 30-40 min. Imine-closo-decaborate can be isolated in protonated or free forms.

Процесс нуклеофильного присоединения к нитрилевым производным $[2-B_{10}H_9NCR]^-$ магнийорганических соединений протекает при комнатной температуре в среде безводных эфирных растворителей (ТГФ, 2Ме-ТГФ) в течение 30-40 мин. с образованием продуктов иминного типа (рис. 1).

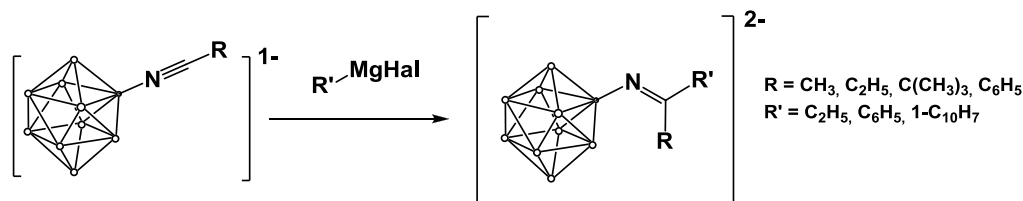


Рис. 1. Общая схема процесса

Имино-клозо-декаборат может быть выделен как в протонированной, так и в свободной форме в зависимости от способа выделения конечного продукта. Так, при обработке реакционной смеси после проведения реакции водным раствором соляной кислоты образуется клозо-декаборат с иминиевой экзо-полиэдрической группой, взаимодействие с дополнительным эквивалентом $(Bu_4N)Br$ в безводной среде приводит к имино-клозо-декаборату (рис. 2).

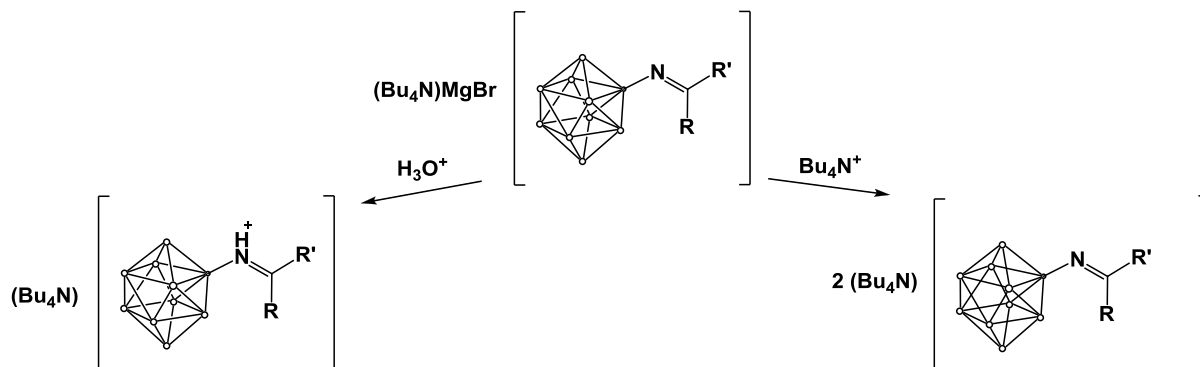


Рис. 2. Возможные пути получения целевых продуктов

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант №16-33-60182 мол_а_дк) и Совета по грантам Президента Российской Федерации (проект МК-4654.2016.3)

МЕХАНОХИМИЧЕСКОЕ УДАЛЕНИЕ НАКИПНЫХ ОТЛОЖЕНИЙ**Е.С. Волчкова, В.М. Никольский***Тверской государственный университет**Российская Федерация, 170100, Тверь, Желябова, 33.*

Изобретение относится к теплоэнергетике и может быть использовано для очистки от накипи внутренних поверхностей нагрева или теплообмена водогрейных и паровых котлов, нагревательных элементов и внутренних поверхностей чайников, систем охлаждения двигателей внутреннего сгорания.

The invention relates to a power system and can be used for descaling of internal surfaces of heating or heat exchange hot water and steam boilers, heating elements and internal surfaces of kettles, cooling systems of internal combustion engines.

Эффективное удаление накипно-коррозионных отложений с теплообменного оборудования и нагревательных элементов актуально и очень востребовано. Обычно, для отмывки указанных отложений используют либо механический, либо химический способы. Механический способ удаления накипи трудоемкий и малоэффективен на объектах с поднутрениями и скрытыми полостями. Химический способ зачастую бывает излишне агрессивен и может привести к разрушению не только отложений, но и поверхности отмываемого оборудования. К тому же химический путь удаления накипи требует на каждую промывку новой порции химикатов.

Нами разработан способ механохимического удаления накипных отложений с использованием водной взвеси абразивной крошки (0,1% по массе) и такого же количества комплексообразующего сорбента повышенной сорбционной емкости [1]. Эффективность нового способа механохимической отмывки накипных отложений обеспечивается путем ударно-механического перевода во взвесь накипных отложений (преимущественно нерастворимых карбонатов кальция) с последующим их переходом в кислые карбонаты.

В кислой среде кипящей взвеси, состоящей из отмывочной суспензии и малорастворимых накипных отложений из средних солей (например, растворимость CaCO_3 составляет 1,445 мг/100 г H_2O [2]) ионы водорода сорбента переводят средние соли в более растворимые кислые соли (например, растворимость $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ составляет 156 мг/100 г H_2O [3]).

Получаемые кислые соли на 2 порядка лучше растворяются в воде ($156 : 1,445 = 108$) и существенно больше диссоциируют на ионы. В свою очередь, ионы Ca^{2+} , получаемые при переходе средних солей в кислые и далее, в процессе диссоциации кислых солей, активно сорбируются комплексообразующим сорбентом. Таким образом, удаляются накипные отложения в процессе кипячения отмывочной суспензии в обрабатываемых емкостях.

Очистку бытового чайника объемом 3 л осуществляют следующим образом. В чайник помещают 1 л суспензии, включающей абразив из диоксида кремния и гранулы комплексообразующего сорбента. Суспензию кипятят в течение 0,5 часа, а затем отмывочную суспензию сливают и чайник промывают водой. Если разовая обработка не обеспечила нужный уровень очистки, операцию повторяют с новой порцией регенерированной суспензии, в которой сорбент находится в Н-форме.

Использованная отмывочная суспензия регенерируется вымачиванием сорбента в растворе минеральной кислоты.

Литература

1. Патент РФ №2585020, опубл. 25.05.2016 / Способ получения комплексообразующего сорбента / Авторы: Волчкова Е.С., Никольский В.М., Логинова Е.С., Толкачева Л.Н.
2. Карякин Ю.В. Чистые химические реактивы. ГХИ. 1947. С. 219.
3. Карякин Ю.В. Чистые химические реактивы. ГХИ. 1947. С. 220.

УДК 543.632.461:661.842.532

ЭКСПРЕССНЫЙ СПОСОБ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СЕРНОГО АНГИДРИДА В ПОРТЛАНДЦЕМЕНТЕ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЭЛЕМЕНТНОГО CHNS-АНАЛИЗАТОРА**Д.Л. Ворожцов, М.В. Подгузкова***Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского
Российская Федерация, 603950, Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23.**e-mail: dmvorozh@gmail.com*

Разработан экспрессный способ определения серного ангидрида в портландцементе с использованием элементного анализатора Vario El Cube (Elementar, Германия), предназначенного для CHNS-анализа органических и неорганических образцов. Показана возможность использования сульфаниламида в качестве стандарта при работе с пробами портландцемента. Проведена оценка метрологических характеристик предложенной методики. Ключевыми преимуществами представленного способа определения являются высокая скорость проведения анализа и простота его выполнения. Время, затрачиваемое на один анализ, не превышает 15 минут.

Rapid method was developed for determining the mass fraction of sulfur trioxide in Portland cement with a Vario El cube elemental analyzer (Elementar, Germany) intended for a CHNS analysis of organic and inorganic samples. The possibility of using sulfanilamide as a standard for samples of Portland cement was confirmed. The metrological characteristics of the suggested procedure were evaluated. The key advantages of the suggested analytical procedure are the high rate of analysis and simplicity. The time required for a single analysis does not exceed 15 min.

Портландцемент служит одним из основных строительных материалов и находит обширное применение в строительной индустрии. Одной из ключевых стадий его производства является помол клинкера с гипсом и рядом других добавок [1]. Содержание гипса в цементе влияет как на сроки схватывания, так и на нарастание прочности и равномерность изменения объема.

Контроль содержания серного ангидрида в портландцементе проводится по ГОСТ 5382-91 с использованием гравиметрического, фототурбидиметрического и катионитового методов [1, 2]. Все перечисленные методы анализа требуют проведения предварительной пробоподготовки образцов, связанной с необходимостью перевода в раствор слаборастворимого сульфата кальция. Продолжительность одного анализа может составлять несколько часов, при этом существует риск наличия систематической погрешности из-за неполного перевода пробы в растворимую форму и частичных потерь сульфат ионов на разных стадиях пробоподготовки.

Таким образом, значительный интерес представляет разработка экспрессной методики определения содержания серного ангидрида в пробах портландцемента для проведения эффективного контроля качества производимой продукции. Предпочтительным является такой способ анализа, который позволил бы обойтись без необходимости перевода пробы в растворимую форму. В полной мере этому условию соответствует CHNS-элементный анализ с использованием приборов последнего поколения.

Сложность CHNS-элементного определения общей серы в пробах, содержащих в своем составе CaSO_4 , заключается в том, что активное разложение этой соли начинается при температурах больших, чем температура окислительной трубки элементного анализатора (1150 °С). Для локального повышения температуры в области разложения пробы может использоваться экзотермическая реакция окисления порошка металла, смешанного с образцом, в токе дозируемого в окислительную трубку кислорода. В случае использования для этой цели олова температура в зоне сгорания пробы достигает 1800 °С [3], что является достаточным для разложения сульфата кальция.

Ранее нами было показано, что элементный анализатор Vario EL Cube (Elementar, Германия) может эффективно применяться для анализа таких сложных объектов, как карбид бора [4]. Среднеквадратичное отклонение результата единичного определения в CHNS режиме, заявленное производителем, составляет не более 0,1% от абсолютной величины. Это позволяет достичь требуемой сходимости результатов элементного определения для подавляющего большинства анализируемых соединений.

Элементный анализ выполняли на CHNS-элементном анализаторе Elementar Analysensysteme (Germany) модели Vario El Cube. Взвешивание проводили на аналитических весах Mettler Toledo XS 205 DU, Switzerland. Все реактивы для исследования имели квалификацию ЧДА, сульфаниламид, используемый в качестве стандартного образца для элементного анализа, стандартизован производителем прибора. Заполнение окислительной трубки анализатора проводили гранулированным оксидом вольфрама (VI), входящим в стандартную комплектацию прибора.

Для оценки полноты разложения сульфата кальция в окислительной трубке элементного анализатора проводили анализ образцов CaSO_4 с использованием фирменной методики Elementar, как указано в экспериментальной части. Сравнение полученных результатов с теоретически рассчитанным содержанием серного ангидрида показало отсутствие статистически значимых систематических погрешностей, что позволяет сделать вывод о возможности использования анализатора Vario EL Cube для определения содержания серного ангидрида в образцах портландцемента.

Аналогичным образом проводили анализ образцов портландцемента, в качестве которых был выбран цемент марок ПЦ 400-Д0 и ПЦ 400-Д20, широко используемых при проведении строительных работ. Было подобрано оптимальное время дозирования кислорода (в течение которого происходило разложение образцов в окислительной трубке) для образцов массой от 6 до 9 мг. Сопоставление найденного значения содержания серного ангидрида с данными арбитражной методики (гравиметрический анализ по ГОСТ 5382-91) показало отсутствие статистически значимой систематической погрешности [5]. Время проведения анализа одного образца не превышает 15 минут.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ с использованием оборудования ЦКП «Новые материалы и ресурсосберегающие технологии» (ННГУ им. Н.И. Лобачевского, проект RFMEFI59414X0005).

Литература

1. Цементы, бетоны, строительные растворы и сухие смеси: справочник, часть 2 / Под ред. П. Г. Комохова. – С.-Петербург, Профессионал, 2009. – 610 с.
2. Книпович Ю. Н., Морачевский Ю. В. Анализ минерального сырья. – Л.: ГХИ, 1959. – 1055 с.
3. Website manufacturer: <http://www.elementar.de/en.html>
4. Sokolova O. V., Vorozhtsov D. L. // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2014. – V. 87, iss. 11. – P. 1640–1643.
5. Подгузкова М.В., Ворожцов Д.Л. // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2015. – Т. 81, № 11. – С. 23–26.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА РАСТИТЕЛЬНЫХ ПОЛИСАХАРИДОВ

А.С. Гашевская, Е.В. Дорожко

Национальный исследовательский Томский политехнический университет

Российская Федерация, 634034, Томск, пр. Ленина, 43а.

e-mail: Asg30@tpu.ru

Проведено исследование микробиологической чистоты растительных полисахаридов и наличия примесей (белок, нуклеиновые кислоты). Предложен новый метод определения глюкуроновой кислоты, а также предложены дополнительные условия для более точного определения примесей белка, нуклеиновых кислот и нейтральных сахаров.

A study was made of the microbiological purity of plant polysaccharides and the presence of impurities (protein, nucleic acids). A new method for the determination of glucuronic acid has been proposed, and additional conditions have been proposed for more accurate determination of protein, nucleic acid and neutral sugars impurities.

Растительные полисахариды – важнейший класс природных соединений, находящихся практическое использование в различных областях науки и техники. Полисахариды в последние годы привлекают внимание исследователей в связи с тем, что являются веществами с широким спектром биологической активности.

Особое место среди растительных полисахаридов занимают пектиновые полисахариды. Они представляют собой уникальный комплекс биологически активных полисахаридов с детоксицирующими, радиопротекторными и другими лечебно-профилактическими свойствами.

Разнообразные по структуре и физико-химическим характеристикам растительные полисахариды обладают обширным набором фармакологических свойств. Они снижают такой важный фактор риска сердечнососудистых заболеваний, как уровень холестерина в сыворотке крови. Показано, что ряд производных биополимеров полисахаридного типа проявляют антикоагулянтную активность. Кроме того, некоторые растительные полисахариды можно рассматривать как пребиотики, т.е. пищевые ингредиенты, которые стимулируют рост полезной микрофлоры кишечника и ограничивают размножение патогенных бактерий.

Также растительные полисахариды являются перспективными веществами для получения, посредством химической модификации, новых соединений, используемых в нефтедобыче, буровых работах, пищевой, и косметической промышленности.

Кислые полисахариды обладают широким спектром фармакологических свойств, что делает их ценными и перспективными веществами для разработки лекарственных средств, при лечении ряда заболеваний.

В зависимости от сферы применения растительных полисахаридов необходимо учитывать следующие характеристики: отсутствие примесей, таких как белок и нуклеиновые кислоты, а также контролировать микробиологическую чистоту.

Для определения примесей белка в образцах растительных полисахаридов чаще всего используют биуретовый метод, который основан на образовании биуретового комплекса (имеет фиолетовый цвет) пептидных связей белков с двухвалентными ионами меди; данный метод обладает недостаточной чувствительностью, нестабильностью комплекса.

Существующие методы анализа обладают не всегда хорошей воспроизводимостью результатов, являются трудоемкими и дорогостоящими, и часто малопригодны для использования в надлежащей лабораторной практике. На сегодняшний день отсутствуют комплексные подходы к исследованию растительных полисахаридов инструментальными методами анализа для их использования в медицинской, пищевой и технической сферах. В этой связи востребованными являются комплексные экспериментальные исследования, обладающие удовлетворительными валидационными параметрами.

Цель работы – исследование химического состава растительных полисахаридов инструментальными методами анализа, а именно проведение идентификации, определение примесей и микробиологической чистоты.

Материалы и методы исследования.

Объектами исследования служили полисахариды, выделенные из растительного сырья: аира болотного, стеблей и листьев люцерны посевной, листьев липы, девясила, клевера лугового. Выделение полисахаридов проводили в Центре внедрения технологий СибГМУ.

Измерения оптической плотности проводили на спектрофотометре Cary 60 (Agilent Technologies, Германия) в кварцевых кюветках 10 мм.

Регистрацию ИК-спектров проводили на ИК-спектрометре Agilent 660 FTIR (Agilent Technologies, Германия).

Определение примесей белка

Исследование на содержание белка в образцах растительных полисахаридов проводилось двумя методами – биуретовым и Бредфорда. Для исследования образцов на наличие примесей белка биуретовым методом готовили растворы растительных полисахаридов с концентрацией 3.6 мг/см³, 14 мг/см³, 31 мг/см³, 36 мг/см³, 42 мг/см³, 57 мг/см³, 62 мг/см³, 74 мг/см³ и 81 мг/см³. В первом случае к полученным растворам добавляли по 3 см³ биуретового реактива и через 30 мин. проводили измерение оптической плотности при длине волны 540 нм. Во втором - к полученным растворам добавляли по 2 см³ воды, по 3 см³ реактива Бредфорда и проводили измерение оптической плотности приготовленных растворов полисахаридов при длине волны 595 нм. Содержание белка в образцах определяли методом градуировочного графика. В качестве стандартного раствора использовали бычий сывороточный альбумин ("Sigma-Aldrich", США).

Определение примесей нуклеиновых кислот

Определение основано на отсутствии поглощения в области спектра при 260-280 нм. Для исследования образцов на наличие примесей нуклеиновых кислот готовили растворы с концентрациями 31 мг/см³, 42 мг/см³, 74 мг/см³. Затем к полученным растворам добавляли по 3 см³ воды и проводили измерение в диапазоне длин волн 260-280 нм.

Определение структуры растительных полисахаридов

Для характеристики структуры полисахаридов методом ИК-спектроскопии использовали методику приготовления образцов прессованием таблеток с бромистым калием. Регистрацию ИК-спектров проводили в интервале частот 4000–400 см⁻¹. Предварительно снимали фоновый ИК-спектр с таблеткой из KBr, затем регистрировали ИК-спектр анализируемого образца.

Определение микробиологических показателей

Важнейшими характеристиками растительных полисахаридов является их безопасность и микробиологическая чистота. Согласно СанПиН 2.3.2.1078-01 "Гигиенические требования безопасности и пищевой ценности пищевых продуктов", полисахариды должны иметь не более 500 КОЕ/г, а грибов и плесени не более 100 КОЕ/г. Определение микроорганизмов и грибов проводили по модифицированному глубинному методу. Для определения микроорганизмов и грибов в образцах использовали среду №1 и агар Сабуру. Приготовление питательных сред проводили согласно ГФ XII. Для определения микробиологических показателей готовили растворы полисахаридов с концентрацией 10 мг/см³. Посевы просматривали ежедневно. Подсчет колоний производили через 48-72 ч (предварительный результат) и через 5 сут (окончательный результат).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Определение примесей белка

Первичным и обязательным этапом контроля образцов растительных полисахаридов является проверка их на наличие низкомолекулярных примесей, таких как белок и нуклеиновые кислоты, которые влияют на стабильность растительных полисахаридов.

При наличии примесей необходимо проводить очистку образцов с помощью ультрафильтрации, ультрацентрифугирования, осаждения и высаливания.

Для определения белка в образцах использовали биуретовый метод и метод Бредфорда. На рис. 1 представлена зависимость оптической плотности реактива Бредфорда при $\lambda = 595$ нм и биуретового реактива при $\lambda = 540$ нм.

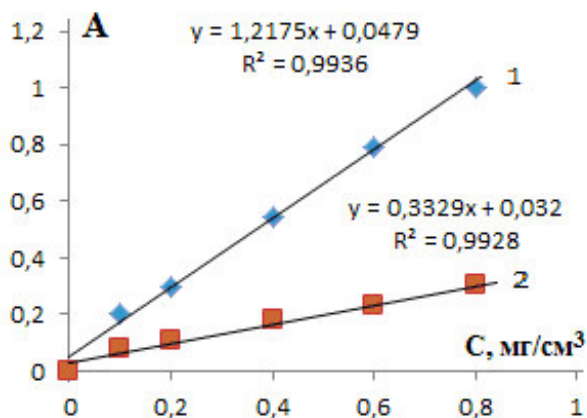


Рис. 1. Зависимость оптической плотности реактива Бредфорда при $\lambda = 595$ нм (1) и биуретового реактива при $\lambda = 540$ нм (2) от концентрации белка в стандартном растворе.

Согласно рис. 1 чувствительность метода Бредфорда превышает чувствительность биуретового метода, которая определяется наклоном градуировочного графика. Прямолинейная зависимость наблюдалась в области концентраций белка от 0,1 до 0,8 мг/см³. Следует отметить, что при определении белка в исследуемых образцах необходимо пользоваться двумя спектрофотометрическими методами, т.к. метод Бредфорда имеет большую чувствительность, чем биуретовый. Однако, биуретовый метод более универсален, мало зависит от природы белка. При определении примесей белка указанными выше методами, белок был обнаружен только в образце, выделенном из липы. Содержание белка в полисахариде, выделенном из липы составило $4,6 \pm 0,23$ мг/см³.

Определение примесей нуклеиновых кислот

Для определения примесей нуклеиновых кислот были записаны УФ-видимые спектры раствора ксантана в области длин волн от 200 до 500 нм. Отсутствие поглощения в указанном диапазоне длин волн свидетельствует об отсутствии примесей нуклеиновых кислот в исследуемом образце.

Определение микробиологической чистоты

Для определения общего числа бактерий использовали среду № 1, а для определения наличия грибов и плесени использовали агар Сабуру.

Оценка микробиологической чистоты показала, что образцы растительных полисахаридов имеют общее количество бактерий более 700 КОЕ/г в одном грамме вещества и более 300 колоний грибов и плесени.

Очевидно, что полученные результаты не соответствуют нормируемым показателям, согласно документу, единым санитарно-эпидемиологическим и гигиеническим требованиям к товару ГОСТ ISO 9001-2011. Исследуемые образцы не могут быть использованы в фармацевтической, пищевой и косметической промышленности без предварительной очистки от бактерий, плесени и грибов при помощи ультрафильтрации, диализа, ультрафиолетового облучения, фотокатализа, озонирования и др.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом ИК-спектроскопии проведена идентификация структуры растительных сахаров. Выявлено, что полисахариды содержат кислые сахара. Проведено определение наличия примесей белка и нуклеиновых кислот в исследуемых образцах полисахаридов. Примеси белков были обнаружены только в полисахариде, выделенном из липы – $4,6 \pm 0,23$ мг/см³. Примесей нуклеиновых кислот не было обнаружено. Определена микробиологическая чистота образцов полисахаридов (общее содержание бактерий, грибов и плесени). Установлено, что для использования исследуемых образцов в пищевой и медицинской области необходимо провести очистку от бактерий, плесени и грибов известными методами.

СОЗДАНИЕ ГАЗОВЫХ СРЕД С ВАРЬИРУЕМЫМ И КОНТРОЛИРУЕМЫМ СОДЕРЖАНИЕМ КОРРОЗИОННО-АГРЕССИВНЫХ ИОНОВ

В.А. Голованова, Е.А. Новикова, Е.Н. Тупикова

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
«Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королёва»

Российская Федерация, 443086, г. Самара, Московское шоссе, 34А.

e-mail: GolovanovaVA@yandex.ru

Проведение коррозионных испытаний материалов является неотъемлемой частью производства различных видов изделий, особенно в аэрокосмической отрасли. В рамках решения данной задачи была создана установка для получения воздушной среды с варьируемым содержанием хлорид ионов. В закрытой емкости при комнатной температуре с помощью ультразвукового генератора диспергировали водный раствор хлорида натрия заданной концентрации. Определение содержания ионов водных экстрактов проводили методами кондуктометрического титрования, прямой кондуктометрии и капиллярного электрофореза.

Corrosion testing of materials is an integral part of the production of various types of products, especially in the aerospace industry. Within the framework of solving this problem, an installation was created to produce an air with a variable content of chloride ions. In a sealed container at room temperature with ultrasonic generator, an aqueous solution of sodium chloride of the given concentration was dispersed. Determination of the content of ions of aqueous extracts was carried out by conductometric titration, direct conductometry and capillary electrophoresis.

Коррозионные исследования – это ряд испытаний, которым подвергают тот или иной материал для определения его долговечности в определенных коррозионных условиях. В соответствии с ГОСТ 9.308-85, коррозионные испытания проводят в атмосфере диспергированного раствора хлорида натрия при 35 °С в нейтральной или кислой средах. Для проведения коррозионных испытаний также необходимо оценить агрессивность среды, зависящую от содержания коррозионно-агрессивных ионов. Используемые сейчас методы характеризуются малой точностью и низкой экспрессностью.

Целью работы является разработка способа и устройства для создания газовых сред с варьируемой коррозионной агрессивностью, а также методики определения содержания коррозионно-агрессивных ионов в полученных газовых средах на примере хлорид-иона.

Для создания атмосфер с коррозионно-активными компонентами была разработана и собрана оригинальная установка, позволяющая получать среды с варьируемым содержанием ионов в газовой фазе.

Работа включала два этапа. Первый этап заключался в подборе условий отбора газовой пробы с одновременным проведением концентрирования. Второй этап заключался в оптимизации проведения анализа полученных концентратов.

Для создания газовой среды с варьируемым и контролируемым содержанием коррозионно-агрессивных ионов в закрытой ёмкости при комнатной температуре с помощью ультразвукового генератора диспергировали водный раствор хлорида натрия заданной концентрации. Полученный туман с определённой скоростью пропускали через два последовательно соединенных поглотителя, каждый из которых был заполнен 10 мл дистиллированной воды. Содержание ионов в полученных водных экстрактах определяли кондуктометрическим методом.

Для определения оптимального режима работы установки были реализованы 2 режима: непрерывный и циклический. Установлено, что при прочих равных условиях относительное СКО концентрации хлорид-ионов в газовой фазе при реализации непрерывного режима работы в 2 раза больше, чем циклического, что объясняется более точным поддержанием температурного режима в последнем случае. Дальнейшие эксперименты проводились при циклическом режиме работы установки.

Путем варьирования концентрации хлорида натрия в растворе, используемом для получения солевого тумана, установлено, что зависимость концентрации хлорид-ионов в газовой фазе обратно пропорциональна концентрации хлорида натрия в водной фазе (рис. 1).

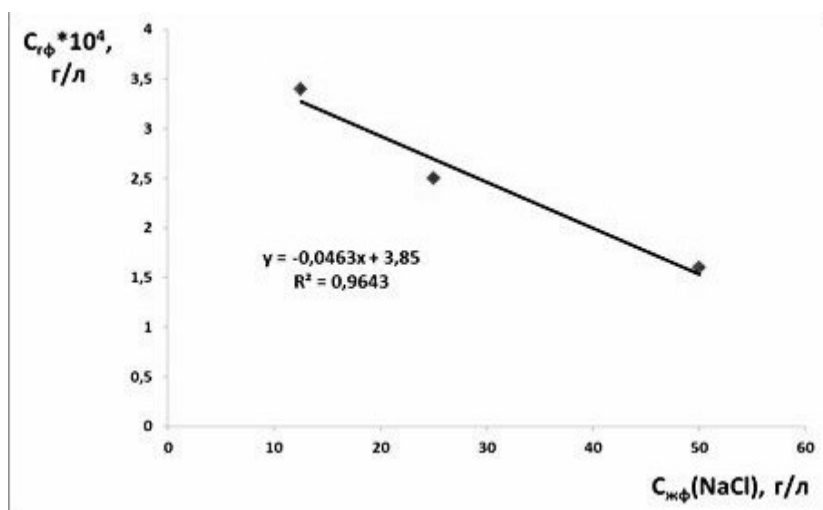


Рис. 1. Зависимость концентрации хлорид-ионов в газовой фазе $C_{гф}$ от концентрации хлорида натрия в водном растворе $C_{жф}(NaCl)$.

Вероятно, это связано с изменением поверхностного натяжения раствора. Как известно, NaCl относится к поверхностным инактивным веществам, поэтому поверхностное натяжение раствора NaCl выше, чем у воды и растет с увеличением концентрации NaCl. Кроме того, плотность концентрированного раствора выше. Все это приводит к увеличению радиуса капель и их массы. Тяжелые крупные капли оседают на трубке, стенках камеры, поэтому концентрация хлорид-ионов в поглотителе меньше.

В результате данной работы сконструирована и собрана установка по созданию газовых сред с варьируемым содержанием коррозионно-агрессивных ионов, выбраны оптимальные режимы работы установки и пробоотбора и выявлена корреляция концентрации хлорид-ионов в газовой фазе от концентрации хлорида натрия в исходном водном растворе. В дальнейшем планируется провести исследования по созданию газовых фаз, содержащих широкий круг коррозионно-агрессивных ионов и адаптировать разработанную методику аналитического контроля полученных коррозионно-агрессивных сред для многокомпонентных смесей.

ПРИМЕНЕНИЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ЭЛЕКТРОДОВ НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДНЫХ ЧЕРНИЛ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ ХОЛЕСТЕРИНА В ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТАХ

К.В. Дёрина¹, Е.К. Тайшибекова²

¹Национальный исследовательский Томский политехнический университет
Российская Федерация, 634050, Томск, пр. Ленина, 30.

²Карагандинский государственный университет им. Е.А. Букетова
Казахстан, 100012, Караганда, ул. Университетская, 28.

Холестерин играет важную роль в организме человека. При нарушении синтеза холестерина в организме наблюдаются различные нарушения развития, как физического, так и психического. Терапия такого состояния требует соблюдения богатой холестерином диеты, в связи с чем, важным для успеха терапевтических мероприятий является точное знание содержания холестерина в пищевых продуктах, потребляемых пациентом. Предложен способ вольтамперометрического определения количественного содержания холестерина в пищевых продуктах (молоко, яичный желток, твороге, масло сливочное). Способ основан на применении модифицированного углеродными чернилами и соединением ряда бисмочевин рабочего электрода. Получен пик анодного окисления при $E=+0,8$ В. Предел определения составил 2,3 мкг/мл, предел обнаружения – 1.1 мкг/мл. Проводились испытания образцов пищевых продуктов, доступных на местном рынке. Показана высокая сходимость результатов, полученных предложенным способом и известным способом по Златкису-Заку.

Cholesterol plays a crucial role in a human body. Cholesterol biosynthesis disturbance leads to physical and mental developmental disorders. The therapy of such disorders includes cholesterol rich diet. Consequently, therapy succeed is connected with exact knowledge of cholesterol food level. We report on the novel voltammetric technique of cholesterol determination in food (milk, egg yolk, quark, butter). The technique is based on the applying of carbon ink and organic bisurea compound as electrode modifier. The anodic oxidation peak was observed at $E= +0.8$ V. The limit of quantification is 2.3 $\mu\text{g/mL}$, the limit of detection is 1.1 $\mu\text{g/mL}$. The blind tests of food from a local market were provided. Obtained results were compared to the results obtained by usage Zlatkis-Zak technique. Results had high reproducibility and repeatability.

Холестерин выполняет в организме человека ряд важных функций: структурную, защитную, синтетическую и защитную. Структурная функция заключается в формировании клеточных мембран и липидных рафтов [1], защитная – в предохранении эритроцитов крови от гемолитических ядов, регуляционная – в регулировании текучести плазматических мембран и участия в сигнальных путях. Кроме того, холестерин является прекурсором витаминов группы D, ряда стероидных гормонов и желчных кислот. Также холестерин играет важную роль в пренатальном развитии [2,3].

Терапия синдрома Смита-Лемли-Опица (СЛОС) требует постоянного поступления в организм пациента холестерина. СЛОС – заболевание, связанное с нарушением холестеринового метаболизма. Заболевание встречается у 1 из 20000–40000 новорожденных [4]. Симптомы синдрома СЛОС широко варьируются. В тяжелых случаях возможны выраженные физические пороки и перинатальная смертность [5]. Типичными для пациентов со СЛОС являются микроцефалия, деформированные ушные раковины, эпикантус, блефароптоз и косоглазие, аномалии развития почек. Также часто встречаются скелетные аномалии, в частности, нарушения развития кистей и стоп [6]. Таким образом, успех терапии напрямую связан с учетом количества потребляемого пациентом холестерина. Поэтому определение содержания холестерина в пищевых продуктах является актуальной задачей.

Наиболее часто для определения содержания холестерина в пищевых продуктах используют хроматографические методы анализа. В частности, ВЭЖХ [7], ЖХ-МС и ЖХ-МС/МС. Основными недостатками данной группы методов являются высокая стоимость и высокие требования к квалификации персонала. Электрохимические методы отличает относительная дешевизна, простота исполнения и высокая чувствительность. Холестерин способен к электроокислению, однако, поскольку данное соединение обладает высокой молярной массой, его электроокисление требует высоких перенапряжений.

В данной работе был синтезирован модификатор электродной поверхности – 2,6-диацетил-2,4,6,8-тетраазабицикло[3.3.0]октан-3,7-дион-дифосфоновая кислота (ДАГУДФК). С применением данного модификатора получен пик электроокисления холестерина при потенциале

+1.06 В. Далее с целью снижения потенциала электроокисления рабочий электрод был дополнительно модифицирован углеродными чернилами, которые изготавливались из пиролитического графита и вспененного полистирола в среде 1,2-дихлорэтана. Применение углеродных чернил позволило снизить потенциал пика электроокисления до +0.8 В. Проводилось исследование влияния материала рабочего электрода, фонового электролита и pH среды. Рабочие условия определения холестерина: фоновый электролит – фосфатный буфер с pH=6,86, материал рабочего электрода – композит, состоящий из 30% графита и 70% полиэтилена высокого давления. Установлено, что процесс электроокисления холестерина носит квазиобратимый характер. Проведен расчет константы переноса электрохимического заряда и коэффициента диффузии. Предложен механизм электроокисления холестерина на модифицированном электроде. Кроме того, проводился расчет электроактивной поверхности по уравнению Ренделса-Шевчика. Показано, что применение углеродных чернил позволяет увеличить электроактивную поверхность в 1,7 раза. Помимо этого, проводились ИК-спектроскопические и микроскопические исследования поверхности получаемых электродов.

Полученная зависимость тока электроокисления от содержания холестерина в ячейке линейна в диапазоне концентраций 2,1 мкг/мл до 12,7 мкг/мл. Предел определения, рассчитанный по критерию 3 σ , составил 2,3 мкг/мл. Результаты определения содержания холестерина в образцах пищевых продуктов представлены в таблице 1.

Таблица 1

Содержание холестерина в продуктах питания (P=0,95, n = 6)

Образец	Содержание (мг/100 г)	СКО(%)
Молоко 1 (пастеризованное, 3.5% жирность)	15.43±0.59	2.15
Молоко 2 (пастеризованное, 3.5% жирность)	14.65±0.32	2.27
Молоко 3 (пастеризованное, 3.5% жирность)	21.02±0.59	2.12
Желток куриного яйца 1	50.47±2,31	4.58
Желток куриного яйца 2	60.84±2,00	3.25
Желток куриного яйца 3	47.25±2,00	4.14
Творог 1 (2,5 % жирность)	7.80 ±0.25	2.23
Творог 2 (2,5 % жирность)	8.12±0.24	3.05
Творог 3 (2,5 % жирность)	7.65±2.00	3.19
Сметана 1 (20% жирность)	57.48±1.83	3.20
Сметана 2 (20% жирность)	52.66±1.70	3.23
Сметана 3 (20% жирность)	52.89±2,14	4.05
Масло сливочное 1(82.5% жирность)	220.03±5.20	2.40
Масло сливочное 2(82.5% жирность)	174.34±2.60	1.86
Масло сливочное 3(82.5% жирность)	231.15±3.24	2.91

Пробоподготовка образцов осуществлялась жидкофазной экстракцией изопропанолом с последующим центрифугированием при 7000 об/мин. и декантацией. Поскольку холестерин относится к гидрофобным соединениям, а для работы были выбраны водные среды, в декантат вводился эмульгирующий агент – 4-октилфеноксиполиэтоксиэтанол.

Проводилось сравнение полученных результатов и результатов, полученных по известной методике Златкиса-Зака. В основу метода сравнения положена способность холестерина к формированию окрашенного комплекса с треххлористым железом в кислой среде. Регистрация сигнала осуществлялась спектрофотометрически. Показана высокая сходимость результатов, однако следует отметить, что полученные по Златкису-Заку результаты, как правило, несколько выше результатов, полученных по предложенной в данной работе методике.

Таким образом, разработанная методика и полученный химический сенсор могут применяться для контроля качества пищевых продуктов в испытательных лабораториях.

Данная работа поддержана грантом РФФИ «Мой первый грант» №16-33-00319 мол_а.

Литература

1. Cholesterol, sphingolipids, and glycolipids: what do we know about their role in raft-like membranes? / T. Róg, I. Vattulainen // *Chem. Phys. Lipids* – 2014 – Vol. 184 – pp. 82–104. – doi: 10.1016/j.chemphyslip.2014.10.004
2. Hedgehog and Vitamin D Signaling Pathways in Development and Disease / M. Kyle Hadden // *Vitamins & Hormones* – 2016 – Vol. 100 – pp. 231-253 – doi: 10.1016/bs.vh.2015.10.006
3. Vitamin D₃ analogues that contain modified A- and seco-B-rings as hedgehog pathway inhibitors / A. de Berardinis, D. Raccuia, E. Thompson, C. Maschinot, M. Hadden // *European Journal of Medicinal Chemistry* – Vol. 93 – 2015 – pp. 156-171 – doi:10.1016/j.ejmech.2015.01.049
4. Николаева Е.А. Диагностика наследственных болезней обмена веществ, сопровождающихся нарушением нервно-психического развития детей // *Клинико-лабораторный консилиум* – 2008 – №1 – с. 15-20
5. Phenotypic spectrum of fetal Smith-Lemli-Opitz syndrome / Quélin C., Loget P., Verloes A. // *Eur. J. Med. Genet.* – 2012 – Vol. 55(2) – pp. 81-90 – doi:10.1016/j.ejmg.2011.12.002
6. Коваленко-Клычкова Н.А., Кенис В.М., Клычкова И.Ю. Пороки развития кистей и стоп при синдроме Смита-Лемли-Опитца // *Травматология и ортопедия России* – 2013 – 3(69) – с. 143-147
7. Cholesterol determination in foods: Comparison between high performance and ultra-high performance liquid chromatography / T. Gonçalves Albuquerque, M. Oliveira, A. Sanches-Silva, H. S. Costa // *Food Chemistry* – 2016 – Vol. 193 – pp. 18–25 – doi: 10.1016/j.foodchem.2014.09.109

СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ СОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ НЕОРГАНИЧЕСКОГО ПОЛИМЕРА НА ОСНОВЕ ОКСИДА ЦИРКОНИЯ

Л.М. Димова, Д.А. Захарова, Т.И. Дмитриева
Иркутский государственный университет, химический факультет
Российская Федерация, 664033, Иркутск, ул. Лермонтова, д. 126.
e-mail: dashulchik_089@mail.ru

В настоящей работе был проведён синтез сорбентов, полученных на основе оксида циркония с последующим добавлением модификатора и исследование их ионообменных свойств при оптимальных условиях синтеза по отношению к ионам щелочных металлов. Ионообменную способность полученных сорбентов оценивали по степени сорбции ионов цезия, лития, калия и натрия. В ходе работы было установлено, что степень сорбции по отношению к щелочным металлам на образцах А-2 и А-3, модифицированных NH_4CH_3COO и $Cu(CH_3COO)_2$, соответственно, имеет более высокие значения.

In the present work the sorbents were obtained on the basis of zirconium oxide. The synthesis was followed by the addition of modifiers. Ion-exchange characteristics of the sorbents synthesized under optimum conditions in relation to ions of alkali metals have been studied. The ion exchange capacity of the obtained sorbents was evaluated according to the degree of cesium, lithium, potassium and sodium ions sorption. In the course of this work it was found that the degree of sorption in relation to alkali metals has higher values for the samples A-2 and A-3, modified by NH_4CH_3COO and $Cu(CH_3COO)_2$, respectively.

Введение. Сравнительно молодое, но интенсивно развивающееся направление в химии – химия ионообменных материалов. Неорганические ионообменные материалы нашли широкое применение в областях различных научных исследований и промышленной практике. Избирательность сорбции, в сочетании с высокой термической, радиационной и химической стойкостью, даёт возможность использования неорганических сорбентов в разработке технологий получения высокочистых веществ. Это особенно важно для извлечения и концентрирования различных элементов из сложных систем, при переработке ядерного горючего, что обеспечивает упрощение технологической схемы, а также для решения некоторых экологических проблем.

Глубокая очистка веществ связана со значительными трудностями, а среди методов очистки из растворов определённые преимущества имеют сорбционные процессы, весьма приемлемые для организации малотоннажных производств.

Целенаправленный синтез сорбентов с заданными свойствами обеспечивает оптимальные возможности их использования.

Процесс образования цирконийфосфатного полимера зависит от многих факторов. Среди них очень важным является состояние ионов циркония – степень их полимеризации с комплексообразователем.

При осаждении циркония полифосфатом происходит образование связей Zr-O-Zr и Zr-O-P. Образование первых происходит беспорядочно в зависимости от состояния ионов циркония в растворе, скорости размешивания и изменения кислотности реакционной смеси. Вторые образуются на готовых полифосфатных цепочках P-O-P. При большой длине полифосфатных цепочек размер элементарных ячеек неорганического полимера больше и ионообменные группы становятся доступнее, в результате чего и общая ионообменная ёмкость больше.

Материалы и методы исследования. Для определения степени сорбции навеску сорбента 0,1 г помещали в полиэтиленовый стаканчик, прибавляли раствор соответствующего металла с концентрацией 10 мг/дм³, чтобы общий объём составлял 20 мл. Приготовленный раствор перемешивали на автоматическом встряхивателе в течение 6 часов при pH=3. Затем отделяли твёрдую фазу от раствора и определяли остаточную концентрацию металла.

Определение концентрации металлов в растворе проводили атомно-абсорбционным методом с использованием градуировочного графика, построенного по стандартным растворам соответствующих металлов.

Расчёт степени сорбции проводили по формуле:

$$E = (C_{\text{исх.}} - C_{\text{кон.}}) / C_{\text{исх.}} * 100, \%$$

где, $C_{\text{исх.}}$ - концентрация металла в растворе до сорбции, мг/см³;
 $C_{\text{кон.}}$ - концентрация металла в растворе после сорбции, мг/см³.

Определение содержания щелочных металлов проводилось на атомно-абсорбционном спектрометре «Сатурн» в пламени пропан-воздух, в режиме эмиссия для щелочных металлов.

Образцы А-2 и А-3 были синтезированы с использованием модификаторов, вводимых в момент осаждения.

Результаты и их обсуждение.

В ходе работы был синтезирован фосфат циркония (рис 1.), который имеет слоистую структуру. Слои связываются между собой посредством сил Ван-дер-Ваальса и образуют полости цеолитного типа. В центре полостей координированы молекулы воды, которые в свою очередь связаны с фосфатными группами водородной связью.

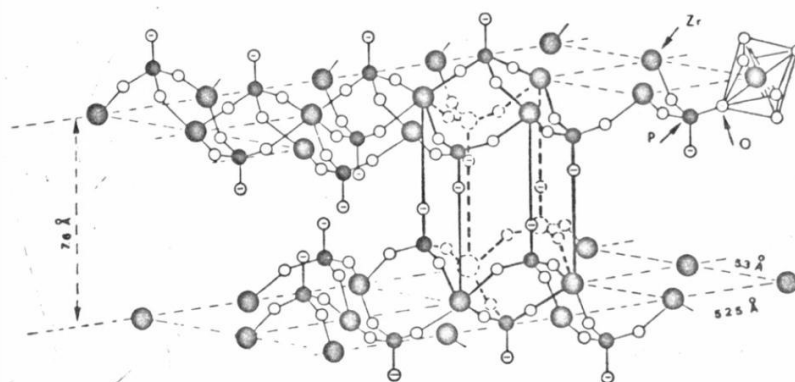


Рис.1. Структура α -фосфата циркония.

Таблица 1

Результаты экспериментов по сорбции щелочных металлов

№ образца	модификатор	Натрий	Калий	Цезий	Литий
		E, %	E, %	E, %	E, %
А-1	нет	9	20	82	55
А-2	NH ₄ CH ₃ COO	12	48	89	78
А-3	Cu(CH ₃ COO) ₂	35	56	95	84
А-4	нет	5	17	71	26

В работе выяснилось, что ионообменные свойства фосфата циркония можно изменять, вводя в момент осаждения ионы, способные образовывать связь с цирконием. Из полученных данных видно, что введение модификатора в сорбент оказывает положительное влияние на ионообменные свойства, но только в весьма малых концентрациях. Это связано с тем, что NH₄CH₃COO и Cu(CH₃COO)₂ встраиваются в структуру сорбента, увеличивают межплоскостное расстояние, что приводит к увеличению объема пор, способствуя лучшему проникновению сорбируемых ионов.

Методика синтеза сорбента.

Фосфат α -циркония, Zr(HPO₄)₂ · H₂O был получен методом осаждения. Октагидрат окиси дихлорида циркония (8г) был растворен в воде (262 мл) и фтористоводородной кислоте (40%, 5,5мл) при медленном добавлении ортофосфорной кислоты (приблизительно 85%, 19,25 мл) и непрерывном перемешивании. Когда образуется студенистый фосфат циркония, добавляется небольшое количество фтористоводородной кислоты, для полноты осаждения. Смесь была помещена на водяную баню с температурой 50 °С на 24-30 часов. Осажденный фосфат циркония был декантирован дистиллированной водой, отделен фильтрованием и затем высушен.

Модифицирование сорбента.

Было установлено, что свойства сорбентов зависят от вводимого при синтезе модификатора. При модифицировании на поверхности ионообменника появляются различного рода образования и дефекты, что обеспечивает увеличение удельной поверхности и обменной емкости ионита. Ионообменные свойства фосфата циркония можно изменять, вводя в момент осаждения ионы, способные образовывать связи с цирконием. В качестве модификаторов в данной работе были использованы ацетаты меди ($\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$) и аммония ($\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$), в количественном соотношении 0,1:1 моль по отношению к цирконию.

В ходе исследования выявлено, что при введении добавки происходит увеличение селективных свойств по отношению к ионам щелочных и переходных металлов. Также установлено, что добавление в качестве модификатора ацетата меди (+2) приводит к укрупнению частиц, то есть обеспечивает изменение размеров агломератов.

Выводы.

В ходе данной работы были синтезированы образцы фосфата циркония (+4) методом осаждения. Образцы были модифицированы комплексами ацетатов аммония и меди (+2), изучено влияние модификатора на структуру и ионообменные свойства.

Исследование сорбционных свойств показало, что ряд селективности для щелочных металлов принимает следующий вид: $\text{Cs}^+ > \text{Li}^+ > \text{K}^+ > \text{Na}^+$

По данным физико-химических методов анализа образцы являются кристаллическими кислыми фосфатами циркония (+4).

Фосфат циркония (+4) в виде ряда производных с различным химическим составом и строением обладает высокой химической, термической, радиационной устойчивостью, способностью к ионному обмену, связанной с наличием протона. Это позволяет использовать данные соединения в качестве неорганических ионообменников.

Изученные сорбенты могут быть рекомендованы, в частности, для очистки промышленных и сточных вод от ионов щелочных металлов. Следует отметить важность данных ионообменников в процессах разделения близких по свойствам элементов, а также выделения микроколичеств одного из элементов.

Литература

1. Clearfield A. The crystallography and structure of α – zirconium bis(monohydrogen orthophosphate) monohydrate / A. Clearfield, G. D. Smith // *Inorg. Chem.* – 1969. 431–436.
2. Амфлет Ч. Неорганические иониты/Ч. Амфлет.- М.: Энергоатомиздат, 1966.
3. Моисеев В. Е., Кузьмина Р. В. Влияние условий синтеза на ионообменные свойства фосфата циркония / *Радиохимия.* – 1981. – Т.23, №5. – С. 774-777.
4. Ion-exchange on α -Zirconium Phosphate Prepared by the Direct Precipitation Method / Tokyo University of Agriculture and Technology, Nakamachi, Koganei, Tokyo 184 (Received November 7, 1977)

ДИНАМИЧЕСКОЕ КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ ИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫМ ПОЛИСИЛОКСАНОМ

Е.С. Дмитриева, Н.В. Лакиза

Уральский федеральный университет им. Первого Президента России Б.Н. Ельцина
Российская Федерация, 620000, г. Екатеринбург, пр. Мира, 19.

e-mail: katyaaa.dm@icloud.com

Данная работа посвящена изучению кинетических свойств карбоксиэтилированного аминопропилполисилоксана по отношению к ионам меди (II), никеля, кобальта (II), цинка, кадмия и свинца (II) из аммиачно-ацетатного раствора при значении pH 6,0 в динамических условиях. Установлена возможность отделения ионов меди (II) от остальных ионов после пропускания 40 см³ раствора элюента со скоростью 2 см³/мин через слой исследуемого полисилоксана. Выходная кривая ионов меди (II) может быть описана моделями Адамса-Бохарта, Томаса и Юна-Нельсона. Полная десорбция сорбированных ионов наблюдается при пропускании 20 см³ 0,1 моль/дм³ раствора ЭДТА со скоростью 2 см³/мин.

This work is devoted to study of kinetic properties of carboxylated aminopropylpolysiloxane in relation to copper (II), nickel, cobalt (II), zinc, cadmium and lead (II) ions from ammonium-acetate solution at pH 6.0 in dynamic conditions. The possibility of copper (II) ions separation from other ions after passing 40 cm³ of the eluent solution at the rate 2 cm³/min through the studied polysiloxane layer was found. The breakthrough curve of copper ions (II) is described with the Adams-Bohart, Thomas and Yoon-Nelson models. Complete desorption of adsorbed ions is observed in the passing of 20 cm³ 0.1 mol/dm³ EDTA solution at a rate of 2 cm³/min.

В современном мире остается актуальной проблема загрязнения воды ионами тяжелых металлов. Повышенное содержание таких металлов в природных водах, используемых человеком, отрицательно сказывается на его здоровье. Поэтому количественное определение ионов тяжелых металлов на сегодняшний день является актуальной задачей. Однако в силу того, что их содержание в водных объектах мало, чувствительности распространенных аналитических методов недостаточно для их количественного определения. В таких случаях применяют сорбционное концентрирование, которое осуществляют с помощью комплексообразующих сорбентов.

Данная работа посвящена исследованию сорбции таких ионов тяжелых металлов, как медь (II), никель, кобальт (II), цинк, кадмий и свинец (II), полисилоксаном, содержащим карбоксиэтилированные функциональные группы (КЭАПС), в динамических условиях.

На рисунке 1 представлены выходные кривые сорбции перечисленных выше ионов металлов из аммиачно-ацетатного буферного раствора со значением pH = 6,0, соответствующим максимальному значению суммарной сорбируемости, при скорости пропускания 2 см³/мин. Видно, что динамические кривые сорбции вышеуказанных ионов имеют участки насыщения. Динамические кривые для ионов кобальта (II) и никеля (II) выходят на насыщение после пропускания 60 см³ исследуемого раствора через патрон, для ионов кадмия и цинка – 100 см³, а ионов меди (II) и свинца (II) – 240 см³. Таким образом, возможно отделение ионов меди (II) от остальных ионов, присутствующих в растворе, после пропускания 40 см³ раствора элюата через слой исследуемого функционализированного полисилоксана.

Все полученные выходные кривые были обработаны по моделям Адамса-Бохарта, Томаса и Юна-Нельсона. Численные значения параметров указанных моделей приведены в таблице 1. Полученные значения коэффициентов корреляции свидетельствуют о том, что выходная кривая ионов меди (II) может быть описана всеми тремя математическими моделями, при этом, исходя из значений коэффициентов корреляции, нельзя сказать, какая из моделей наиболее точно описывает выходную кривую.

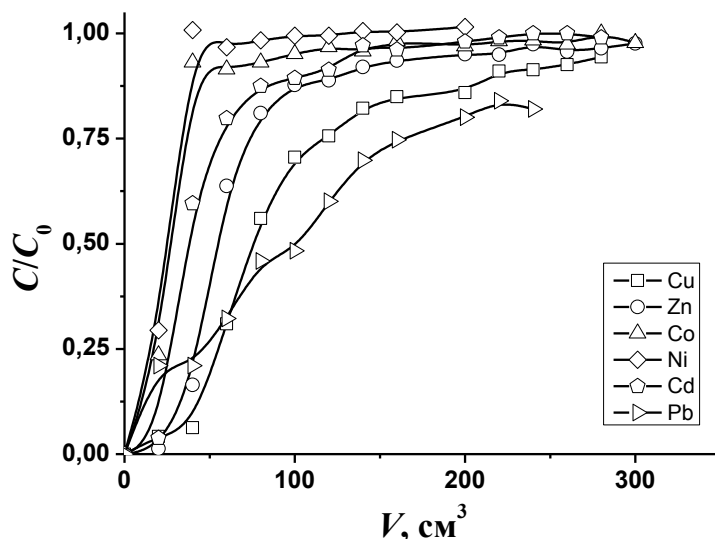


Рис. 1. Динамические выходные кривые сорбции ионов меди (II), никеля, кобальта (II), цинка, кадмия и свинца (II) КЭАПС из аммиачно-ацетатного буферного раствора, pH=6,0, $C=0,1$ ммоль/дм³, $m=0,0250$ г, $F=2$ см³/мин

Таблица 1

Значения параметров моделей Адамса-Бохарта, Томаса и Юна-Нельсона для ионов меди (II)

Модель	R^2	k , см ³ /ммоль·мин	Q , ммоль/г	k' , мин ⁻¹	t_{50} , мин
Адамса-Бохарта	0,946	785	0,011	–	–
Томаса	0,946	785	0,058	–	–
Юна-Нельсона	0,946	–	–	0,073	42

После проведения сорбции ионы тяжелых металлов были элюированы, пропуская через патрон 0,1 моль/дм³ раствора ЭДТА со скоростью пропускания 2 см³/мин. Полная десорбция сорбированных ионов наблюдается при пропускании 20 см³ раствора ЭДТА.

ДУГОВОЙ АТОМНО-ЭМИССИОННЫЙ СПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ КАРТОФЕЛЯ И СУБЛИМИРОВАННЫХ ПРОДУКТОВ НА ОСНОВЕ КАРТОФЕЛЯ

В.А. Долбич, С.С. Савинов

Санкт-Петербургский государственный университет

Российская Федерация, Санкт-Петербург, Университетская набережная, д. 7/9.

e-mail: s.s.savinov@spbu.ru

В настоящей работе описана разработка способа дугового атомно-эмиссионного спектрального анализа картофеля и картофельного пюре без кислотной минерализации образцов. В качестве оптимальных были выбраны следующие параметры условий проведения анализа: масса навески 11 мг, межэлектродное расстояние 3,5 мм, сила тока 20 А, разбавление пробы угольным порошком 1:2, количество спектральной добавки 0,5% масс. NaCl. При данных условиях удается достичь большего отношения сигнал-шум (меньших пределов обнаружения) и нивелировать влияние матрицы при использовании модельных смесей на угольном порошке в качестве стандартных образцов.

Technique developed for the arc atomic emission spectral analysis of potatoes and mashed potatoes without preliminary acid digestion is described. The following optimal conditions of analysis were obtained: sample weight of 11 mg, the interelectrode distance of 3.5 mm, the current amperage of 20 A, the amount of the spectral additive of 0.5% NaCl, dilution of the sample with carbon powder 1: 2. Technique allows to get greater signal-to-noise ratio (lower limits of detection) and level matrix influence when use artificial standard mixtures based on carbon powder.

Благодаря невысокой стоимости и неприхотливым условиям хранения, картофель и сублимированные продукты на его основе занимают значительную долю в рационе жителей нашей страны. Картофель содержит большое число полезных для организма веществ, в том числе эссенциальных элементов. Однако, помимо последних картофель способен накапливать тяжелые металлы, поступающие из почвы. Данная ситуация усугубляется в случае промышленного и бытового загрязнения почвы, использования некачественных удобрений. Поэтому определение эссенциальных и токсичных элементов в продуктах питания, включая картофель, является актуальной задачей.

На сегодняшний день существует множество методик определения металлов в картофеле. Однако, большинство методик предполагают применение кислотной минерализации образцов, что увеличивает продолжительность и трудоемкость анализа, а также способно привести к загрязнению. Целью данной работы является разработка методики дугового атомно-эмиссионного спектрального анализа картофеля без кислотной минерализации.

Исследования проводились на спектральной установке МФС-8 с фотодиодным детектором МАЭС, в качестве источника излучения использовался дуговой разряд переменного тока, создаваемый генератором ИВС-28. Образцы картофеля были вымыты в деионизованной воде, отчищены от кожуры, измельчены и высушены (сначала 4 часа при температуре 120°C, далее при 80°C) до постоянной массы, влажность картофеля составила 79-81% масс. Все исследования были проведены как на модельных пробах, так и реальных образцах картофеля. Поскольку результаты выбора оптимальных параметров для разных типов проб оказались аналогичными, далее приводятся данные только для одного из них. Все исследования проводились по 8 параллельным определениям для каждой точки.

На первом этапе определялась оптимальная масса навески в интервале 3-14 мг с целью получения максимального аналитического сигнала и, одновременно, полного поступления пробы за время экспозиции. Как видно из графиков (рис. 1) зависимости логарифма аналитического сигнала от логарифма массы навески (данные параметры выбраны исходя из построения градуировочных зависимостей в координатах $\lg I - \lg m$) линейный рост наблюдается до массы навески 11 мг.

Важным параметром, влияющим на характеристики плазмы дугового разряда, а, следовательно, и на возможности количественного определения элементов, является величина межэлектродного расстояния. В работе изучалась зависимость отношения сигнал-шум (где шум определялся как флуктуации сигнала холостого опыта) от данного параметра, оптимальным оказалось значение 3,5мм (рис. 2).

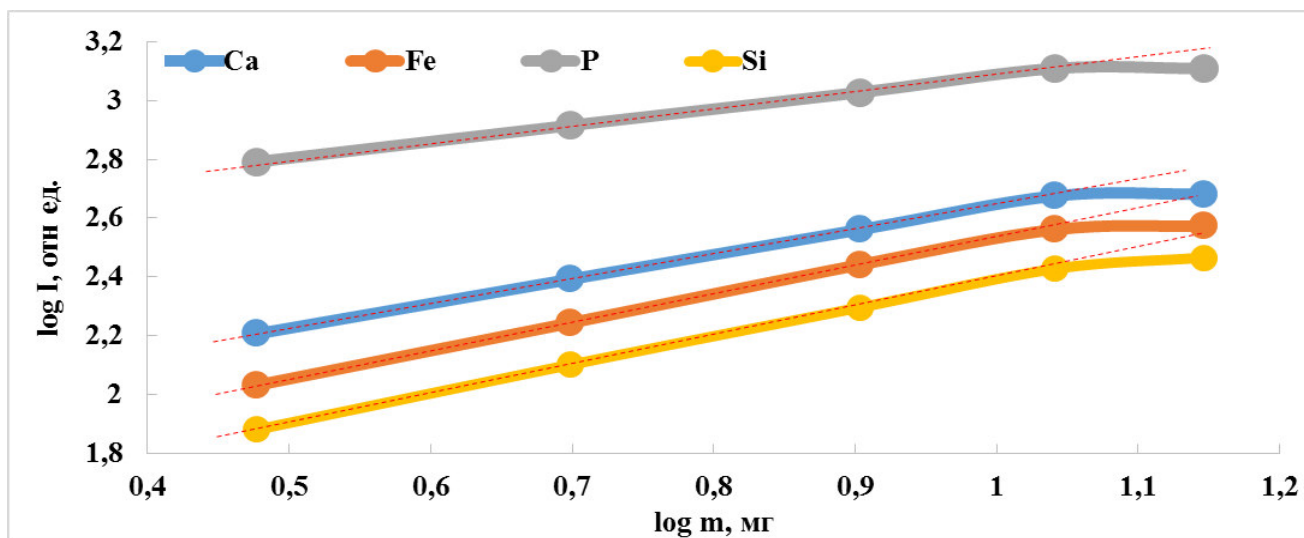


Рис. 1. Зависимость логарифма интенсивности спектральных линий некоторых определяемых элементов от логарифма массы навески в канале электрода

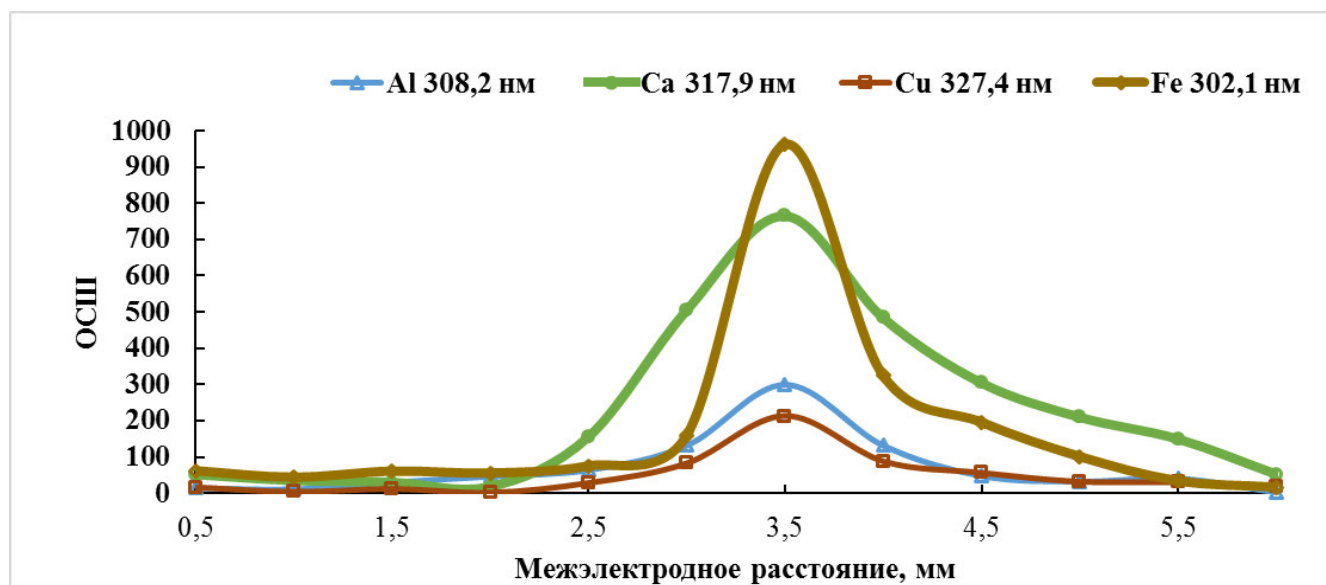


Рис. 2. Зависимость отношения сигнал-шум для спектральных линий некоторых определяемых элементов от межэлектродного расстояния

Еще одним параметром, влияющим на условия атомизации пробы и возбуждения образующихся атомов, является форма электрода, в который помещается навеска пробы. В работе изучались электроды с различными геометрическими параметрами, представленными на рис. 3. Исходя из максимального отношения сигнал-шум, оптимальной была признана форма электрода № 6 (рис. 4).

Поскольку предполагается, что конечная методика будет использоваться для анализа картофеля без его минерализации, т.е. с использованием в качестве стандартных образцов искусственных смесей на основе угольного порошка, необходимо нивелировать влияние макросостава картофеля на результаты анализа. В дуговой атомно-эмиссионной спектроскопии основными параметрами, нивелирующими влияние матрицы, являются сила тока разряда и использование спектрального буфера, которые также позволяют увеличить аналитический сигнал [1, 2]. В качестве спектрального буфера в работе использоваться угольный порошок марки ОСЧ, который смешивался с пробой в различных соотношениях (от 1:10 до 10:1). Исходя из полученных значений отношения сигнал-шум, оптимальным было признано разбавление пробы буфером в соотношении 1:2.

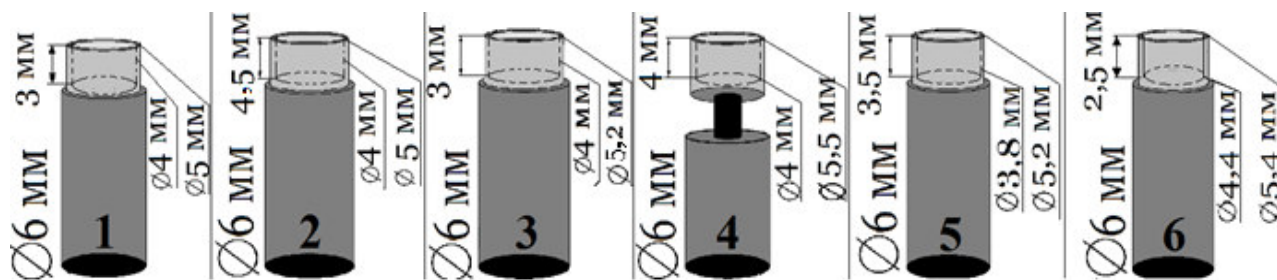


Рис. 3. Размер и форма используемых угольных электродов

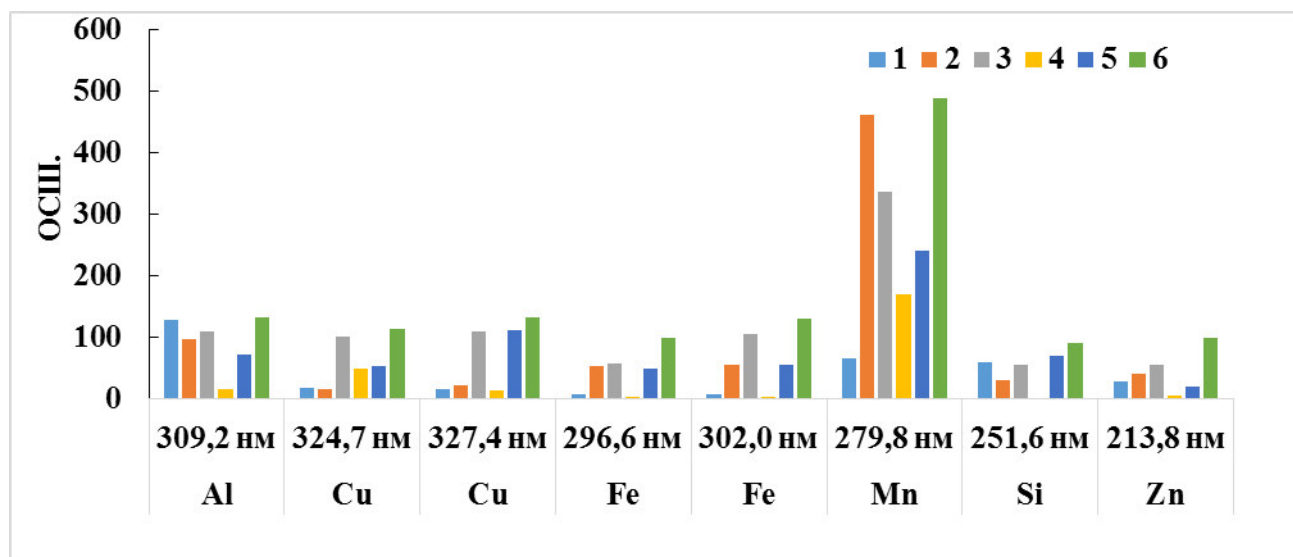


Рис. 4. Отношение сигнал–шум для спектральных линий некоторых определяемых элементов в случае использования электродов различной формы

При изучении зависимости аналитического сигнала и отношения сигнал-шум от силы тока дугового разряда в качестве оптимального значения были выбраны 20 А. Проверка правильности (отсутствия матричных влияний) была выполнена с использованием ГСО картофеля.

Авторы выражают благодарность ООО “ВМК-Оптоэлектроника”, чье оборудование было использовано при выполнении исследования

Литература

1. Савинов С.С., Анисимов А.А., Дробышев А.И. Проблемы и оптимизация отбора образцов, их хранения и пробоподготовки при определении микроэлементного состава слюны человека // Журнал аналитической химии. 2016. - Т. 71, № 10. - С. 1063-1068.
2. Дробышев А.И., Рядчикова Н.А., Савинов С.С. Атомно-эмиссионный анализ волос человека на содержание микроэлементов // Журнал аналитической химии. – 2016. - Т. 71, № 7. - С. 745-750.

УДК 543.423.1

АНАЛИЗ ШЕРСТИ СЕЛЬСКОХОЗЯЙСТВЕННЫХ ЖИВОТНЫХ МЕТОДОМ ИСП-АЭСА.И. Дорогина^{1,2}¹ Институт неорганической химии СО РАН
Российская Федерация, 630090, Новосибирск, просп. Академика Лаврентьева, 3.² Новосибирский государственный университет
Российская Федерация, 630090, г. Новосибирск, ул. Пирогова, 2.
e-mail: anastasia.nstu@gmail.com

Исследование посвящено разработке экспрессной ИСП-АЭС методики анализа шерсти крупного рогатого скота и щетины хряков, анализу шерсти и щетины животных разных пород, обработке и интерпретации полученных результатов анализа.

The investigation is focused on the development of express ISP-AES technique for the analysis of wool of cattle and boar stubble, analysis of wool and bristles of animals of different breeds, treatment and interpretation of the analysis results.

Среда обитания человека практически во всех своих проявлениях способна в разной степени оказывать отрицательное влияние на здоровье живого организма. Многие болезни возникают из-за загрязнения атмосферы, плохой питьевой воды, потребления некачественных продуктов питания. Оказывать негативное влияние могут как соединения органического и неорганического происхождения, так и отдельные элементы, например, переходные d-металлы и др., превышение допустимых норм которых может неблагоприятно отразиться на состоянии здоровья. Поэтому очень важно контролировать качество сельскохозяйственной продукции, в частности, состояние здоровья животных, мясо и молоко которых употребляют в пищу. Для решения этой задачи в современной аналитической практике применяют различные методы: спектрофотометрический, атомно-абсорбционный, атомно-эмиссионный, масс-спектрометрический. Предпочтение отдают многоэлементным экспрессным методам, например, методу атомно-эмиссионной спектроскопии индуктивно связанной плазмой (ИСП-АЭС). ИСП-АЭС метод позволяет одновременно определять до 40-50 элементов, обладает высокими аналитическими характеристиками и обладает широким динамическим диапазоном.

Анализ волосяного покрова животных – это один из наиболее быстрых и эффективных способов получения оперативной информации для оценки дефицита или переизбытка тех или иных элементов, о наличии и величине антропогенного загрязнения, для диагностики различных заболеваний, вызванных нарушением минерального обмена. Преимущество использования шерсти и щетины, как объекта мониторинга состоит в легкости и безболезненности пробоотбора и отсутствии необходимости создания специальных условий для хранения проб.

Для определения широкого круга элементов в работе использовали спектрометр высокого разрешения iCAP-6500 (Thermo Scientific) с пневматическим распылителем и распылительной камерой циклонного типа. Регистрацию спектров проводили в условиях, рекомендованных производителем: мощность: 1150 кВт, скорость распылительного потока: 0,7 л/мин, аксиальный обзор плазмы, количество параллельных измерений – 3. Растворение проб проводили в минимальном объеме концентрированной HNO₃ марки ос.ч. 27-5. Пробоподготовка включала в себя следующие стадии: пробоотбор; промывка (при необходимости, пробы предварительно обрабатывают моющим средством) уксусом; взятие навесок $m \sim 100$ мг; разложение в микроволновой печи MARS-5 при оптимальной температуре (180°C). Анализу подвергали растворы, полученные разбавлением в 5, 50 и 100 раз.

В ходе подтверждения правильности разработанной ИСП-АЭС методики (сравнением с результатами ДПТ-АЭС и ДДП-АЭС методов, анализом стандартного образца состава человеческого волоса NCS ZC 81200b) установлено, что предложенный вариант пробоподготовки и последующего анализа обеспечивает достоверное определение 14 элементов: Al, Ba, Ca, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Ni, P, Sr, Ti, Zn. Погрешность определения для них не превышает 20%. Также методика позволяет определять Ag, As, Au, B, Be, Bi, Cd, Co, Hg, Hf, In, Li, Mo, Nb, Pb, Rb, Re, Sb, Se, Si, Sn, Ta, Te, V, W, Zr, для них требуется дополнительное подтверждение правильности.

Описанная схема анализа была применена при определении минерального состава шерсти быков и щетины хряков из различных регионов Сибири. На рисунке 1 представлено сравнение содержания микроэлементов у животных Алтайского края. Было проанализировано 47 проб

шерсти быков и 15 проб щетины хряков. За результат было взято среднearифметическое значение для каждой из выборок. Из рисунка видно, что содержание калия в щетине хряков примерно в 10 раз больше, чем в шерсти быков, меди и цинка больше почти в 2 раза. А таких элементов, как Ca, Fe, Mg, Mn, Sr больше содержится наоборот, у быков в 4-6 раз.

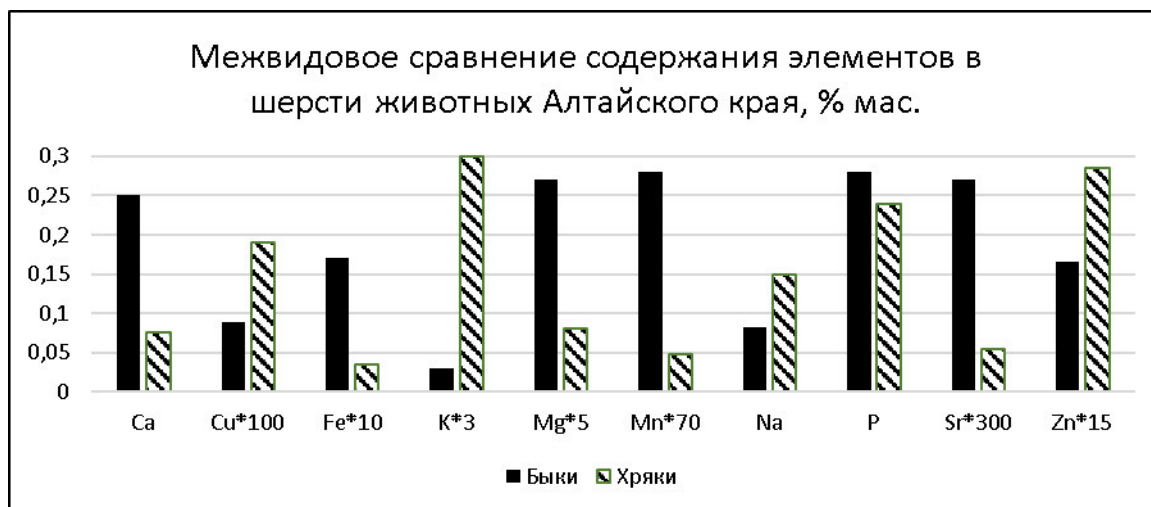


Рис.1: Сравнение содержания элементов в шерсти животных Алтайского края, % мас.

При разработке методики анализа биологических объектов часто возникает необходимость определения достоверности полученных данных. Известны два вида связи между признаками: функциональная и корреляционная. При корреляционных связях, характерных для медико-биологических явлений, значению одного признака соответствуют разные значения других признаков [1]. Для проанализированных проб ($n > 40$) были рассчитаны всевозможные парные корреляции найденных микроэлементов: по критерию Пирсона для нормально распределённых результатов, а для элементов, массив концентраций которых имеет распределение, отличное от нормального, был использован критерий Спирмена.

В исследованных пробах щетины хряков Алтайского края за 2014 год наблюдается сильная прямая корреляционная связь ($R > 0,7$) для 27 пар элементов: Ca/Cu, Ca/Fe, Ca/K, Ca/Mg, Ca/P, Ca/Sr, Cu/Fe, Cu/K, Cu/Mg/ Cu/Mn, Cu/P, Cu/Sr, Fe/K, Fe/Mg, Fe/Mn, Fe/P, Fe/Sr, K/Mg, K/Mn, K/P, K/Sr, Mg/Mn, Mg/P, Mg/Sr, Mn/P, Mn/Sr, P/Sr, в то время как в аналогичных пробах, отобранных в 2016 году корреляции лишь между 21 парой. В шерсти быков того же региона сильная корреляция только у пары Ca/Mg, а между парами Ca/K, Ca/Mn, Ca/Zn, K/Mg, Mg/Mn, Mg/Zn корреляционная связь средней силы ($0,3 < R < 0,7$).

В результате выполненной работы была разработана методика ИСП-АЭС анализа шерсти сельскохозяйственных животных, позволяющая определять следующие элементы: Al, Ag, As, Au, B, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Hf, In, K, Li, Mg, Mn, Mo, Ni, Nb, P, Pb, Rb, Re, Sb, Se, Si, Sn, Sr, Ta, Te, Ti, V, W, Zr, Zn, для 14 из которых проведена процедура проверки правильности, пределы обнаружения находятся в интервале $10^{-3} - 10^{-6}$ % мас., погрешность определения не превышает 20%. Для полученных результатов был проведён корреляционный анализ, который выявил сильную межэлементную корреляционную зависимость для 27 пар элементов в щетине хряков, отобранной в 2014 году. Межэлементная корреляция для шерсти быков выражена значительно слабее. Из полученных результатов, можно заметить значительную вариабельность содержания в пробах Ca, Fe, Mg, Mn, K, Sr, что свидетельствует о сложном влиянии факторов окружающей среды на организм животных.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда по проекту №15-16-30003.

Литература

1. Лучкевич, В. С. Основы социальной медицины и управления здравоохранением: Учебное пособие 1. – СПб.: СПбГМА, 1997. – 184 с.

УДК 543.51

ДЕРИВАТИЗАЦИЯ КАРБОНИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ С ВВЕДЕНИЕМ ФИКСИРОВАННОГО ЗАРЯДА ДЛЯ ПОСЛЕДУЮЩЕГО АНАЛИЗА МЕТОДОМ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ МАЛДИ

Д.И. Жилиев¹, Р.С. Борисов^{1,2}

¹Российский Университет Дружбы Народов

Российская Федерация, 117198, Москва, ул. Миклухо-Маклая, д. 6.

²Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук

Российская Федерация, 119991, Москва, Ленинский проспект, 29.

e-mail: dimzhi@mail.ru

Предложен новый способ дериватизации слабополярных карбонильных соединений для их изучения методом масс-спектрометрии с матрично-активированной лазерной десорбцией/ионизацией (МАЛДИ). Предложенный подход основан на взаимодействии аналитов с α,ω -N,N-диметиламиноалкиламины (2-диметиламиноэтиламин, 3-диметиламинопропиламин, 4-диметиламинобутиламин) с образованием оснований Шиффа и последующей кватернизацией N,N-диметиламиногруппы алкил (дейтероалкил) галогенидами с образованием аммониевых солей. В качестве объектов дериватизации были использованы некоторые алифатические и алициклические альдегиды, а также стероидные кетоны. Регистрацию масс-спектров производных проводили как в условиях МАЛДИ, так и с использованием наноструктурированной мишени. Полученные масс-спектры содержали интенсивные пики ионов, соответствующие катионным частям получаемых производных. Показано, что применение дейтерированных алкилгалидов позволяет получать изотопномеченные стандарты, которые в дальнейшем можно использовать для количественного анализа методом изотопного разбавления.

Reaction with α,ω -N,N-dimethylaminoalkylamines (2-dimethylaminoethylamine, 3-dimethylaminopropylamine, 4-dimethylaminobutylamine) to form Schiff bases followed by quaternization of N,N-dimethylamino group by alkyl (deuteroalkyl) halids to generate fixed-charge fragment has been suggested for characterization of carbonyl compounds by MALDI mass spectrometry. As model objects, some aliphatic aldehydes and alicyclic and steroid ketones were involved in modification. Not only MALDI conditions but also nanosructurized target provided recording the spectra revealing the peaks for cationic parts of derivatives. It was shown that the use of deuterated alkyl halids allows one to prepare deuterium-labeled standards for possible quantitative analysis by isotope dilution.

Среди «мягких» методов ионизации наибольшую популярность получили матрично-активированная лазерная десорбция/ионизация (МАЛДИ) и ионизация электрораспылением (ИЭР), которые являются эффективными средствами при анализе полярных, термически нестабильных, а также высокомолекулярных соединений. Не меньший интерес представляет и применение этих методов для анализа низкомолекулярных соединений. При этом, однако, зачастую требуется предварительная дериватизация аналитов с целью уменьшения их летучести, увеличения эффективности ионизации, увеличения молекулярной массы анализируемых веществ, а также получения конкретной информации относительно их структуры [1,2]. Одним из наиболее востребованных классов низкомолекулярных аналитов являются широко используемые в фармации и синтетической органической химии карбонильные соединения. Для анализа этих соединений с помощью масс-спектрометрии МАЛДИ проводится их дериватизация различными аминами, гидразинами и гидразидами с образованием обладающих высокой эффективностью десорбции/ионизации оснований Шиффа [3]. Интересен подход и с использованием для такой дериватизации реакционноспособных матриц, которые одновременно проявляют двойственные свойства: агентов для модификации аналитов и матриц для МАЛДИ [4-6]. Однако особенно перспективными для анализа карбонильных соединений выглядят реагенты, позволяющие вводить в молекулу аналита группу с фиксированным зарядом. Катионы соответствующих производных легко десорбируются, что позволяет регистрировать ожидаемые масс-спектры МАЛДИ или ИЭР. Известны коммерчески доступные дериватизационные агенты такого типа - реактивы Жирара Т и П [7]. Однако в случае применения этих агентов для количественного определения аналитов методом изотопного разбавления, получить их меченые аналоги затруднительно. В настоящей работе представлены предварительные результаты использования ранее не описанного типа реагентов для анализа карбонильных соединений методом масс-спектрометрии МАЛДИ. Эти соединения - α,ω -N,N-диметиламиноалкиламины - обладают терминальной первичной аминогруппой, которая способна вступать в реакцию с карбонилем с

образованием оснований Шиффа. При этом в составе таких дериватизационных агентов присутствует и N,N-диметиламиногруппа, способная взаимодействовать с алкилгалогенидами с образованием соответствующих аммониевых солей (рис.1.). Важным преимуществом предлагаемого метода является возможность использования для такой кватернизации легкодоступных изотопномеченных галогеналканов, что позволяет генерировать изотопномеченные стандарты непосредственно в ходе дериватизации.

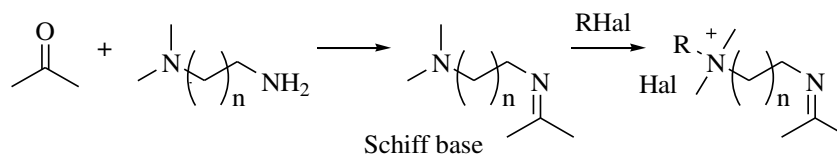


Рис.1. Схема дериватизации карбонильных соединений в присутствии α,ω -N,N-диметиламиноалкиламина и алкилгалогенида

В работе использовались коммерчески доступные соединения: алифатические альдегиды и кетоны (валеральдегид, 2-этилгексаналь, изогексаналь, додеканаль и 4-гептанон), циклогексанон и 2-адамantanон, стероиды (эстрон и тестостерон), α,ω -N,N-диметиламиноалкиламина (2-диметиламиноэтиламин, 3-диметиламинопропиламин, 4-диметиламинобутиламин), а также алкилгалогениды (метилюидид, этилюидид, тридегтерометилюидид, 2,2,2-тридегтерозэтилюидид). Зарегистрированные масс-спектры МАЛДИ производных, полученных как из индивидуальных соединений, так и их смесей, содержали только пики катионных частей этих молекул. Сравнение интенсивностей пиков ионов продуктов дериватизации с использованием алкилгалогенида и его меченого аналога показало, что эффективность десорбции/ионизации дейтеромеченных и немеченных производных практически идентична. Этот факт может быть использован для количественного анализа и профилирования альдегидов и кетонов в различных природных объектах.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, проект № 15-03-07616а.

Литература

1. V.G. Zaikin and J. Halket// A Handbook of Derivatives for Mass Spectrometry. IMP Publications, Chichester. - 2009.
2. Derivatization in mass spectrometry - Soft ionization mass spectrometry of small molecules/ V.G. Zaikin and J.M. Halket// Eur. J. Mass Spectrom. - 2006. - 12, 79. - doi: 10.1255/ejms.798.
3. The use of hydrazine-based derivatization reagents for improved sensitivity and detection of carbonyl containing compounds using MALDI-MSI/ B. Flinders, J. Morrell, P. Marshall, L. Ranshaw and M. Clench// Anal. Bioanal. Chem. - 2015. - 407, 2085. - doi: 10.1007/s00216-014-8223-8.
4. Hydrazide and hydrazine reagents as reactive matrices for MALDI-MS to detect gaseous aldehydes/ Y. Shigeri, S. Ikeda, A. Yasuda, M. Ando, H. Sato and T. Kinumi// J. Mass Spectrom. - 2014. - 49, 742. - doi: 10.1002/jms.3408.
5. Hydrazide and hydrazine reagents as reactive matrices for MALDI-MS to detect steroids/ Y. Shigeri, A. Yasuda, M. Sakai, S. Ikeda, H. Sato and T. Kinumi// Eur. J. Mass Spectrom. - 2015. - 21, 79. - doi: 10.1255/ejms.1336.
6. 2-Hydrazinoquinoline: a reactive matrix for matrix-assisted laser desorption/ionization mass spectrometry to detect gaseous carbonyl compounds/ Y. Shigeri, T. Kamimura, M. Ando, K. Uegaki, H. Sato, F. Tani, R. Arakawae and T. Kinumif// Eur. J. Mass Spectrom. - 2016. - 22. - doi: 10.1255/ejms.1413.
7. Derivatization for the characterization of neutral oxosteroids by electrospray and matrix-assisted laser desorption ionization tandem mass spectrometry: the Girard P derivative/ W.J. Griffiths, S. Liu, G. Alvelius and J. Sjöval// Rapid Commun. Mass Spectrom. - 2003. - 17, 924. - doi: 10.1002/rcm.1002.

УДК 542.61:547.836.3:544.344.012-14

ЭКСТРАКЦИЯ ИОНОВ МЕТАЛЛОВ *o*-ФЕНАНТРОЛИНОМ В РАССЛАИВАЮЩИХСЯ СИСТЕМАХ НА ОСНОВЕ АПАВ И НЕОРГАНИЧЕСКИХ КИСЛОТ

С.А. Заболотных

Институт технической химии Уральского отделения Российской академии наук
Российская Федерация, 614013, г. Пермь, ул. Академика Королева, д. 3.

e-mail: zabolotsveta@mail.ru

Исследовано влияние введения дополнительных органических комплексообразующих реагентов: *o*-фенантролина, бензотриазола, бензимидазола, на фазовые и экстракционные свойства расслаивающихся систем вода – сульфонол (додецилсульфат натрия, алкилбензолсульфонокислота) – хлороводородная (серная) кислота. Установлены интервалы концентраций кислот, при которых в системах наблюдается двухфазное жидкое равновесие с четкой границей раздела. В предложенных системах изучено межфазное распределение ряда ионов металлов: Fe(III), Fe(II), Co(II), Cu(II) и Ni(II), образующих с рассматриваемыми реагентами устойчивые комплексы.

The effect of the introduction of additional organic complexing agents, such as *o*-phenanthroline, benzotriazole, benzimidazole, on the phase and extraction possibilities of the stratified systems water – sulphonol (sodium dodecyl sulphate, alkyl benzene sulphonic acid) – hydrochloric (sulphuric) acid was investigated. The acid concentration intervals at which there is two-phase liquid equilibrium with a clear border section are established. The interphase distribution of metal ions: Fe(III), Fe(II), Co(II), Cu(II) and Ni(II), which form stable complexes with the reagents under consideration in the proposed systems was studied.

Водные растворы анионных поверхностно-активных веществ способны к расслаиванию на две жидкие фазы при введении различных высаливателей: минеральных кислот, солей металлов [1]. Подобные системы могут быть предложены в качестве безопасной альтернативы традиционным экстракционным системам, в которых применяются токсичные органические растворители.

В качестве анионных ПАВ изучены сульфонол (натрий алкилбензолсульфонаты на основе керосина общей формулы $C_nH_{2n+1}C_6H_4SO_3Na$, где $n = 12-18$), додецилсульфат натрия (SDS, $C_{12}H_{25}OSO_3Na$) и алкилбензолсульфонокислота (АБСК, общей формулы $C_nH_{2n+1}C_6H_4SO_3H$, где $n = 10-14$) [2, 3]. Эти системы обладали слабой экстракционной способностью, а интервал концентраций кислот, в котором наблюдалось двухфазное жидкое равновесие, был узким. Введение в них дополнительных органических комплексообразователей – антипирина, диантипирилметана и его гомологов существенно расширяло интервал содержания кислот и увеличивало извлечение ионов металлов [4, 5]. Производные пиразолона показали удовлетворительные результаты при экстракции ионов металлов, извлекающихся как по анионообменному механизму (Fe(III), Ga(III), Tl(III), Sn(II)), так и по координационному механизму (Sc(III), Zr(IV), Hf(IV)).

Экстракция ионов Fe(II), Co(II), Cu(II), Ni(II) производными пиразолона из хлоридных растворов незначительная, из сернокислых растворов практически не наблюдается. В связи с этим исследовано влияние введения в системы реагентов, образующих устойчивые комплексы с данными металлами: *o*-фенантролина (Phen), бензотриазола (БТА), бензимидазола (БИА), на фазовое состояние и экстракционные возможности водных расслаивающихся систем на основе предложенных анионных ПАВ. По результатам физико-химического анализа выбраны оптимальные соотношения компонентов для исследования экстракционной возможности систем, представленные в табл. 1.

Таблица 1

Концентрационные параметры проведения экстракции ($V_{\text{общ}} = 20,0$ мл)

Реагент		Сульфонол		SDS		АБСК	
Название	$m_{\text{реаг}}, \text{Г}$	HCl	H ₂ SO ₄	HCl	H ₂ SO ₄	HCl	H ₂ SO ₄
<i>o</i> -фенантролин	0,3	*	*	0,75-5,0	0,5-3,0	*	*
бензотриазол	1,0	0,2-5,0	0,1-4,0	0,2-5,0	0,1-3,0	0,0-4,0	0,0-3,0
бензимидазол	0,24	*	*	0,2-5,0	0,1-3,0	*	*

* – устойчивого расслаивания не наблюдалось.

В системах вода – SDS – HCl (H₂SO₄) при введении Phen фаза ПАВ мутная, в отсутствие ионов металлов окрашена в розовый цвет, вязкая; водная фаза прозрачная, бесцветная; между фазами наблюдается четкая граница раздела. При концентрации HCl от 0,75 до 3,5 моль/л фаза SDS находится внизу, при содержании кислоты 3,5 моль/л наблюдается инверсия фаз. В системе с H₂SO₄ фаза ПАВ сразу находится внизу.

В системе вода – SDS – HCl в присутствии *o*-фенантролина изучена экстракция ионов Co(II), Cu(II), Ni(II), Fe(II) и Fe(III) (рис. 1).

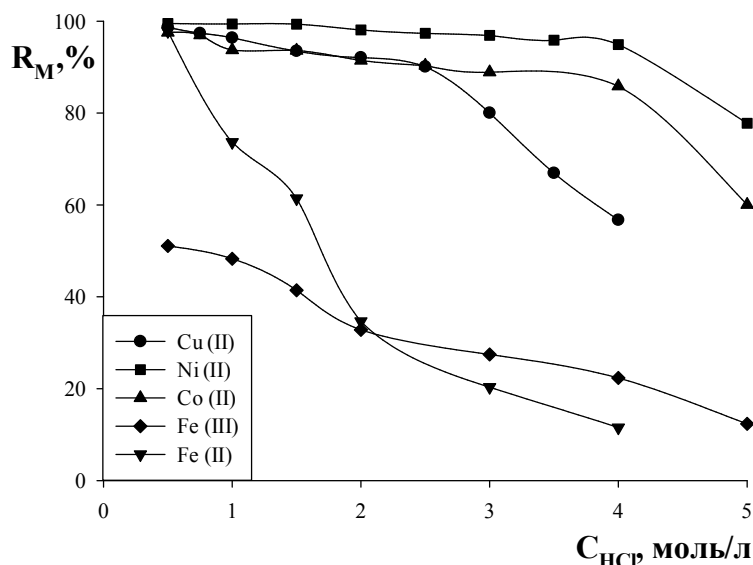


Рис. 1. Влияние концентрации HCl на экстракцию $2 \cdot 10^{-4}$ моль металлов *o*-фенантролином в системе вода – SDS – HCl.

Количественное извлечение никеля (II) и кобальта (II) наблюдается в интервале содержаний кислоты 0,5-4,5 моль/л. Медь (II) экстрагируется количественно до концентрации кислоты 2,5 моль/л, при увеличении содержания HCl в системе образуются осадки. Железо (II) извлекается более чем на 95% лишь при минимальной концентрации кислоты. Максимальное извлечение железа (III) составило 51%.

Изучена экстракция фенантролиновых комплексов ионов Co(II), Cu(II), Ni(II) и Fe(II) в системе вода – SDS – H₂SO₄ (рис. 2). На всем изученном интервале кислотности наблюдается количественная (>95%) экстракция ионов никеля (II). Медь (II) извлекается количественно до содержания кислоты 2,5 моль/л. Железо (II) и кобальт (II) экстрагируются более чем на 90 % до концентрации H₂SO₄ 1,0 моль/л.

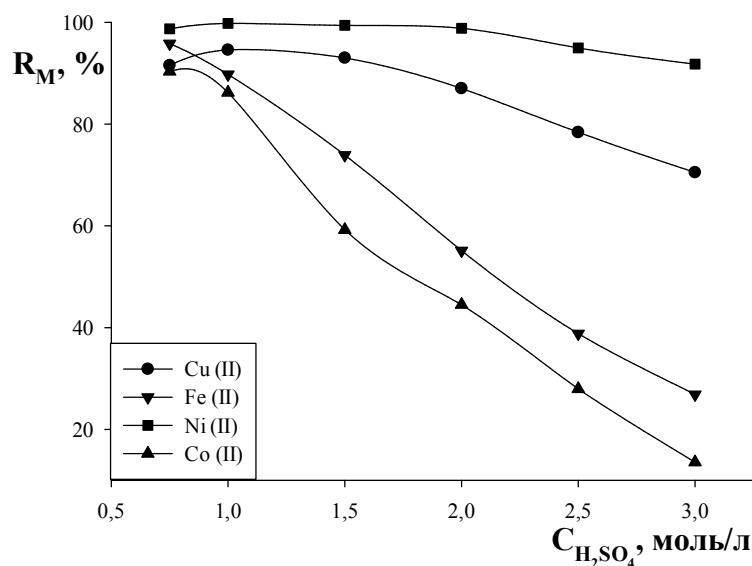


Рис. 2. Влияние концентрации H₂SO₄ на экстракцию $2 \cdot 10^{-4}$ моль металлов *o*-фенантролином в системе вода – SDS – H₂SO₄.

В присутствии БТА область двухфазного жидкого равновесия наблюдается во всех системах. Фаза ПАВ в отсутствие ионов металлов окрашена в коричневый цвет, вязкая, находится внизу, её объем не изменяется с увеличением концентрации кислоты и составляет 1,8 мл; водная фаза прозрачная, бесцветная; граница раздела фаз четкая.

При введении БИА в системы с SDS водная фаза бесцветная, прозрачная; между фазами наблюдается четкая граница раздела. Фаза ПАВ мутная, розового цвета, расположена внизу, вязкая, объем фазы остается постоянным при изменении концентрации кислоты и составляет 4,0 мл.

Основываясь на полученных результатах можно сделать вывод, что изученные системы, содержащие анионный ПАВ (сульфонол, SDS, АБСК), HCl (или H₂SO₄) в присутствии органических реагентов могут быть использованы для экстракции ионов металлов. В связи с тем, что некоторые реагенты (Phen, БТА) образуют с рассмотренными ионами металлов окрашенные комплексы, в дальнейшем возможна разработка методики их экстракционно-фотометрического определения, исключаящей из процесса экстракции пожароопасные, токсичные и легколетучие органические растворители.

Литература

1. Леснов А.Е., Денисова С.А. Гель-экстракция поверхностно-активными веществами // Вестник Пермского университета. Серия Химия. – 2014. – Вып. 1 (13). – С. 79–93.
2. Заболотных С.А., Денисова С.А. Изучение водных расслаивающихся систем на основе сульфонола // Вестник Пермского университета. Серия Химия. – 2014. – Вып. 1 (13). – С. 50–57.
3. Заболотных С.А., Леснов А.Е., Денисова С.А. Фазовые и экстракционные равновесия в системах вода – сульфонол – HCl (H₂SO₄) и вода – додецилсульфат натрия – HCl (H₂SO₄) // Журнал физической химии. – 2016. – Т. 90, № 10. – С. 1458–1464.
4. Заболотных С.А., Денисова С.А. Экстракция ионов металлов диантипирилалканами в системах вода – сульфонол (или додецилсульфат натрия) – неорганическая кислота // Вестник Пермского университета. Серия Химия. – 2016. – Вып. 1(21). – С. 7–15.
5. Заболотных С.А., Леснов А.Е., Денисова С.А. Гель-экстракция ионов металлов диантипирилалканами в водных расслаивающихся системах на основе алкилбензолсульфоукислоты // Вода: Химия и экология: Всероссийский научно-практический журнал. – 2017. – № 1. – С. 73–79.

НОВЫЙ ПОДХОД К АНАЛИЗУ ПАРАЛИТИЧЕСКИХ ТОКСИНОВ МОЛЛЮСКОВ В БИОЛОГИЧЕСКИХ ОБЪЕКТАХ МЕТОДАМИ MALDI И LC/MS

И.Н. Зубков¹, Г.А. Федорова², А.В. Кузьмин², О.И. Белых²

¹Иркутский государственный университет

Российская Федерация, 664003, г. Иркутск, ул. Карла Маркса, 1.

²СО РАН Лимнологический институт

Российская Федерация, 664033, г. Иркутск, ул. Улан-Баторская, 3.

e-mail: ilyagosldstein@gmail.com

Предложен новый подход к определению паралитических токсинов моллюсков (на примере сакситоксина), заключающийся в концентрировании целевых соединений с помощью твердофазной экстракции на аморфном угле, с последующей дериватизацией 2,4-динитрофенилгидразином и анализом методами MALDI и LC/MS.

The new method of paralytic shellfish toxins (on the example of saxitoxin) determination is suggested. The method consists of saxitoxin's concentration using solid phase extraction on amorphous carbon, followed by derivatization with 2,4-dinitrophenylhydrazine and further analysis by MALDI and LC/MS methods.

Массовое развитие цианобактерий в водоемах часто приводит к появлению в воде токсинов, среди которых самыми опасными являются нейротропные сакситоксин (STX) и его аналоги, совместно названные паралитическими токсинами моллюсков (paralytic shellfish toxins, PST). Анализ паралитических токсинов моллюсков методами масс-спектрометрии и жидкостной хроматографии/масс-спектрометрии (LC/MS) представляет собой сложную задачу вследствие высокой полярности определяемых веществ, большого числа аналогов и сложной матрицы, компоненты которой могут подавлять ионизацию целевых соединений.

Предложенная нами схема анализа состоит из следующих этапов: получение водного экстракта пробы, содержащей PST; концентрирование и очистка методом твердофазной экстракции (ТФЭ); дериватизация целевых соединений 2,4-динитрофенилгидразином (2,4-ДНФГ); качественный анализ методом MALDI; количественное определение методом LC/MS.

Получение водного экстракта выполнено в соответствии с методикой Lagos et al. [1], модифицированной следующим образом: к сухой биомассе добавляли 0,5М водный раствор уксусной кислоты, суспензию обрабатывали ультразвуком с помощью зонда, затем центрифугировали и отбирали супернатант. Для удаления неполярных примесей использовали экстракцию хлороформом.

Чрезвычайно низкие концентрации PST в большинстве природных объектов и сложность биологической матрицы обуславливают необходимость очистки и концентрирования проб. Вследствие высокой гидрофильности PST концентрирование целевых соединений выполнено с использованием картриджей (Supelclean ENVI-Carb Plus), специально разработанных для извлечения высокополярных веществ из водных растворов. Метод предложен в работе Boundya et al. [2] и модифицирован нами с учетом условий проведения анализа. Для кондиционирования картриджа использовали последовательно метанол и деионизованную воду. После нанесения пробы примеси элюировали водой, а целевые соединения – раствором гептафторбутановой кислоты в ацетонитриле. Элюат, содержащий целевые соединения, упаривали досуха на вакуумной центрифуге и сухой остаток перерастворяли в ацетонитриле.

Возможность протекания реакции между STX и 2,4-ДНФГ показана с использованием квантово-химических расчетов (метод CBS-QB3).

Проведен эксперимент по получению производного с использованием стандартного раствора STX. В результате проведенного MALDI/TOF (Bruker UltrafleXtreme) анализа в масс-спектре продуктов реакции обнаружен молекулярный ион $[M+H]^+$ с $m/z = 462,16$, соответствующий гидразону сакситоксина. Структура производного подтверждена данными MS² спектрометрии. Показано, что определение STX в виде гидразона характеризуется большей чувствительностью, чем прямое определение ($S/N \sim 1000$ и ~ 30 для гидразона и STX соответственно, при концентрации 300 нмоль/л).

Проведено исследование кинетики реакции между STX и 2,4-ДНФГ и выбраны условия ее проведения (соотношение реагента и субстрата, время проведения реакции, температура и интервал pH реакционной среды). Количественное определение STX в растворах выполнено методом LC/MS-TOF (Agilent 1200 (LC) и Agilent 6210 (MSD)). При проведении анализа отмечено улучшение хроматографических характеристик гидразона STX по сравнению с высокополярным гидрофильным сакситоксином (воспроизводимость времени удерживания; асимметрия пика).

Методика апробирована на экстрактах, полученных из цианобактериальных биопленок оз. Байкал. Для апробации отобраны пробы, показавшие положительный ПЦР-анализ на наличие генов, кодирующих синтез PST. Показано наличие STX в ряде проб: Чертов Мост (район п. Большие Коты, бентос, 16.06.2016), Ухан (мыс Ухан, бентос, 8.06.16), Листвянка (район п. Листвянка, бентос, 18.06.2016). Для вида *Nostoc Pruniforme* подтверждена продукция сакситоксина.

Литература

1. The first evidence of paralytic shellfish toxins in the freshwater cyanobacterium *Cylindrospermopsis raciborskii*, isolated from Brazil / Nestor Lagos [et al.] // *Toxicon*. – 1999. - №37. – С. 1359-1373.
2. M.J. Boundy, et al., Development of a sensitive and selective liquid chromatography–mass spectrometry method for high throughput analysis of paralytic shellfish toxins using graphitised carbon solid phase extraction, *J. Chromatogr. A* (2015), <http://dx.doi.org/10.1016/j.chroma.2015.01.086>

РЕНТГЕНОКОНТРАСТНЫЕ ВОДОРАСТВОРИМЫЕ ОКТАЭДРИЧЕСКИЕ КЛАСТЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ РЕНИЯ

А.А. Иванов^{1,2}, К.А. Брылёв^{1,3}, В.Ю. Тани^{1,3}, М.А. Шестопапов^{1,2,3}, Ю.В. Миронов^{1,3}

¹Институт неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН

Российская Федерация, 630090, г. Новосибирск, просп. ак. Лаврентьева, 3.

²Научно-исследовательский институт экспериментальной и клинической медицины

Российская Федерация, 630117, г. Новосибирск, ул. Тимакова, 2.

³Новосибирский государственный университет

Российская Федерация, 630090, г. Новосибирск, ул. Пирогова, 2.

email: ivanov338@niic.nsc.ru

Данная работа направлена на получение октаэдрических кластерных комплексов рения и изучение их физико-химических и биологических свойств. В ходе работы были изучены рентгеноконтрастные свойства и токсичность цианидных комплексов рения, а также получены новые водорастворимые комплексы с органическими лигандами. Все полученные соединения были охарактеризованы различными физико-химическими методами.

This work aims at synthesis of octahedral rhenium cluster complexes and studying their physicochemical and biological properties. In this research, radiocontrast properties and toxicity of cyanide rhenium complexes were studied and new water-soluble complexes with organic ligands were obtained. All compounds obtained were characterized by a number of physicochemical methods.

В последнее время химия октаэдрических кластерных комплексов рения с общей формулой $[\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}\text{L}_6]^n$ (Q = S, Se, Te, L = органический или неорганический лиганд) интенсивно развивается. Данные соединения обладают рядом перспективных физико-химических свойств (люминесценция в видимой и ближней ИК областях, рентгеноконтрастность и окислительно-восстановительные свойства), благодаря которым они могут быть использованы как агенты для биологии и медицины. Однако, на настоящий момент известно мало примеров водорастворимых кластерных комплексов рения. Также стоит отметить, что рентгеноконтрастные и биологические свойства до настоящего момента не были детально изучены.

В данной работе в первую очередь были изучены рентгеноконтрастные свойства металлокластерных цианидных комплексов в сравнении с известным органическим препаратом. Было показано, что наилучшими показателями обладает комплекс с кластерным ядром $\{\text{Re}_6\text{Te}_8\}^{2+}$. Исследования *in vivo* и *in vitro* токсичности данных комплексов показали, что соединение $\text{Na}_4[\{\text{Re}_6\text{Te}_8\}(\text{CN})_6]$ обладает наименьшей токсичностью. Также была продемонстрирована возможность применения данного комплекса в ангиографии. Однако, комплекс $\text{Na}_4[\{\text{Re}_6\text{Te}_8\}(\text{CN})_6]$ имеет высокую осмолярность, что делает невозможным его использование в медицине.

Второй этап работы заключался в получении более биосовместимых кластерных комплексов путем включения в структуру таких органических лигандов, как 3,3'-[(3-амино-3-оксопропил)фосфандиил]дипропионовая кислота ($\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO})_2(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CONH}_2)$), *трис*-(2-карбоксиэтил)фосфин ($\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO})_3$), 3-(дифенилфосфино)пропионовая кислота ($\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$) и 1,2,3-триазол (1,2,3-trzH). Взаимодействием кластерных комплексов $\text{K}_4[\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}(\text{OH})_6] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, содержащих лабильные лиганды, с вышеперечисленными органическими соединениями в гидротермальных условиях или в расплаве лиганда были получены новые водорастворимые соединения состава $\text{Na}_2\text{H}_8[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO})_2(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CONH}_2))_6]$ (рис. 1) (1), $\text{Na}_2\text{H}_{14}[\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}(\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO})_3)_6]$, $\text{M}_4[\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{COO})_6]$ и $\text{K}_4[\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}(\text{tr}_z)_6]$ (Q = S, Se, M = K, Na). Все полученные соединения были охарактеризованы различными физико-химическими методами.

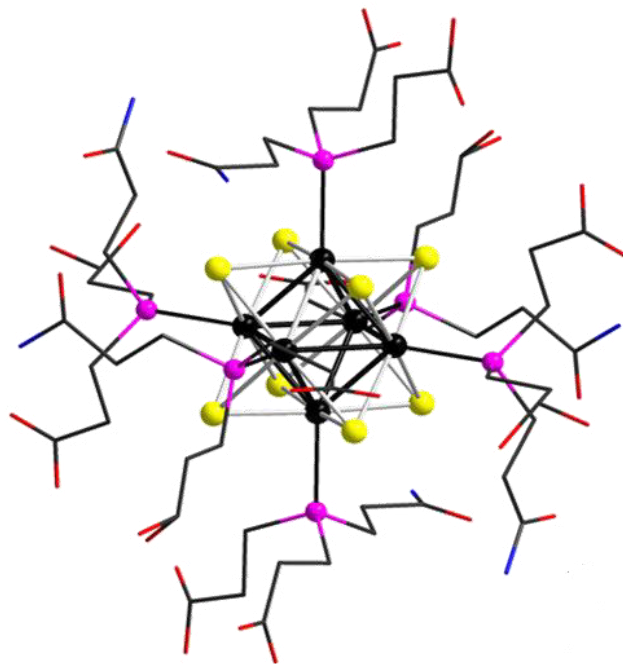


Рис. 1. Структура кластерного аниона $[\text{Re}_6\text{Se}_8](\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO})_2(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CONH}_2))_6]^{10-}$

В случае соединения (1) было показано снижение токсичности по сравнению с цианидными комплексами рения, а также продемонстрирована возможность применения таких комплексов как агентов для компьютерной томографии.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект 15-15-10006).

КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ КРЕМНИЕВЫХ ФАЗ ПРИ ВВЕДЕНИИ МОДИФИЦИРУЮЩЕЙ СМЕСИ В РАСПЛАВ СИЛУМИНА

Л.А. Казанцева¹, М.П. Калашников², И.А. Курзина¹

¹Национальный исследовательский Томский государственный университет
Российская Федерация, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 36.

²Национальный исследовательский Томский политехнический университет
Российская Федерация, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 34.

e-mail: kazantseva2911@mail.ru

Рассмотрены структурные особенности формирования Si фаз при кристаллизации сплава АК7ч в эвтектической области при введении модифицирующей смеси 0,5 % оксидов тугоплавких металлов и криолита + 0,5 % зарубежного флюса «Arsal 2120». Установлено, что введение модификатора способствует равномерному распределению эвтектических областей по объему материала, уменьшению среднего размера кристаллов выделяемого эвтектического β -Si.

The structural features of the formation of Si phases during the crystallization of the AK7ch alloy in the eutectic region when introducing the modifying mixture based on 0.5 % oxides of refractory metals and cryolite + 0.5 % «Arsal 2120» foreign flux are considered. It has been established that the introduction of the modifier provide a uniform distribution of the eutectic regions over the volume of the material. Decrease in the average crystal size of the eutectic β -Si has been achieved after introduction of the modifiers.

Введение. Благодаря высокой жидкотекучести, свариваемости, устойчивости к коррозии, низкой склонности к образованию трещин и достаточно высоким механическим свойствам, силумины занимают первое место по применению в литейном производстве [1]. Однако, наличие в структуре литого силумина слабо разветвлённых дендритов α -Al, обрамлённых по границам дендритных ячеек хрупкой сеткой крупных эвтектических Si кристаллов и включений интерметаллидов, обуславливает невысокие прочностные характеристики и низкую пластичность силуминов. Кристаллизация Si фазы существенно влияет на эксплуатационные характеристики материала. Добавки других химических элементов могут значительно изменить механические свойства алюминиевых изделий. Введение в расплав модификатора является перспективным способом повышения функциональных свойств материалов. Целью работы являлось изучение влияния модифицирующей смеси на структурно-фазовое состояние сплава АК7ч при кристаллизации расплава в эвтектической области.

Материалы и методы исследования. В качестве материалов для исследований в работе использован промышленный алюминиевый сплав марки АК7ч системы Al-Si (химический состав по ГОСТ 1583-93). В качестве модифицирующей смеси (МС) использовали смесь на основе 0,5 % ультрадисперсных порошков (УДП) оксидов тугоплавких металлов (TiO₂, ZrO₂) и криолита (Na₃AlF₆) + 0,5 % зарубежного флюса «Arsal 2120». Химический состав МС приведен в таблице 1.

Таблица 1

Состав и количество модифицирующей смеси

Количество МС в расплаве, масс. %	Тип МС	Химический состав МС, масс. %
1	смесь УДП оксидов тугоплавких металлов и криолита	46,5 F; 14,3 O; 11,6 Na; 9,6 Al; 6,7 Zr; 5,8 Ti; 3,3 K; 2,2 Ca
	флюс «Arsal 2120»	20,9 O; 20,2 Cl; 19,8 F; 18,8 Na; 14,4 K; 2,9 S; 2,3 Si; 0,4 Mg; 0,1 Al; 0,1 Ca; 0,03 Cr; 0,04 Br; 0,02 Fe; 0,01 P

Контрольным образцом служил исходный немодифицированный сплав АК7ч. Для изучения структурно-фазового состава Al-Si образцов использовали просвечивающую электронную микроскопию (ПЭМ).

Результаты. Авторами работы [2], с помощью рентгенофазового анализа и растровой электронной микроскопии установлено, что структура исходного сплава АК7ч и сплава АК7ч полученного при введении смеси 0,5 % УДП оксидов и криолита + 0,5 % зарубежного флюса

«Arsal 2120» в количестве 1 масс.%, представляет собой α -твердый раствор на основе Al, по которому распределены выделения β -Si фазы и Fe-содержащих фаз α -(Al₂FeSi) и β -(Al₃FeSi). Ранее в работе [3] приведены результаты исследования микроструктуры исходного сплава АК7ч с помощью ПЭМ. Показано, что частицы β -Si в исходном немодифицированном сплаве АК7ч формируются в виде цепочек. Колонии частиц β -Si располагаются внутри зерна алюминия хаотически.

В сплаве АК7ч после введения в расплав смеси 0,5 % УДП оксидов и криолита + 0,5 % зарубежного флюса «Arsal 2120» по данным ПЭМ наблюдается наличие пластинчатых частиц β -Si (рис.1), длина которых может достигать порядка 2...10 мкм.

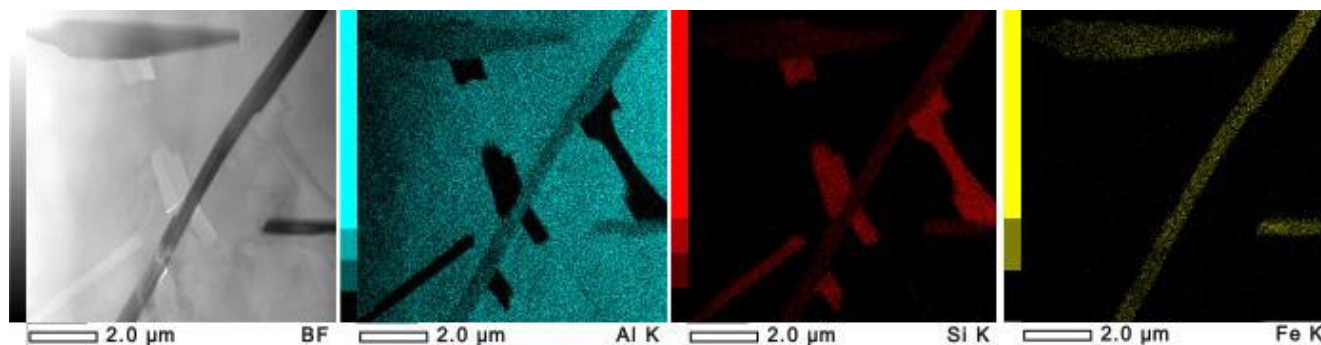


Рис.1. Электронно-микроскопическое изображение сплава АК7ч после введения МС 0,5 % УДП оксидов и криолита + 0,5 % зарубежного флюса «Arsal 2120»: пластинчатые частицы β -Si (светлопольное изображение и картирование участка)

Также по данным ПЭМ в модифицированном сплаве АК7ч обнаружено присутствие мелкодисперсных частиц β -Si (рис.2). Частицы в матрице алюминия располагаются хаотически.

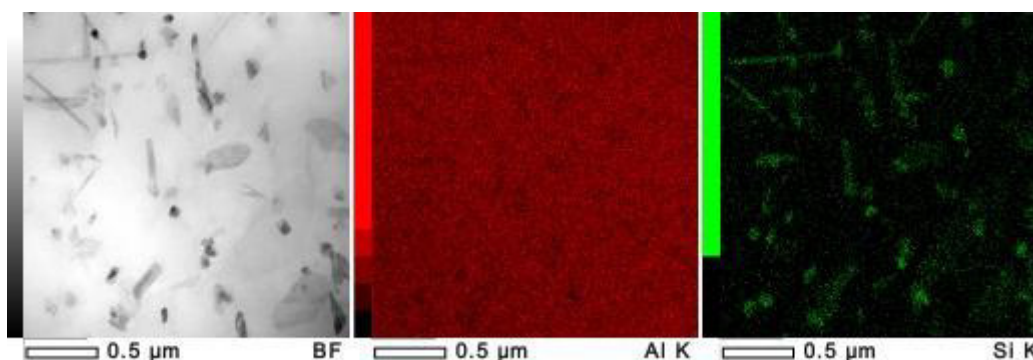


Рис.2. Электронно-микроскопическое изображение сплава АК7ч после введения МС 0,5 % УДП оксидов и криолита + 0,5 % зарубежного флюса «Arsal 2120»: мелкодисперсные частицы β -Si (светлопольное изображение и картирование участка)

Заключение. В настоящей работе исследовано влияние модифицирующей смеси 0,5 % УДП оксидов и криолита + 0,5 % зарубежного флюса «Arsal 2120» на особенности формирования β -Si фазы в процессе охлаждения сплава АК7ч. Установлено формирование двух типов кристаллов кремния. Пластинчатые кристаллы кремния выделяются при кристаллизации эвтектической смеси (α -Al и β -Si). В эвтектической области кремний имеет преимущественно форму пластин или игольчатых выделений. Модифицирующая смесь оказывает влияние на форму и локализацию выделяемых кристаллитов кремния.

Литература

1. Wang Q.G. // Metall. Mater Trans. A. – 2003. – V. 34A. – P. 2887–2899.
2. A.P. Zykova, L.A. Kazantseva, I.A. Kurzina, V.Kh. Dammer, A.V. Chumaevaskii. Influence of the Modifying Ability of Various Compositions on the Microstructure and Properties of the АК7ch Alloy // Russian Journal of Non-Ferrous Metals, 2015, Vol. 56, No. 6, pp. 593–598.
3. A.P. Zykova, L.A. Kazantseva, I.A. Kurzina. The effect of ultrafine powders on the structural formation processes and mechanical properties of Al–7%Si alloy // AIP Conference Proceedings. – 2016. – P. 3–7.

ПРИМЕНЕНИЕ ХРОМАТО-ДЕСОРБЦИОННЫХ МИКРОСИСТЕМ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ АЦЕТОНА В ВЫДЫХАЕМОМ ВОЗДУХЕ

Д.Д. Карапетян, А.Э. Игитхянян, И.А. Платонов, И.Н. Колесниченко
«Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева»
(Самарский университет)
Российская Федерация, 443086, г. Самара, Московское шоссе, 34.
e-mail: dianik2@mail.ru

В работе представлены результаты исследований по разработке методических приемов, позволяющих повысить точность количественного определения биомаркеров в выдыхаемом воздухе, за счет использования хромато-десорбционных микросистем (ХДМС) инъекционного типа. Сравнительный анализ реализации предложенного способа и стандартных процедур показал целесообразность применения ХДМС.

The results of developing methods increasing accuracy of biomarker quantitative determination in exhaled air are shown, it has been achieved by using the injection type of chromato-desorption microsystems. The expediency of using chromato-desorption microsystems comparing to standard methods has been shown.

В соответствии с официальной статистикой Всемирной Организации здравоохранения [1] численность лиц, больных сахарным диабетом увеличилась до 422 миллионов. Известно, что сахарный диабет может привести к различным медицинским осложнениям, таким как почечная недостаточность, ампутация конечностей, слепота, инфаркт и инсульт, поэтому ранняя диагностика данного заболевания является актуальной задачей.

Для диагностики и мониторинга сахарного диабета используются рутинные лабораторные тесты: обнаружение повышенного содержания сахара в крови (гипергликемия) и в моче (глюкозурия). Недостатком известных способов является их трудоемкость и инвазивность, что приводит к физическому и эмоциональному дискомфорту пациента. В связи с этим одной из наиболее острых проблем современной медицины является разработка неинвазивных методов определения уровня глюкозы в крови, необходимое для больных сахарным диабетом.

В настоящее время активно изучается состав выдыхаемого воздуха и возможности применения его анализа для ранней диагностики и мониторинга болезней, что позволит снизить затраты на медицинскую диагностику и улучшить качество жизни пациентов. Выдыхаемый воздух представляет собой многокомпонентную газовую смесь, в которой присутствуют более 800 химических соединений. Около 20 из них наиболее чувствительны к изменению функционального здоровья, они уже сегодня могут быть предикторами некоторых заболеваний. Например, в исследованиях [2-3] отмечается, что концентрация ацетона в выдыхаемом воздухе связана с уровнем глюкозы в крови, что обуславливает возможность использования ацетона в качестве биомаркера сахарного диабета. При этом развитие неинвазивной диагностики сдерживается отсутствием оптимизированного метода для количественного определения микроколичеств ацетона, находящегося в выдыхаемом воздухе. Одним из лимитирующих факторов, определяющих точность и скорость выполнения измерений биомаркеров в выдыхаемом воздухе, является адекватный пробоотбор и пробоподготовка, исключающие внесение дополнительных примесей.

Цель данного исследования - разработка методических приемов и средств для количественного определения ацетона в выдыхаемом воздухе.

Для решения поставленной задачи были изготовлены хромато-десорбционные микросистемы (ХДМС), представляющие собой медицинские иглы длиной 40 мм и внутренним диаметром 0,5 мм, заполненные сорбентом с известным количеством аналита. Известно, что поверхностно-слойные сорбенты, модифицированные сорбционно-активными неорганическими солями, обладают большой адсорбционной емкостью, химической инертностью и термической стабильностью, позволяют проводить процесс концентрирования пробы с прямой термической десорбцией примесей для перевода их в газовый хроматограф, сокращая тем самым время, увеличивая чувствительность анализа [4]. В связи с этим целесообразно изучение потенциальной возможности применения сорбентов такого типа для изготовления хромато-десорбционных

микросистем, предназначенных для получения газовых смесей, содержащих микроколичества ацетона.

Экспериментально изучены стандартные методы и приёмы определения летучих органических соединений на примере ацетона в воздушных средах и разработаны микроаналитические хромато-десорбционные системы. Установлено, что при дискретном дозировании газовой смеси, содержащей нормируемое количество ацетона, ресурс работы ХДМС составляет не менее 6 циклов. При этом возобновляемый ресурс системы составил не менее 4 циклов.

Следует отметить, что применение разработанных микроаналитических систем обладает рядом преимуществ, главными из которых являются простота аппаратного оформления, универсальность, экономичность, экспрессность и возможность автоматизации анализа.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках государственного задания на выполнение работ (проект №4.6875.2017/БЧ).

Литература

- 1 Глобальный доклад по диабету ВОЗ, 2016 г.
2. M. G. Zhou, Y. Liu, W. W. Li et al., "Investigation and identification of breath acetone as a potential biomarker for type 2 diabetes diagnosis," Chinese Science Bulletin, 2014.
3. Galassetti P. R. Breath ethanol and acetone as indicators of serum glucose levels: an initial report / P. Galassetti [et al.] // Diabetes. Technol. Ther. – 2005. – Vol. 7 (1). – P. 115–23.
4. Родинков, О.В. Композиционные сорбенты на основе неорганических солей для экспрессного концентрирования низкомолекулярных полярных органических соединений из влажного воздуха с последующим газохроматографическим определением / О.В. Родинков, Г.А. Журавлёва, А.А. Маслякова, М.В. Петрова, Л.Н. Москвин // Журн. аналит. химии. 2014. №4. С. 390-394.

ИЗУЧЕНИЕ СОСТАВА ВОДНОЙ ВЫТЯЖКИ ГУБКИ ЛИСТВЕННИЧНОЙ

К.А. Кислова, Н.Ф. Апрелькова

Иркутский государственный университет

Российская Федерация, 663003, г. Иркутск, ул. Карла Маркса 1.

e-mail: kristina.kislowa@yandex.ru

Методами потенциометрии, полярографии и тонкослойной хроматографии изучен состав водной вытяжки из губки лиственничной (Laricis fungus). Показано, что в состав входят янтарная, лимонная, агарциновая кислоты и дигидрокверцетин.

Potentiometry, polarography and thin-layer chromatography methods were used to study the composition of aqueous extract from a sponge larch (Laricis fungus). It is shown that the composition includes succinic, citric, agaric acids and dihydroquercetin.

Одним из перспективных путей при разработке новых лекарственных средств является поиск новых биологически активных соединений среди природных объектов. К числу таких объектов можно отнести лиственничную губку, которая имеет несколько названий: трутовик лиственничный (гарик, белый трут, агарикус и др.). Латинское название – Laricis fungus. Гриб паразитирует преимущественно на лиственнице, образуя на ее стволах крупные «плодовые» тела, чрезвычайно горькая мякоть которых обладает лекарственными свойствами. Основным действующим веществом лиственничной губки является агарциновая кислота (α -цетиллимонная кислота, АК), обладающая слабительным, кровоостанавливающим действием. Авторы работы [1] отмечают, что агарциновая кислота угнетает клеточное дыхание, что особенно ценно при раковых новообразованиях. Разработаны методики выделения и очистки агарциновой кислоты из плодового тела трутовика лекарственного. Для экстракции предложен этиловый спирт [2].

Учитывая, что органическое вещество лиственничной губки представляет собой очень сложную смесь органических соединений, обладающих различной физиологической и биологической активностью, можно предполагать, что при изменении условий будут получаться экстракты, отличающиеся по составу. Для исследования нам был предоставлен высушенный образец, полученный экстракцией водой из измельченной губки лиственничной, выход составил 5,4%. Предполагалось, что основным компонентом является агарциновая кислота.

Несмотря на то, что это водный экстракт, исследуемый образец плохо растворяется в воде и лучше в спирте. Для изучения состава образца нами использованы метод тонкослойной хроматографии, потенциометрический и полярографический методы.

В методе тонкослойной хроматографии использовали различные растворители:

1. Смесь *n*-бутилового спирта, муравьиной кислоты, воды в соотношении 4:1:5; проявитель - 0,05% раствор бромфенолового синего в 96% спирте-ректификате.

Растворы свидетелей: яблочная, янтарная, лимонная кислоты и дигидрокверцетин.

2. Хлороформ : уксусная кислота : вода в соотношении 13:2,5:1. Пятна рассматривали в УФ-свете при длине волны 365 нм.

В обоих случаях использовали пластинки «Сорбфил». В результате исследований установлено, что в состав образца входит янтарная, лимонная, агарциновая кислоты и дигидрокверцетин.

Для определения ДКВ применили метод полярографии переменного тока. Рабочий электрод – ртутный капаящий, электрод сравнения – хлорсеребряный, вспомогательный электрод – платиновый. Фоновый электролит – 0,07 М фосфатный буферный раствор (рН 3,0). Установлено, что содержание ДКВ в пробе составляет 23,7%. В литературных источниках нет сведений о наличии ДКВ даже в спиртовой вытяжке из губки лиственничной.

Количественное определение АК проводили потенциометрическим методом. Индикаторный электрод – стеклянный, вспомогательный – хлоридсеребряный электрод, заполненный насыщенным раствором хлорида калия. Титрант - 0,05 М спиртовой раствор гидроксида калия [3]. Объем титранта, пошедший на титрование, определяли по дифференциальным кривым

титрования. В пробе, растворенной в воде, содержание АК составляет 11,6%, а в спиртовом растворе - 34,5%. Такая разница объясняется различной растворимостью кислоты в воде и спирте.

Литература

1. Патент №2257222 РФ. Комплексная переработка гриба трутовика лекарственного (*Fomitopsis officinalis* (Vill.:Fr.) Bond/et Sing.) / В.М. Ушанова, У.С. Ооржак, В.И. Канзай / Оpubл. 27.07.04. 10 с.
2. Патент №2330676 РФ. Способ получения агарициновой кислоты / А.Ю. Айрапетова, П.А. Цуканова, М.В. Гаврилин, Т.А. Шаталова / Оpubл. 10.08.08. 8 с.
3. Мезенова Т.Д., Дмитриев А.Б., Айрапетова А.Ю., Гаврилин М.В. Количественное определение агарициновой кислоты потенциометрическим методом. // Химия растительного сырья. –2009.– №3. –С. 177–178.

УДК 543.554.4

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СУЛЬФОНАМИДОВ В АПРОТОННОМ ДИПОЛЯРНОМ РАСТВОРИТЕЛЕ ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДЕ

О.В. Клоос¹, Г.Б. Недвецкая¹, Ю.А. Айзина^{2,3}

¹ Иркутский государственный университет

Российская Федерация, 664003, г. Иркутск, ул. Лермонтова, 126.

² Иркутский институт химии им. А. Е. Фаворского СО РАН

Российская Федерация, 664003, г. Иркутск, ул. Фаворского, 1.

³ Иркутский национальный исследовательский технический университет

Российская Федерация, 664074, Иркутск, ул. Лермонтова, 83.

e-mail: olga.kloos.94@mail.ru

Оптимизирован метод алкилирования ароматических соединений. Синтезированы сульфонамидные соединения по разработанной методике. Получены глицины. Изучена NH-кислотность синтезированных соединений потенциометрическим методом.

The method for the alkylation of aromatic compounds has been optimized. Sulfonamide compounds have been synthesized by the developed method. Glycines were obtained. The NH-acidity of the synthesized compounds was studied by the potentiometric method.

Сульфонамиды представляют собой чрезвычайно важный класс соединений, которые применяются в органическом синтезе, сельском хозяйстве и медицине [1, 2]. Реакционная способность и спектр практически значимых свойств сульфонамидов во многом определяется их NH-кислотностью (рK_A). Биологическая активность обусловлена наличием одного или нескольких фармакофорных фрагментов.

В настоящее время актуальной задачей является оптимизация метода получения продуктов С-амидоалкилирования имидами сульфоновых кислот (сульфонилиминов) за счет подбора условий реакции (катализатора, времени протекания процесса, скорости перемешивания, температуры и др.). С целью оптимизации метода алкилирования ароматических соединений имидами, нами синтезирован по известной методике [3, 4] 4-хлор-N-[2,2,2-трихлорэтилиден]бензолсульфонамид и вовлечен в процесс алкилирования бензола. В эксперименте варьировали: объем трихлорэтилена и бензола, соотношение концентрированной серной кислоты к оксиду фосфора (катализатор), время проведения процесса. Установлено, что максимальных выходов продукта алкилирования (до 85%) удается достичь за 5 часов при соотношении компонентов катализатора (2:0,5) г, в объемах трихлорэтилена (20 мл) и бензола (3 мл).

В выбранных условиях были синтезированы продукты алкилирования бензола, толуола, фенола, крезола, тиофена и 2,5-дихлортиофена (рис.1.). При этом изомеры продуктов не выявлены.

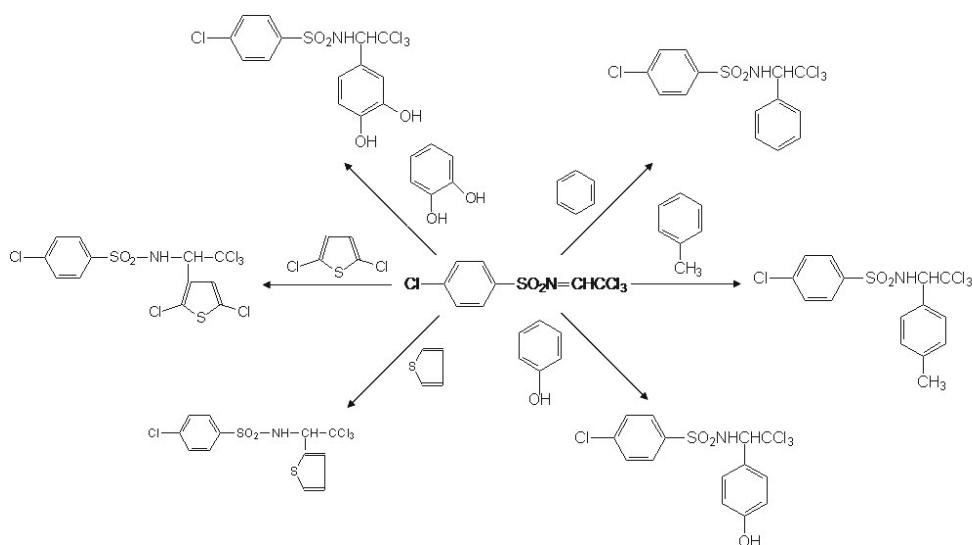


Рис. 1. Схема синтеза сульфонамидов

Известно [5], что щелочной гидролиз продуктов алкилирования протекает селективно по трихлорметильной группе и является удобным методом синтеза N-арилсульфонил- α -(арил)глицинов. С целью получения новых представителей ряда арилглицинов проведен синтез в этих условиях. Показано, что продукты алкилирования толуола, тиофена и 2,5-дихлортиофена при действии водной щелочи подвергаются гидролизу селективно по трихлорметильной группе с образованием солей N-арилсульфонил- α -(толил, тиенил)глицинов (рис.2.).

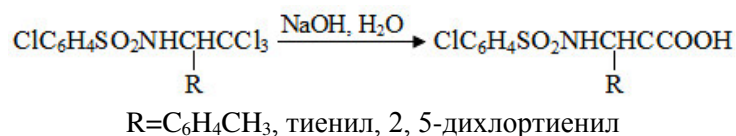


Рис.2. Схема щелочного гидролиза

Наиболее интенсивно процесс гидролиза протекает при нагревании реакционной массы до 50-60 °С, время реакции в этом случае не превышает 5 ч. После подкисления образующегося щелочного раствора удается выделить с выходом до 50% соответствующие глицины, представляющие интерес как перспективные биологически активные соединения, аналогичные N-сульфонилзамещенным α -арилглицинам [4].

Структура полученных соединений доказана спектральными методами ЯМР-, ИК-спектроскопии, состав подтвержден данными элементного анализа.

Кислотно-основные свойства новых сульфонамидов (NH–кислотность) и глицинов (NH–кислотность, COOH–кислотность) изучены потенциометрическим методом в среде основного растворителя – диметилсульфоксида [6]. Определение констант диссоциации (pK_A) исследуемых соединений выполняли потенциометрическим методом на рН–метре – иономере «Эксперт–001». Константы диссоциации веществ рассчитывали по методу Гендерсона. В качестве стандарта использовали бензойную кислоту (pK_A (ДМСО)=11.0).

Экспериментально найденные значения констант диссоциации соединений в среде ДМСО представлены в табл. 1. Здесь же приведены структурные формулы соединений; их потенциалы полунейтрализации (E_{1/2}); высота скачка потенциала на кривых титрования (ΔE); коэффициенты вариации (V).

Таблица 1

Константы диссоциации сульфонамидов в растворителе ДМСО (n=3, p=0.95, t=4.30)

№	Вещество	E _{1/2} , mV	ΔE , mV	pK _A ± Δ pK _A	V, %
1		-263	123	10,7±0,04	0,2
2		-332	132	11,89±0,15	0,5
3		-330	87	11,85±0,09	0,3
4		I +45 II -195 III -345	213 133 70	5,45±0,12 8,63±0,06 10,07±0,06	1,7 0,6 0,5
5		-304	165	11,41±0,07	0,2
6		-288	178	10,89±0,15	0,6
7		I -115 II -340	165 120	8,12±0,06 11,93±0,01	0,5 0,6
8		I -140 II -315	113 178	8,63±0,15 11,51±0,08	1,7 0,7
9		-253	185	10,47±0,10	1,0

Определенные величины констант диссоциации соединений характеризуются высокой внутрилабораторной прецизионностью, коэффициент вариации колеблется в пределах 0.2– 1.7%. Показана возможность количественного потенциометрического определения сульфонамидов в диметилсульфоксиде. Правильность оценена методом «введено-найдено».

Литература

1. Поиск экологически безопасных средств защиты от переносчиков клещевого энцефалита / Т. И. Дроздова, А. Н. Мирскова, Г. Г. Левковская // ЖОрХ. – 2002. – Т. 38, № 2. – С. 131-132.
2. Оценка инсектицидной и акарицидной активности сульфонамидополихлорэтилированных гетаренов / А. Я. Никитин, Ю. А. Козлова, Н. И. Шашина, О. М. Германт и др. // Дезинфекционное дело, 2010. № 3. – С. 26-32.
3. N-Функциональнозамещенные имины полихлор(бром)альдегидов и кетонов / Г. Г. Левковская, Т. И. Дроздова, И. Б. Розенцвейг, А. Н. Мирскова // Успехи химии. – 1999. № 68. – С.638-662.
4. N-(2,2,2-трихлорэтилиден)- и N-(1-гидрокси-2,2,2-трихлорэтил)амиды в реакции C-амидоалкилирования функциональнозамещенных ароматических соединений / Ю. А. Айзина, И. Б. Розенцвейг, Г. Н. Розенцвейг, Г. Г. Левковская, и др. // ЖорХ. – 2002. – Т.38, вып.2. – С. 256-259.
5. Синтез N-арилсульфонил- α -тиенилглицинов из амидотрихлорэтилзамещенных тиофенов / Ю. А. Айзина, И. Б. Розенцвейг, И. А. Ушакова, Г. Г. Левковская и др. // ЖорХ. – 2005. – Т.41, вып.3. – С. 1426-1427.
6. Сульфонамиды и их кислотные свойства в диметилсульфоксиде / О. В. Клоос, Г. Б. Недвецкая, Ю. А. Айзина, И. Б. Розейнцвейг // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. – 2016. – Т.6, №2. – С. 23-29.

**ИССЛЕДОВАНИЕ ДИСУЛЬФОНИЕВЫХ СОЛЕЙ НА ОСНОВЕ ТИАЦИКЛАНОВ
МЕТОДОМ ТАНДЕМНОЙ ЭЛЕКТРОРАСПЫЛИТЕЛЬНОЙ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ**А.В. Козлов¹, Р.С. Борисов^{1,2}, В.Г. Заикин¹¹ФГБУН Институт нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева РАН
Российская Федерация, 119991, Москва, Ленинский пр., 29.²Российский университет дружбы народов
Российская Федерация, 117198, Москва, ул. Миклухо-Маклая, 6.e-mail: a.kozlov@ips.ac.ru

Для исследования и анализа малополярных органических сульфидов методом масс-спектрометрии с ионизацией электрораспылением (ИЭР) предложено их предварительное превращение в дисульфониевые соли. Возможности предлагаемой методологии продемонстрированы на примере различных тиацикланов и их алкилзамещенных аналогов. В качестве алкилирующих агентов использовали различные α,ω -дибромалканы и дибромксилены. Полученные дисульфониевые соли ранее масс-спектрометрическими методами не исследовались. Влияние структуры дисульфониевых катионов на характер их фрагментации при активации соударением может быть использовано с целью дифференциации структурных изомеров.

Preliminary conversion of nonpolar organic sulfides into disulfonium salts was proposed for their study and analysis by electrospray/ionization (ESI) mass spectrometry. General possibilities of the suggested methodology were demonstrated on examples of different thiacyclanes and their alkyl-substituted analogues. Various α,ω -dibromoalkanes and dibromoxylenes were tested as alkylating agents. The disulfonium salts obtained were not previously studied by any mass spectrometric method. The effect of the disulfonium dications structure on their collision-induced fragmentation can be used for the differentiation of regioisomers.

Масс-спектрометрия, основанная на ионизации электрораспылением (ИЭР), как правило, применяется для изучения полярных органических веществ. Однако проводятся обширные исследования, направленные на ее использование и для анализа неполярных и малополярных соединений. Один из наиболее распространенных способов пробоподготовки таких аналитов включает их предварительную химическую модификацию, причем особенно эффективным представляется метод дериватизации с введением фрагмента с фиксированным зарядом. В результате формируются солеобразные продукты, обладающие пониженной летучестью, но, в то же время, высокой склонностью к десорбции ионов за счет уже заготовленного заряженного фрагмента. В настоящем докладе описывается применение предварительного S-алкилирования дибромидами для изучения органических сульфидов, в частности, тиацикланов методом ИЭР с упором на установление влияния структурных особенностей дисульфониевых солей на их фрагментацию в условиях активации соударением.

Для исследования были взяты различные 2- и 3-алкилзамещенные тианы и тиоланы, изомерные 2- и 3-тиабицикло[4.4.0]декань, 7- и 8-тиабицикло[4.3.0]нонаны, а также их алкилзамещенные аналоги. Их S-алкилирование дибромалканами и дибромксиленами, как правило, приводило к образованию соответствующих дисульфониевых солей. Реакцию проводили путем смешивания сульфида и дибромида в ацетонитриле при 70 °С в соотношении 2:1 в присутствии перхлората натрия [1]. Реакция проходила в течение суток при использовании дибромксиленов и 2 суток в случае дибромдодекана (рис. 1).

Было установлено, что реакция полиалкилирования не протекает при использовании дибромалканов с короткой углеводородной цепочкой и близким расположением атомов брома (например, 1,2-дибромэтана, 1,3-дибромпропана, 1,4-дибромбутана).

Масс-спектры электрораспыления/ионизации регистрировали на масс-спектрометре Shimadzu LCMS-8040, оснащенном тройным квадрупольным масс-анализатором. Раствор образца в абсолютном ацетонитриле вводили, минуя хроматографическую колонку. При незначительном прохождении реакции использование колонки с обращенной фазой Chromolith HighResolution RP-18 (50 мм x 4,6 мм, размер макропор 2 мкм, размер мезопор 130 Å, MilliporeSigma, Германия) с мобильной фазой ацетонитрил (30%): вода (70%) позволяло разделять монокатионные и дикатионные продукты. Тандемные масс-спектры получали в условиях активации соударением (газ активации - аргон) при энергии 20 и 30 эВ.

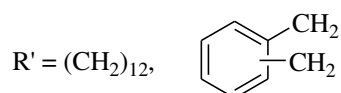
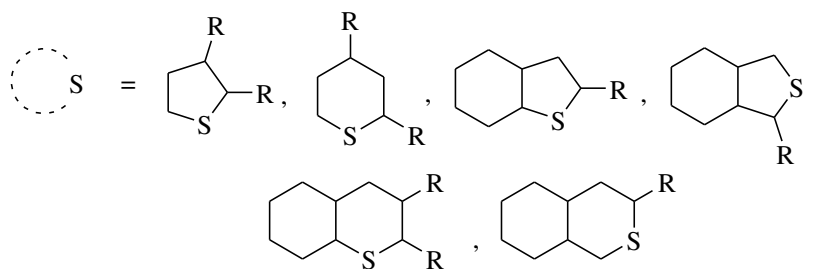
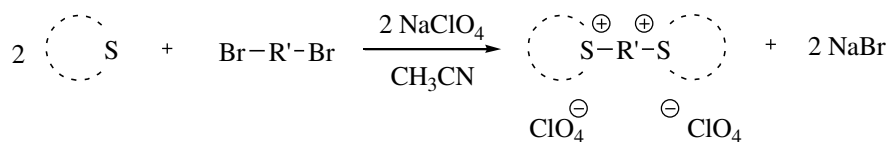


Рис. 1. Реакция полиалкилирования тиацикланов дибромидами.

Масс-спектры полученных дисульфониевых солей содержали пики, соответствующие их катионным частям, с массовыми числами, равными половинам их реальных молекулярных масс. МС/МС спектры, записанные для дикатионов, содержали пики осколочных ионов, в основном катионов углеводородов с четным количеством электронов и катионов, содержащих серу. Некоторые пики ионов оказались уникальными для такого типа соединений, что отличает характер их фрагментации от однозарядных сульфониевых солей [2]. Также были отмечены качественные различия в МС/МС спектрах солей изомерных тиацикланов с разным положением алкильных групп и атома серы в цикле, что позволяет использовать данный подход для дифференциации региоизомеров.

Литература

1. Synthesis of sulfonium salts by sulfide alkylation; an alternative approach / V.K. Aggarwal, A. Thompson, R.V.H. Jones // *Tetrahedron Letters*. – 1994. – Vol. 35, № 46. – P. 8659-8660. – doi: 10.1016/S0040-4039(00)78464-4.
2. A “soft” ionization mass spectrometric study of organic sulfides as sulfonium salts / A.V. Kozlov, R.S. Borisov, V.G. Zaikin // *Journal of Analytical Chemistry*. – 2016. – Vol. 71, № 14. – P. 1294-1300. – doi: 10.1134/S1061934816140070.

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА РАСТВОРА И ПОТЕНЦИАЛА АНОДНОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ ТИТАНОВОГО ЭЛЕКТРОДА НА ЕГО ИМПЕДАНСНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

Е.А. Корнюшова, А.В. Кашевский, А.Ю. Сафронов

Иркутский государственный университет

Российская Федерация, 664003, г. Иркутск, ул. Лермонтова, 126.

e-mail: Katerina1094@yandex.ru

Для исследований поверхности титанового электрода с адсорбированными на ней аминокислотами использовалась спектроскопия электрохимического импеданса (СЭИ). Перед проведением импедансных измерений в фосфатно-щелочных растворах титановый электрод подвергался электрохимической поляризации с задаваемыми потенциалами поляризации 500, 750 и 1000 мВ и временем проведения поляризации 60 минут. Анализ полученных данных показал, что в зависимости от задаваемого потенциала поляризации и адсорбируемой аминокислоты изменяются поверхностные характеристики титанового электрода.

Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) has been utilized for the investigation of the titanium electrode surface with the amino acids adsorbed thereon. Before impedance measurements performed in the phosphate-base solutions, titanium electrode has been subjected to electrochemical polarization for 60 minutes at 500, 750, 1000 mV. Analysis of the data obtained showed that titanium electrode surface characteristics depend on the polarization potential and the adsorbed amino acid nature.

В последние десятилетия титан и его сплавы активно используются в медицине в качестве ортопедических и стоматологических имплантатов. Титан обладает высокой механической прочностью, превосходной биосовместимостью и коррозионной стойкостью, обусловленной образованием пассивирующей оксидной пленки [1]. Несмотря на это, поверхностный оксидный слой титана не является инертным, о чем говорят изменения электрохимического импеданса в исследуемых условиях.

Все измерения проводились в трехэлектродной ячейке, в растворах дикарбоновых аминокислот – глутаминовой и аспарагиновой, в качестве вспомогательного электрода использовался Pt-электрод, электрод сравнения Ag/AgCl/NaCl (3M). Модификация поверхности титанового электрода осуществлялась с помощью анодной поляризации при 500, 750 и 1000 мВ [2], после чего измерялись импедансные характеристики. Характерным примером, показывающим изменение измеряемых свойств, является диаграмма Бode (рис. 1).

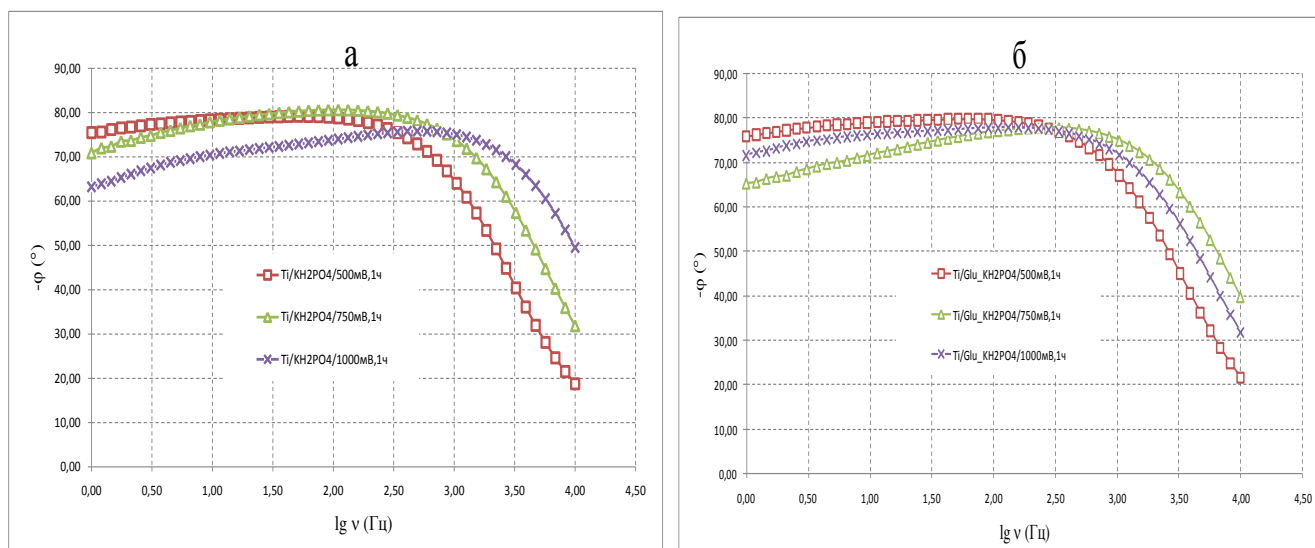


Рис. 1. Изменение фазового угла (φ) от частоты (ν) в зависимости от задаваемого потенциала поляризации (диаграммы Бode) для титанового электрода в растворах: (а) фосфатно-щелочного буфера 0.1M pH=7,4; (б) глутаминовой аминокислоты ($C=10^{-3}$ M).

Установлено, что в зависимости от задаваемых условий модификация поверхности титана протекает по-разному. Изменения импедансных характеристик могут быть обусловлены количественным изменением параметров электрохимических элементов, входящих в состав эквивалентной схемы, описывающей протекающие процессы [3]. Представленные в литературе стандартные эквивалентные схемы (рис. 2), рекомендуемые для моделирования границы раздела электрод/раствор, не подходят для создания адекватной модели поверхности титана в растворах дикарбоновых аминокислот.

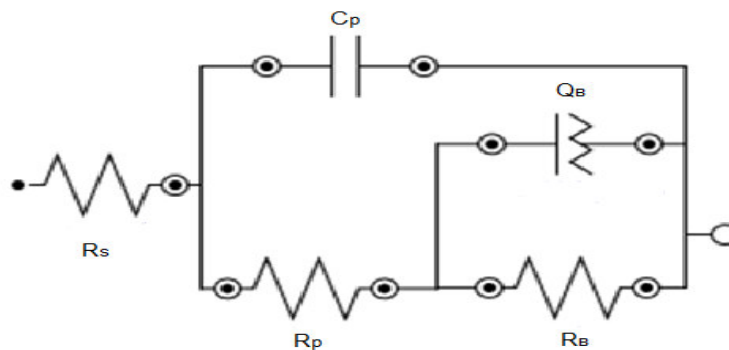


Рис. 2. Эквивалентная схема, описывающая процессы на границе раздела электрод/раствор, где R_s – сопротивление раствора, R_p – сопротивление пористого слоя, R_b – сопротивление барьерного слоя, Q_b – элемент постоянной фазы барьерного слоя, C_p – емкость пористого слоя [4].

Полученные данные говорят о том, что на поверхности титана протекают более сложные процессы, не попадающие под стандартные характеристики границы раздела электрод/раствор. Это может быть объяснено наличием в рабочем растворе аминокислот, которые, взаимодействуя с оксидным слоем, либо адсорбируются, либо окисляются на нем. Для более корректного количественного описания процессов, протекающих на поверхности титана, и обуславливающих ее модифицирование, необходима более сложная эквивалентная схема.

Литература

1. B. Basu, D. Katti, A. Kumar, *Advanced Biomaterials: Fundamentals, Processing, and Applications*, John Wiley & Sons, 2009.
2. Akimov V.V. Characteristics of morphology, structure and composition of titanium surface under its modification by electrochemical polarization in phosphate-alkaline solutions / V.V. Akimov, E.A. Tyukhai, V.L. Tauson, A.Y. Safronov, A.V. Kashevskii, B.G. Pushkarev, S.B. Nikiforov, E.V. Voloshin // *Surface and interface analysis*. DOI 10.1002/sia.5848/
3. Lasia A. *Electrochemical impedance spectroscopy and its applications* - Springer Science+Business Media New York, 2014. – 367 p.
4. *Electrochemistry and Impedance Studies on Titanium and Magnesium Alloys in Ringer's Solution* / A.M. Fekry, M. A. Ameer // *Int. J. Electrochem. Sci.* - 2011 - P.1342 - 1354

УДК 546.824

ВЛИЯНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ КИСЛОТ НА СОРБЦИОННУЮ СПОСОБНОСТЬ ФОСФАТА ТИТАНА

Е.Ю. Кунц, А.В. Попова, Л.М. Димова

Иркутский государственный университет

Российская Федерация, 664003, г. Иркутск, ул. К. Маркса, д. 1.

e-mail: ekunc@list.ru

В настоящем исследовании проведен синтез неорганических ионообменников на основе фосфата титана, модифицированных органическими кислотами. Введение модификатора улучшает ионообменные характеристики.

In the present study the inorganic ion exchangers based on organic acids modified titanium phosphate have been synthesised. The introduction of the modifier improves of the the ion exchange characteristics.

Неорганические материалы выгодно отличаются от органических лучшими физико-химическими характеристиками. Избирательность сорбции в сочетании с высокой химической, термической стойкостью определяет возможность использования неорганических ионообменников при разработке и получении высокочистых веществ, извлечении и концентрировании различных элементов из сложных объектов, исключает ряд трудоемких операций, упрощает технологическую схему и снижает энергозатраты. В данный момент очистка от микропримесей катионов солей металлов является актуальной проблемой. С использованием неорганических ионитов возможно решение экологических проблем.

Целью данной работы является изучение ионообменных свойств фосфата титана, модифицированного в процессе синтеза.

Для решения этой задачи нами были синтезированы и изучены сорбционные свойства фосфата титана, модифицированного кислотами: уксусной, щавелевой, янтарной, лимонной, фталевой. Результаты исследования модифицированных сорбентов приведены в (табл.1,2,3).

Таблица 1

Условия синтеза сорбентов

№ образца	Время синтеза, ч	Соотношение Ti (IV):модификатор	Выход, г
$Ti(HPO_4)_2 \cdot 2H_2O + C_2H_4O_4$ (1)	48	1:1	15,35
$Ti(HPO_4)_2 \cdot 2H_2O + C_4H_6O_4$ (2)	48	1:1	16,45
$Ti(HPO_4)_2 \cdot 2H_2O + C_8H_6O_4$ (3)	48	1:1	17,37
$Ti(HPO_4)_2 \cdot 2H_2O + C_6H_8O_7$ (4)	48	1:1	19,48
$Ti(HPO_4)_2 \cdot 2H_2O + C_2H_4O_2$ (5)	48	1:1	14,58
$Ti(HPO_4)_2 \cdot 2H_2O$ (6)	48	—	16,56

Таблица 2

Сорбционные свойства фосфата титана, модифицированного органическими кислотами, на щелочные металлы

№ п/п	Сорбенты	Na ⁺		K ⁺		Li ⁺		Rb ⁺	
		E, %	K _d , мл/г	E, %	K _d , мл/г	E, %	K _d , мл/г	E, %	K _d , мл/г
1	1	14	16	81	438	5	6	98	410
2	2	21	27	94	1467	6	7	99	414
3	3	16	20	95	1844	8	8	99	415
4	4	15	18	97	2768	8	9	99	415
5	5	24	31	99	8418	9	9	99	416
6	6	16	19	99	12725	8	8	99	415

Исходя из полученных данных, наблюдаются следующие ряды селективности для сорбентов, модифицированных органическими кислотами: $Li^+ < Na^+ < K^+ < Rb^+$.

Из ряда селективности видно, что наилучшими сорбционными свойствами обладают сорбенты, модифицированные уксусной и лимонной кислотами.

Таблица 3

Сорбционные свойства фосфата титана, модифицированного органическими кислотами, на переходные металлы

№ п/п	Сорбенты	Mn ²⁺		Fe ³⁺		Cu ²⁺		Ni ²⁺		Co ²⁺		Pb ²⁺	
		Е, %	К _d , мл/г	Е, %	К _d , мл/г	Е, %	К _d , мл/г	Е, %	К _d , мл/г	Е, %	К _d , мл/г	Е, %	К _d , мл/г
1	1	53	114	70	237	59	143	-	-	14	17	94	1507
2	2	52	110	86	640	73	271	14	17	25	33	97	3212
3	3	48	93	89	817	76	310	18	22	28	39	95	1948
4	4	53	113	84	533	70	235	10	12	31	44	98	4832
5	5	37	59	95	2036	46	86	-	-	38	60	97	2999
6	6	45	83	84	533	67	200	17	172	54	119	96	2740

Исходя из полученных данных, наблюдаются следующие ряды селективности для сорбентов, модифицированных органическими кислотами:

- 1) Ni²⁺ < Co²⁺ < Cu²⁺ < Mn²⁺ < Fe³⁺ < Pb²⁺
- 2), 3), 4) Ni²⁺ < Co²⁺ < Mn²⁺ < Cu²⁺ < Fe³⁺ < Pb²⁺
- 5) Ni²⁺ < Mn²⁺ < Co²⁺ < Cu²⁺ < Fe³⁺ < Pb²⁺
- 6) Ni²⁺ < Mn²⁺ < Co²⁺ < Cu²⁺ < Fe³⁺ < Pb²⁺

Из рядов селективности видно, что наилучшими сорбционными свойствами обладают сорбенты, модифицированные уксусной и фталевой кислотами.

Метод рентгенофазового анализа показал, что все полученные образцы рентгеноаморфны. ИК–спектры представлены на рис. 1.

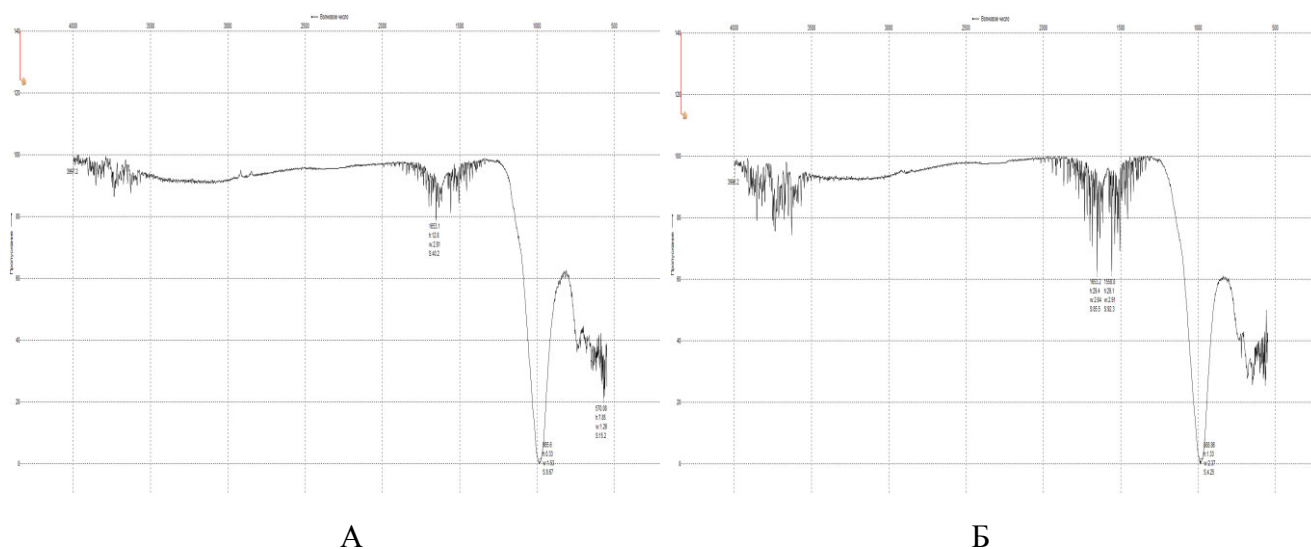


Рис.1. ИК-спектры: А - фосфат титана, модифицированный щавелевой кислотой (1); Б - фосфат титана (6)

Как видно из рисунков, все образцы идентичны и введение органических кислот не влияет на ИК–спектры ионообменников.

Методом потенциометрического титрования показано, что все изученные образцы являются слабокислотными катионитами.

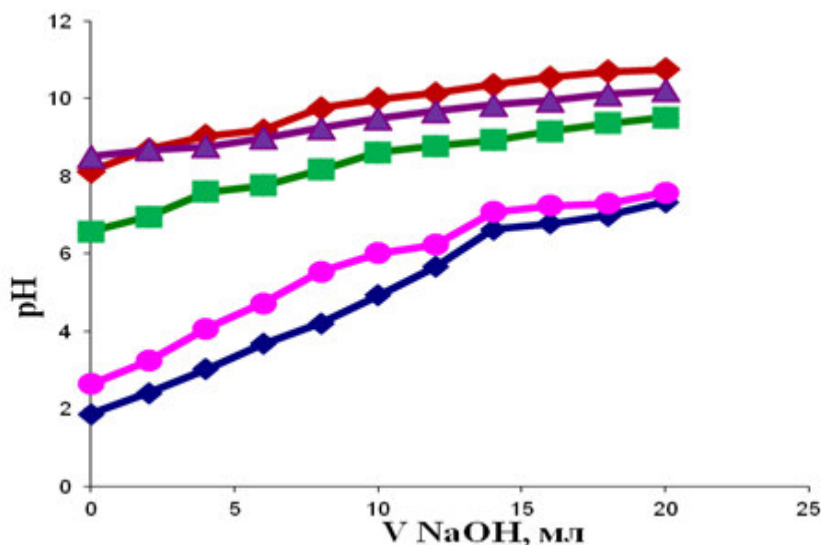


Рис. 2. Кривые потенциометрического титрования: $\text{Ti}(\text{HPO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ (1); $\text{Ti}(\text{HPO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4$ (2); $\text{Ti}(\text{HPO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{C}_8\text{H}_6\text{O}_4$ (3); $\text{Ti}(\text{HPO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ (4); $\text{Ti}(\text{HPO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ (5). Титранты: 0,1 моль/л KCl + 0,1 моль/л KOH; 0,1 моль/л KOH

Полученные в работе данные позволяют сделать вывод о том, что наилучшими свойствами обладает сорбент, модифицированный уксусной кислотой. Все сорбенты химически устойчивы.

Литература

1. Фефелова А.А., Димова Л.М., Даткова Е.А. Влияние интеркаляции и модификации на структурные и сорбционные особенности сорбентов на основе титана (IV). Международная научно-практическая конференция «общество, наука и инновации» Сборник статей Международной научно-практической конференции 15 декабря 2014 г. Часть 2 - С. 11-17.

ТРЕХЪЯДЕРНЫЕ СУЛЬФИДНЫЕ КЛАСТЕРЫ МОЛИБДЕНА И ВОЛЬФРАМА С ЛИГАНДАМИ НА ОСНОВЕ БИПИРИДИНА — ПОТЕНЦИАЛЬНЫЕ КОНТРАСТИРУЮЩИЕ АГЕНТЫ

Ю.А. Ларичева¹, А.Л. Гуцин^{1,2}, И.С. Довыденко³, Е.К. Апарцин³,
Е.И. Рябчикова³, А.Е. Григорьева³

¹ФГБУН Институт неорганической химии имени А.В. Николаева СО РАН
Российская Федерация, 630090, Новосибирск, пр. Лаврентьева, 3.

²ФГБУН ВПО Новосибирский национальный исследовательский государственный университет
Российская Федерация, 630090, Новосибирск, ул. Пирогова, 2.

³Институт химической биологии и фундаментальной медицины СО РАН
Российская Федерация, 630090, Новосибирск, пр. Лаврентьева, 8.

e-mail: laricheva@niic.nsc.ru

В данной работе сообщается об исследовании, направленном на изучение новых электронно-контрастных соединений на основе комплексов кластеров металлов с заданными свойствами для визуализации гидрофобного слоя липидных мембран.

New electron-contrast compounds based on complexes of metal clusters with given properties for visualising the hydrophobic layer of lipid membranes have been studied.

Лабильность хлоридных лигандов в комплексах $[M_3S_4Cl_3(\text{диимин})_3]^+$ к дальнейшему замещению может быть использована для координации разнообразных лигандов, в том числе биологических молекул или фрагментов-биомиметиков, например природных жирных кислот, жирных аминов, стероидов и жирорастворимых витаминов. В данной работе мы представляем предварительные результаты, демонстрирующие потенциальную возможность применения комплексов $[M_3S_4Cl_3(\text{диимин})_3]^+$ [1-3] в качестве контрастирующих агентов [4,5] для просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ).

Смесь комплекса $[W_3S_4Cl_3(L^2)_3]^+$ ($L^2 = 4,4'$ -ди-*n*-нонил-2,2'-бипиридин, рис. 1а) и фосфолипидов использовали для формирования липосом путем гидратации и обработки ультразвуком липидной пленки. Данные ПЭМ, полученные для таких липосом, говорят о том, что наличие кластера в составе липидной смеси позволяет визуализировать не только внешнюю мембрану липосомы, но и внутренние мембраны в случае многослойных липосом, что позволяет убедиться в наличии внутренней организации частицы (рис. 1б). Присутствие кластера в смеси мало влияет на формирование частиц. Стандартные же методики контрастирования не дают информации о внутренней организации частицы.

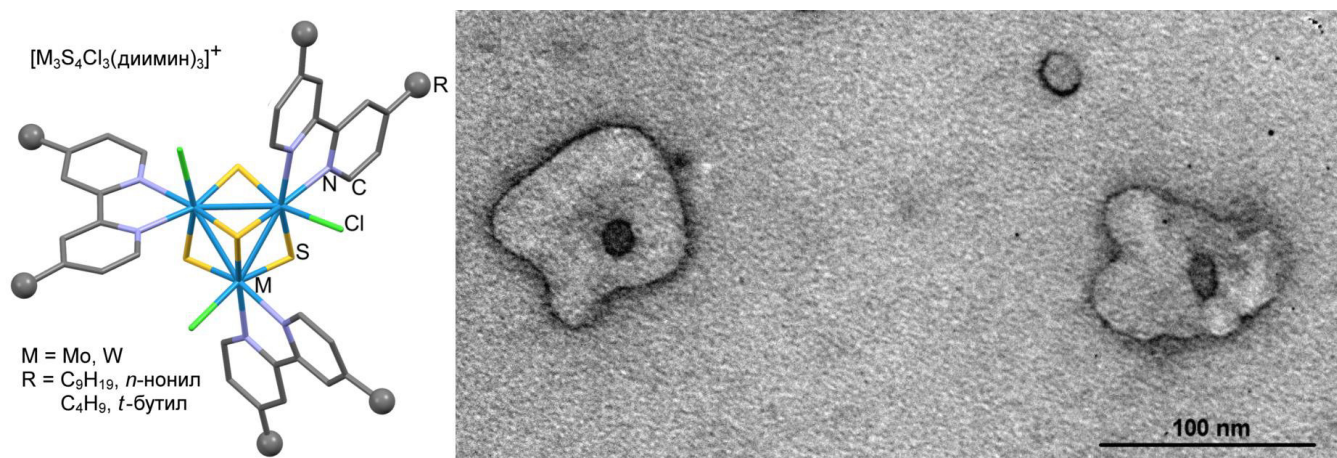


Рис. 1. а) Молекулярная структура комплекса $[M_3S_4Cl_3(\text{диимин})_3]^+$; б) Многослойные липосомы, контрастированные $[M_3S_4Cl_3(\text{диимин})_3]^+$. ПЭМ, сорбция на формваровую пленку.

Внедрение биомолекул в координационную сферу кластера позволит создавать гибридные материалы с уникальной комбинацией биологической активности, стимул-чувствительности, репортерного сигнала и других свойств.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты 15-03-02775 А и 17-03-00663 А).

Литература

1. Pino-Chamorro J.Á., Laricheva Yu.A., Guillamón, E. et al. Kinetics aspects of the reversible assembly of copper in novel heterometallic Mo₃CuS₄ clusters with 4,4'-di-tert-butyl-2,2'-bipyridine // *Inorganic Chemistry*. – 2016. – V. 55. – №2. – P. 9912–9922.
2. Ларичева, Ю.А., Гущин, А.Л., Абрамов, П.А. и Соколов, М.Н. Структура и термические свойства сульфидного кластера вольфрама, координированного тиомочевинной // *Журнал структурной химии*. – 2016. – Т. 57. – №5. – С. 1012–1019.
3. Pedrajas E., Sorribes I., Gushchin A.L. et al. Chemoselective hydrogenation of nitroarenes catalyzed by molybdenum sulphide clusters // *ChemCatChem*. – 2017. – V. 9. – №6. – P. 1128–1134.
4. Pattni B.S., Chupin V.V. and Torchilin V.P. New Developments in Liposomal Drug Delivery // *Chemical Reviews*. – 2015. – V. 115. – №19. – P. 10938-10966.
5. Hope M.J. Enhancing siRNA delivery by employing lipid nanoparticles. *Therapeutic Delivery* // – 2016. – V. 7. – №2. – P. 117-138.

УДК 543.05, 66.082.2

**ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СОРБЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ МЕТАЛЛОРЕЗИНЫ
ДЛЯ КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ МАЛОЛЕТУЧИХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ**

А.Н. Лебедев, А.С. Карсункина, Е.А. Новикова, И.А. Платонов

*Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
«Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева»**Российская Федерация, 443086, г. Самара, Московское ш., 34.*

В данной работе рассмотрена возможность использования по-разному обработанной металлорезины для концентрирования малолетучих органических соединений на примере диоктилфталата (ДОФ). Получены зависимости эффективности сорбции и десорбции ДОФ от способа обработки поверхности металлорезины. Проведено сравнение двух видов концентрирования – адсорбционного с использованием металлорезины в качестве сорбента и абсорбционного с использованием изопропилового спирта. Показано, что абсорбционное концентрирование даёт заниженные результаты концентрации ДОФ в газовой фазе по сравнению с адсорбционным концентрированием.

In this work the possibility of use of metal-rubber of various processing for concoction of low-volatile organic compounds on the example of dioctylphthalate (DOP) is considered. Dependences of efficiency of sorption and a desorption of DOP on a way of processing of a surface of metal-rubber are received. Comparison of two types of concoction – the adsorptive with use of metal-rubber as a sorbent and isopropyl alcohol, absorbing with use, is carried out. It is shown that absorbing concoction yields the underestimated results of concentration of DOP in a gas phase in comparison with the adsorptive concoction.

Определение микропримесей в воздушных средах – одна из актуальнейших задач в аналитической химии. Например, чтобы обеспечить экологическую безопасность при производстве полимерных композиционных материалов и изделий на их основе, а также в целях проведения оценки безопасности использования получаемых изделий в быту необходимо проводить определение пластификаторов в воздухе на уровне концентрации 0,1 - 0,5 мг/м³. Для проведения концентрирования органических микропримесей из газовых сред широко применяются сорбенты различные по своей природе, но их использование характеризуется высоким газодинамическим сопротивлением слоя сорбента, что является немаловажным сдерживающим фактором при необходимости пропускания больших объемов воздуха, а также трудностями проведения десорбции.

Целью нашей работы являлось изучение возможности использования металлорезины в качестве сорбционного материала для концентрирования микропримесей малолетучих органических соединений.

Металлорезина представляет собой блочный материал с варьируемой порозностью, изготовленный путем холодного прессования, определенным образом уложенной и дозированной по весу металлической проволоочной спирали (материал – сталь марки X18H10). Данный материал разработан в СГАУ и широко используется в качестве демпфирующего материала [1], а также как носитель для микро- и наночастиц катализаторов [2], при этом исследования сорбционных свойств материалов на основе металлорезины ранее не проводилось. Однако, следует отметить, что возможность варьирования порозности и, как следствие, газодинамического сопротивления слоя материала, а также возможность формирования оксидных слоев различного строения при сохранении высокой удельной поверхности материала делает перспективным его применение в качестве сорбционного материала. Формирование адсорбционного слоя проводят путем оксидирования (рисунок 1). Для нашего исследования были взяты 3 образца металлорезины (диаметр блока 8 мм, высота блока 10 мм) с различной обработкой поверхности: 1 - без обработки; 2 - оксидированная при 300 °С; 3 - обработанная соляной кислотой и оксидированная при 700 °С.

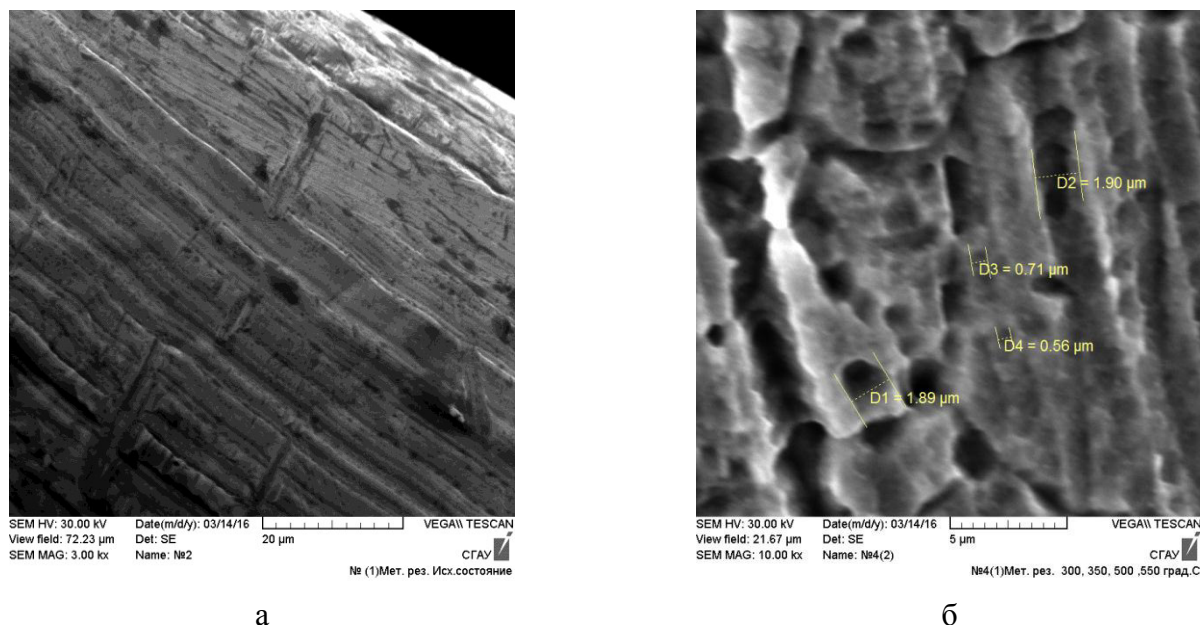


Рис. 1. Фотографии поверхности металлорезины, полученные методом сканирующей электронной микроскопии: а – образец необработанной металлорезины, б – образец металлорезины, обработанный соляной кислотой и оксидированный при 700 °С

Для реализации и сравнительной оценки абсорбционного и адсорбционного концентрирования, а также для сравнения сорбционной способности трёх образцов металлорезины была собрана установка, позволяющая получать газовые потоки, содержащие микропримеси диоктилфталата (ДОФ) в воздухе. Установка состоит из трех частей: 1 – источник ДОФ, представляющий собой поглотитель, заполненный чистым веществом и помещенный в термостат (температура составляла 60 °С); 2 – система концентрирования; 3 – компрессор для создания потока воздуха через поглотитель с ДОФ и систему концентрирования. Количественный анализ полученных экстрактов проводили методом газовой хроматографии.

В данной работе для проведения абсорбционного концентрирования согласно стандартизированной методике [3] в качестве системы концентрирования был взят поглотитель, заполненный изопропанолом объемом 5 мл. Газовый поток, содержащий микропримеси ДОФ, пропускали через систему концентрирования, затем полученные экстракты упаривали до объема 1 мл. Для проведения адсорбционного концентрирования в качестве системы концентрирования был взят патрон, содержащий два последовательно расположенных блока сорбционного материала на основе металлорезины. Концентрирование проводили в аналогичных условиях. Десорбцию сконцентрированных микропримесей проводили с использованием изопропанола объемом 2 мл в ультразвуковой ванне следующими способами: только с первого блока сорбционного материала; последовательно с первого и второго блоков; последовательно 2 и 3 раза по 2 минуты, не вынимая металлорезину из изопропанола, и при этом экстракт после каждой стадии десорбции подвергали хроматографическому анализу.

Экспериментально установлено, что наибольшее количество ДОФ десорбировано с необработанной металлорезины. Данный образец практически не содержит оксидного слоя и, видимо, в данном случае выступает в роли фильтра. Поэтому необработанная металлорезина легко улавливает ДОФ и легко его десорбирует. Второй и третий образцы металлорезины содержат оксидные слои, которые и выступают в роли адсорбента. Поэтому снижение по сравнению с необработанной металлорезиной количества ДОФ (на 22 и 47%, соответственно) может быть объяснено неполнотой десорбции. Помимо этого, после проведения десорбции с третьего образца изопропанольный экстракт содержал частицы оксидного слоя, что также могло повлиять на результаты десорбции. Таким образом, можно заключить, что образец металлорезины № 3 обладает неустойчивым адсорбционным слоем.

Установлено, что количество ДОФ, десорбированное с обоих блоков металлорезины, незначительно отличается от количества ДОФ, десорбированного только с первого блока

(отклонение составляет не более 5%). Это свидетельствует о том, что основная часть ДОФ улавливается на первом блоке и значительного проскока не наблюдается, поэтому в целях практического удобства можно ограничиться одним блоком.

При проведении последовательной десорбции наблюдалось постепенное увеличение массы ДОФ в экстракте: на 11% и 6% для образца № 1 и 13% и 12% для образца № 2. После 12-тичасового выдерживания образцов металлорезины в изопропиловом спирте увеличение массы ДОФ для образца № 1 составило менее 5%, для образца № 2 – 7%. Таким образом, эффективность десорбции ДОФ с образца № 1 значительно ниже аналогичной характеристики для образца № 2, что оказывает влияние на экспрессность анализа с использованием металлорезины для адсорбционного концентрирования.

При сравнении различных способов пробоподготовки установлено, что стандартизированная методика определения ДОФ с абсорбционным концентрированием с использованием изопропанола дает явно заниженные результаты по сравнению с адсорбционным концентрированием: определенная концентрация в первом случае составляла 0,13 мг/м³, во втором – 0,64 мг/м³ (для необработанной металлорезины). Это может быть связано как с неполным улавливанием ДОФ из газового потока, так и внесением дополнительных погрешностей в анализ за счет упаривания экстракта.

Литература

1. Иголкин, А.А. Применение пористого материала «металлорезина» в гидрогазовых системах энергетических установок для шумоподавления и термостабилизации [Текст] / Иголкин А.А., Изжеуров Е.А., Сафин А.И., Шахматов Е.В. // Судостроение. – 2012. – № 5. – С. 46-48.

2. Тупикова, Е.Н. Платиновые металлы на металлических носителях - каталитические системы окислительных и гидрогенизационных процессов [Текст] / Диссертация ... канд. хим. наук. Самара, 2003. 175 с.

3. Измерение концентраций дибутилфталата и диоктилфталата газохроматографическим методом [Текст] / Контроль воздуха на предприятиях по переработке пластмасс. Методические указания. Москва, 1985. 152 с.

ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ АДСОРБЦИИ ПАРОВ ВОДЫ НА ОБРАЗЦАХ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ЩЕЛОЧНЫМИ ИОНАМИ

А.В. Ливанова, Е.П. Мещеряков, И.А. Курзина

Национальный исследовательский Томский государственный университет
Российская Федерация, 634050, Томск, пр. Ленина, 36.

e-mail: truelivanova@mail.ru

В настоящей работе исследована кинетика процесса адсорбции паров воды на образцах, полученных на основе оксида алюминия с последующим щелочным модифицированием. В результате исследований установлено, что наибольшая константа скорости адсорбции ($\sim 0,06 \text{ с}^{-1}$) наблюдается у образцов А-1 и А-2. Для образцов А-3-На и А-4-К, модифицированных щелочными ионами процесс адсорбции протекает медленнее, однако адсорбционная емкость этих образцов выше на $\sim 30\%$. Следовательно, можно сделать вывод о том, что щелочное модифицирование приводит к увеличению эффективности алюмооксидных осушителей.

In the present study kinetic of the process of adsorption-desorption of water vapor on the samples obtained on the basis of aluminium oxide with subsequent alkaline modification have been investigated. As a result of the studies, it was established that the highest adsorption rate constant ($\sim 0.06 \text{ s}^{-1}$) is observed on the samples A-1 and A-2. For the samples A-3-Na and A-4-K modified with alkali ions the adsorption process proceeds more slowly but the adsorption capacity of these samples is higher by $\sim 30\%$. It can be concluded that alkaline modification leads to an increase in the efficiency of the alumina dehydrators.

Введение. На нефтяных месторождениях вместе с нефтью добывается природный нефтяной газ, который представляет собой смесь различных углеводородов, водяных паров, азота, и иногда кислых компонентов: углекислоты и сероводород. Транспортировать такой газ по трубопроводам на относительно большие расстояния и под давлением 0,7 МПа практически невозможно, так как водяные пары и тяжелые углеводороды при понижении температуры конденсируются, образуя жидкостные, ледяные и гидратные пробки.

Нефтяной газ необходимо подвергать переработке, состоящей из процессов компримирования, осушки, отбензинивания и т.д. Полученный в результате переработки природный нефтяной газ можно транспортировать до потребителей по трубопроводам под высоким давлением на расстояния в сотни и тысячи километров.

Известно широкое применение активного оксида алюминия в качестве катализаторов в процессах нефтепереработки (риформинг, гидроочистка, гидрокрекинг) и адсорбентов, в частности осушителей природного газа. Высокая активность оксида алюминия при взаимодействии с полярными адсорбтивами (прежде всего, парами воды) обеспечивает глубокую осушку попутных нефтяных газов до точки росы минус 60°C и ниже [1].

Материалы и методы исследования. В настоящей работе были использованы четыре типа материалов на основе оксида алюминия, полученного центробежно-термической активацией гидраргиллита, с последующим щелочным модифицированием (таблица 1). Исследованные образцы этих материалов ранее были подвергнуты девятицикловым испытаниям по адсорбции-десорбции паров воды на пилотной адсорбционной установке [2], что привело к стабилизации их структуры. В данной работе величину адсорбционной емкости этих образцов алюмооксидных осушителей по отношению к парам воды оценивали с помощью адсорбционной установки с применением кварцевых весов Мак-Бена-Бакра. Кинетику адсорбции паров воды на алюмооксидных осушителях и скорость отработки адсорбционной емкости этих гранул изучали, используя единичные гранулы адсорбента и слой, толщиной в одну гранулу (фракция 1–0,5 мм). Для описания кинетики поглощения вещества использовали формулу Глюкауфа [3]:

$$da/dt = \beta(a^* - a) \quad (1)$$

с начальными условиями:

$$t=0: a = 0.$$

где a^* - величина поглощения, равновесная с текущей концентрацией вещества в потоке на внешней поверхности гранул; a – текущая величина концентрации адсорбируемого вещества, β –

кинетический коэффициент, выражающий константу скорости адсорбции, c^{-1} ; t – время, с. Данное уравнение рекомендуется использовать для гидрофильных адсорбентов при описании кинетики адсорбции воды, лимитированной внутренней диффузией [4].

Результаты и их обсуждение. Сравнение результатов расчета по уравнению (1) с экспериментальными данными представлено на рисунке 1, параметры уравнения приведены в таблице 1. Из экспериментальных данных видно, что адсорбционная емкость у модифицированных образцов (А-3-На, А-4-К) выше, чем у исходного образца А-2, модифицированием которого были приготовлены образцы (А-3-На, А-4-К), и образца сравнения А-1, полученного на основе байеритсодержащего гидроксида.

Таблица 1

Величина параметров уравнения Глюкауфа для образцов адсорбентов до и после циклических испытаний

Образец	Фазовый состав	Содержание модифиц. добавок (ИСП), % масс.	$S_{уд}$, м ² /г	a_m , г/г адсорбента	β , с ⁻¹
А-1	($\gamma+\eta$)-Al ₂ O ₃ , χ -Al ₂ O ₃ , бемит	0,98 Na; 0,04 К	295±29	0,177	0,057
А-2	(γ+η)-Al ₂ O ₃ , χ -Al ₂ O ₃	0,12 Na; 0,02 К	258±25	0,197	0,055
А-3-На		2,1 Na; 0,03 К	272±27	0,281	0,029
А-4-К		0,11 Na; 2,2 К	249±24	0,287	0,033
А-1-9С	($\gamma+\eta$)-Al ₂ O ₃ , χ -Al ₂ O ₃ , бемит	0,97 Na; 0,04 К	270±27	0,179	0,0647
А-2-9С	(γ+η)-Al ₂ O ₃ , χ -Al ₂ O ₃ , псевдобемит	0,11 Na; 0,01 К	207±20	0,192	0,0369
А-3-На-9С		2,00 Na; 0,02 К	198±19	0,201	0,0396
А-4-К-9С		0,13 Na; 2,10 К	215±21	0,229	0,0384

Из таблицы 1 видно, что среди образцов, не подвергнутых циклическим испытаниям, наибольшей относительной скоростью адсорбции ($\sim 0,06$ с⁻¹) обладают исходный образец А-2 и образец сравнения А-1, имеющие также близкие значения адсорбционной емкости. По сравнению с образцами А-1 и А-2, адсорбционная емкость образцов, модифицированных щелочными ионами, выше на $\sim 30\%$, однако константы скорости адсорбции для них ниже на $\sim 40\%$. Ранее в работе [4] уменьшение скорости диффузии воды вглубь зерна с увеличением гигроскопичности адсорбентов связывалось с увеличением тормозящего действия поверхностных сил адсорбционной связи.

После циклических испытаний по адсорбции-десорбции паров воды на поверхности алюмооксидных осушителей скорость адсорбции и адсорбционная емкость для образца А-1 остаются почти неизменными, в то время как для образца А-2 константа скорости адсорбции ниже на $\sim 30\%$ при неизменной адсорбционной емкости. Несмотря на то, что адсорбционная емкость образцов А-3-На-9С и А-4-К-9С снижается на $\sim 25\%$, полученные значения превышают показатели адсорбционной емкости для образца сравнения и исходного образца.

На рис. 1 представлено сравнение результатов расчета по уравнению Глюкауфа с полученными экспериментальными данными. Из рисунка 1 видно, что расчетные и экспериментальные данные по кинетике адсорбции паров воды на образцах А-1, А-2, А-3-На и А-4-К-9С, а также А-1-9С и А-2-9С близки, что свидетельствует о применимости уравнения Глюкауфа. Для образцов А-3-На-9С и А-4-К-9С такого совпадения не наблюдалось.

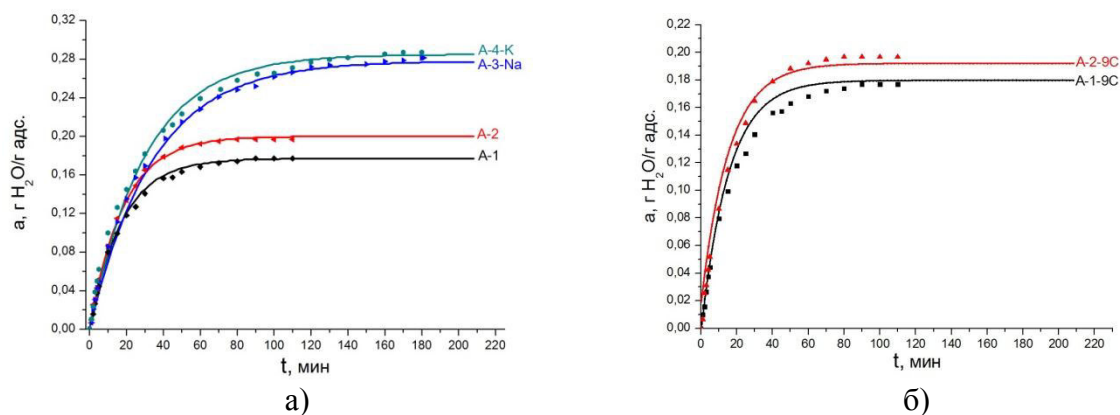


Рис. 1. Сравнение результатов расчета по уравнению Глюкауфа (линии) с экспериментальными данными (точки) для: а) исходных образцов; б) образцов со стабилизированной поверхностью

Заключение. В результате исследований была проведена математическая обработка экспериментальных кинетических данных по адсорбции паров воды на поверхности образцов оксидов алюминия. Показано, что для описания кинетики на большинстве исследованных образцов алюмооксидных осушителей может быть использовано уравнение Глюкауфа. Выявлено, что для образцов А-1 и А-2, взятых до и после циклических испытаний по адсорбции-десорбции паров воды на пилотной установке при повышенном давлении, адсорбционная емкость не изменилась. Эксперименты показали, что адсорбционная емкость по отношению к парам воды образцов, модифицированных щелочными ионами, выше. Следовательно, можно сделать вывод о том, что щелочное модифицирование приводит к увеличению эффективности алюмооксидных осушителей.

Литература

1. А.М. Чуракаев. Переработка нефтяных газов. М.: Недра – 1983 – С.279
2. Зотов Р.А., Исупова Л.А., Данилевич В.В., Бабина А.А., Синельников А.Н., Мещеряков Е.П., Курзина И.А. Динамическая емкость при повышенном давлении осушителей на основе модифицированного оксида алюминия. Катализ в промышленности. 2016;16(5):6-13. DOI:[10.18412/1816-0387-2016-5-6-13](https://doi.org/10.18412/1816-0387-2016-5-6-13)
3. Н.В. Кельцев. Основы адсорбционной техники. – М.: Химия, 1978. – С.511
4. И.М.Кувшинников. Минеральные удобрения и соли: Свойства и способы их улучшения. – М.: Химия, 1987. – 256с.

АТТЕСТАЦИЯ, ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И АПРОБАЦИЯ СЛОЖНЫХ ОКСИДОВ В ИОНОМЕТРИИ

В.О. Мальцева, В.А. Халилов, О.В. Вольхина, А.Л. Тимофеев, А.Л. Подкорытов, С.А. Штин

Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина

Российская Федерация, 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19.

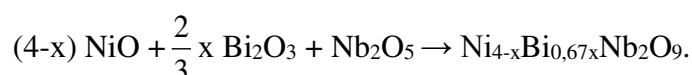
e-mail: you_are_the_only@rambler.ru

Работа посвящена твердофазному синтезу, аттестации и исследованию электрохимических свойств висмутсодержащих ниобатов никеля на основе $Ni_{4-x}Bi_{0,67x}Nb_2O_9$ ($x = 0,05; 0,1; 0,2; 0,5$). Полученные образцы аттестованы методом РФА. Определен гранулометрический состав порошкообразных образцов, изучена химическая устойчивость образцов в кислых средах и исследованы температурные зависимости электропроводности. Измерены основные электрохимические характеристики ИСЭ: область линейности и крутизна основной электродной функции, рабочая область рН.

This paper reports the solid-state synthesis, characterization, and electrochemical properties of bismuth-containing based nickel niobates with the general formula $Ni_{4-x}Bi_{0,67x}Nb_2O_9$ ($x = 0,05; 0,1; 0,2; 0,5$). The materials have been tested by X-ray diffraction. We have determined the particle size composition of powder samples, assessed their chemical stability in acid media and measured their electrical conductivity as a function of temperature. We have analyzed the main electrochemical characteristics of ISEs: linear region and the slope of the main electrode function, working range of pH.

В анализе объектов окружающей среды, пищевых продуктов, лекарственных препаратов весьма перспективно применение потенциометрического метода анализа, отличающегося чувствительностью, селективностью, экспрессностью и простотой приборного оформления. Одной из актуальных задач ионометрии является разработка новых и усовершенствование уже известных химических сенсоров, использование которых позволяет расширить возможности и области применения данного метода для экоаналитического контроля. Широкие возможности метода открываются при использовании ионоселективных электродов (ИСЭ) на основе полупроводниковых материалов.

В настоящей работе синтезированы твердые растворы состава $Ni_{4-x}Bi_{0,67x}Nb_2O_9$ ($x = 0,05; 0,1; 0,2; 0,5$) по стандартной керамической технологии в интервале температур от 600 °С до 1400 °С по уравнению реакции:



Проведен рентгенофазовый анализ (РФА) на дифрактометре Equinox-3000 в $Cu-K\alpha$ излучении. После отжига при 1400°С получены практически все однофазные образцы, изоструктурные матричной фазе $Ni_4Nb_2O_9$ с незначительным содержанием примесной фазы (рис.1).

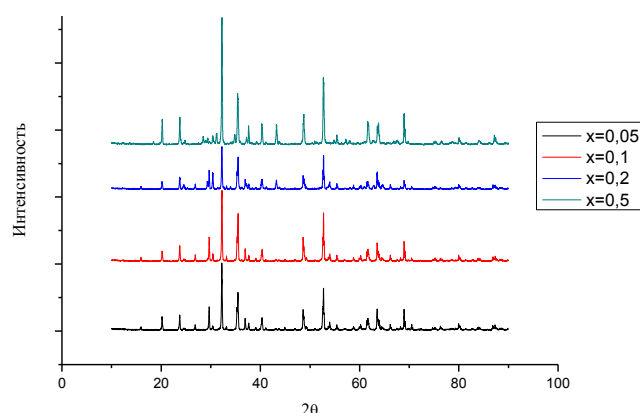


Рис.1. Рентгенограммы образцов $Ni_{4-x}Bi_{0,67x}Nb_2O_9$

Изготовлены угольно-пастовые электроды (УПЭ) с различным массовым содержанием модификатора (табл.1) и пленочные электроды с твердым контактом. В качестве полимерной

матрицы использовали: поливинилхлорид (ПВХ), полистирол (ПС) и полиметилметакрилат (ПММА).

Таблица 1

Состав угольно-пастовых электродов

Содержание модификатора, % масс.	Содержание угля, % масс.	Содержание связующего компонента, % масс.
10	30	60
20		50
30		40

Изучены основные электрохимические характеристики: область линейности и крутизна основной электродной функции (ОЭФ), рабочая область рН, тип электродной функции и время отклика. Методом смешанных растворов с постоянной концентрацией мешающего иона определены потенциометрические коэффициенты селективности в присутствии ионов Na^+ , NH_4^+ , Cu^{2+} , Zn^{2+} . Проведено сравнение электрохимических характеристик пленочных и угольно-пастовых электродов.

Показана предпочтительность использования ПММА и ПВХ в качестве полимерной матрицы. Наиболее перспективным для ионометрии среди пленочных электродов можно выделить твердый раствор состава $\text{Ni}_{3,5}\text{Vi}_{0,3333}\text{Nb}_2\text{O}_9$: область линейности ОЭФ составила четыре порядка ($1 \cdot 10^{-1} - 1 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³) с крутизной, близкой к теоретической. Рабочая область рН составила 2,7 – 4,5.

ИЗУЧЕНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ ЖЕЛЕЗА (III) С 3-((E)-2-ГИДРОКСИБЕНЗИЛИДЕН)ГИДРОЗОНО)ИНДОЛИН-2-ОНОМ

Ч.А. Мамедова¹, Ф.С. Алиева¹, Н.Н. Эфендиева², Н.Г. Шыхалиев¹, Ф.М. Чырагов¹

¹Бакинский Государственный Университет
Азербайджан, Баку, Аз.1143, ул. З. Халилова

²Азербайджанский Государственный Педагогический Университет
e-mail: Chinara.mamedova.86@mail.ru

Синтезирован новый реагент на основе салицилового альдегида и спектрофотометрическим методом изучено комплексообразование этого реагента с железом (III). Исследовано взаимодействие железа (III) с 3-((E)-2-гидроксибензилиден)гидрозоно)индолин-2-оном в присутствии и отсутствии диантипирилметана (ДАМ) и 8-оксихинолина и дифенилгуанидина (ДФГ). Установлено, что железо (III) с реагентом образует окрашенные разнолигандные комплексы в присутствии третьих компонентов и при этом наблюдается bathochromic сдвиг в спектре поглощения и максимальный выход сдвигается в кислую среду по сравнению бинарным комплексом. Разнолигандные комплексы железа (III) характеризуются высокими аналитическими характеристиками.

A new reagent on the base of salicylic aldehyde was synthesized and a complex formation of this reagent with iron (III) was studied. The interaction of this reagent- 3 - ((E) -2-hydroxybenzylidene) hydrazone) indoline- 2-one with iron (III) in the presence and in the absence of diantipyrimethane (DAM), 8-hydroxyquinoline and diphenylguanidine (DPG) has been studied. It was established that the iron (III) ions form a colored mixedligand complexes with this reagent in the presence of the third components and a bathochromic shift in the absorption spectra was observed. Also the maximum yield of these complexes observed in the more acidic medium in comparison with the binary complex. The mixed ligand complexes of iron (III) demonstrate high analytical characteristics.

Железо(III) является ионом, который образует прочные координационные связи с любыми донорными атомами лигандов, в том числе кислородсодержащими органическими реагентами. Благодаря этому для его определения широко применяются кислородсодержащие органические реагенты. Изучены оптимальные условия комплексообразования однородных и разнолигандных комплексов. Исследовано влияние времени и температуры. Установлены составы комплексов методами изомольных серий и Старика-Барбанеля. Определен интервал подчиняемости закону Бера (табл.1).

Таблица 1

Спектрофотометрические характеристики комплексов

Комплекс	pH	λ_{\max} , нм	$\epsilon_{\text{M}^2\text{R}}$	Состав к-сов	Подчинение закону Бера, мкг/мл
Fe(III)-R	5	331	12500	1:2	0,448-1,792
Fe(III)-R-ДАМ	3	376	18000	1:1:2	0,112-2,24
Fe(III)-R-8-оксихинолин	4	467	22000	1:2:2	0,179-2,24
Fe(III)-R-ДФГ	3	369	16000	1:1:1	0,224-2,24

Установлено, что среди исследованных нами комплексов Fe(III)-R-8-оксихинолин отличается своими аналитическими параметрами от других исследованных комплексов. Он избирательнее и чувствительнее.

Изучение влияния посторонних ионов и маскирующих веществ на фотометрическое определение железа (III) в виде бинарного и смешаннолигандного комплексов показало, что в присутствии диантипирилфенилметана и 8-оксихинолина увеличивается избирательность реакции (табл. 2.).

Таблица 2.

Допустимые соотношения посторонних ионов к железу (III) при его определении в виде однородно- и смешаннолигандных комплексов (погрешность 5%)

Посторонние ионы	Fe(III)-R	Fe(III)-R-ДАМ	Fe(III)-R-8-оксихинолин	Fe(III)-R-ДФГ
Na(I)	*	*	*	*
K(I)	*	*	*	*
Mg(II)	*	*	*	*
Ca(II)	*	*	*	*
Cd(II)	1200	2200	2500	2200
Al(III)	500	1000	1200	1200
Co(II)	114	265	290	280
Ni(II)	143	280	300	265
Mn(II)	1000	1250	1400	1250
Cu(II)	мешает	мешает	мешает	мешает
Cr(III)	139	155	406	158
Bi(III)	1000	1200	1200	1000
W(VI)	240	700	980	840
Mo(VI)	150	250	750	200
F ⁻	2000	2000	2000	2000
Лимонная кислота	380	1500	1500	380
Винная кислота	170	230	245	230

*Не мешает

Данные по избирательности дают возможность применить разработанную методику фотометрического определения железа (III) в виде разнолигандных комплексов для определения его микроколичеств в сложных объектах.

НОВЫЙ ПОДХОД К ОПРЕДЕЛЕНИЮ АНТИОКСИДАНТНЫХ ПАРАМЕТРОВ КОЖИ

М.Г. Маркина¹, Т.А. Тютрюмова², Н.Ю. Стожко¹, Х.З. Брайна^{1,2}

¹ Уральский государственный экономический университет
Российская Федерация, 620144, г. Екатеринбург, ул. 8 Марта, д. 62.

² Уральский федеральный университет
Российская Федерация, 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19.
e-mail: M.G.Markina@gmail.com

В работе предложен новый неинвазивный подход к определению антиоксидантной активности кожи, основанный на взаимодействии антиоксидантов кожи с гексацианоферратом (III) калия, наносимым на кожу. Источником информации является величина потенциала в системе гексацианоферрат (II)/(III) калия, возникающей в результате химической реакции между антиоксидантами кожи и гексацианоферратом (III) калия.

A new non-invasive approach to the determination of skin antioxidant activity has been proposed. It is based on the interaction of skin antioxidants with potassium hexacyanoferrate (III), applied to the skin. The source of the information is the potential in the system of hexacyanoferrate (II)/(III) potassium, which results from a chemical reaction between skin antioxidants and potassium hexacyanoferrate (III).

Интерес к исследованию антиоксидантной активности биологических объектов обусловлен рядом причин, связанных с образованием активных форм кислорода (АФК) в процессе жизнедеятельности организма. АФК являются необходимым элементом фагоцитоза. Однако, при воздействии неблагоприятных факторов окружающей среды происходит избыточная генерация АФК, приводящая к окислительному повреждению клеточных структур. Баланс между производством и уничтожением АФК в организме человека обеспечивает антиоксидантная система. Получение информации об антиоксидантном составе биологических сред человека весьма важно для оценки общего состояния здоровья человека.

В последние годы большое внимание уделяют разработке неинвазивных методов, позволяющих проводить анализ быстро и вне лаборатории. Удобным объектом для такого анализа является кожа человека – орган, отражающий уровень здоровья всего организма. Область неинвазивных методов определения антиоксидантов кожи слабо проработана, большинство опубликованных методов инвазивные, трудозатратные, требуют лабораторных условий.

В работе предложен неинвазивный подход к определению водорастворимых электроактивных антиоксидантов – антиоксидантной активности (АОА) – кожи человека потенциометрическим методом. Он основан на взаимодействии антиоксидантов кожи с гексацианоферратом (III) калия, наносимым на кожу. Информацией об АОА кожи служит величина потенциала системы гексацианоферрата (II)/(III) калия, возникающей в результате химической реакции взаимодействия антиоксидантов кожи с избытком гексацианоферрата (III) калия. При этом расчет величины АОА кожи осуществляется по градуировочной зависимости, построенной с использованием растворов аскорбиновой кислоты. Выбраны рабочие параметры методики: концентрация гексацианоферрата (III) калия в растворе, нейтральный электролит и его концентрация. Время измерения не превышает 5 минут. Показано отсутствие влияния рН среды и ряда компонентов гидролипидной мантии кожи человека (аминокислот, продуктов белкового обмена) на измеряемую величину потенциала. Отсутствие матричных эффектов подтверждает правомерность и корректность использования градуировочной зависимости для расчета величин АОА кожи человека.

КООРДИНАЦИЯ ТИОЛАТНЫХ И ИЗОНИТРИЛЬНЫХ ЛИГАНДОВ К ОКТАЭДРИЧЕСКИМ КЛАСТЕРАМ МОЛИБДЕНА, ВОЛЬФРАМА И РЕНИЯ

А.Д. Миронова¹, М.А. Михайлов¹, М.Н. Соколов^{1,2}

¹ ФГБУН Институт неорганической химии имени А. В. Николаева СО РАН
Российская Федерация, 630090, Новосибирск, пр. Лаврентьева, 3.

² ФГБУН ВПО Новосибирский национальный исследовательский государственный университет
Российская Федерация, 630090, Новосибирск, ул. Пирогова, 2.
e-mail: lelya2804@gmail.com

Работа посвящена изучению октаэдрических кластерных комплексов молибдена, вольфрама и рения. Данные соединения обладают люминесцентными свойствами и могут использоваться для создания практически важных функциональных материалов.

The work is devoted to the study of octahedral cluster complexes of molybdenum, tungsten and rhenium. These compounds have luminescent properties and can be used to create practically important functional materials.

Синтез, строение, изучение свойств кластерных соединений переходных металлов – одно из важнейших направлений в современных исследованиях. Привлекательными объектами изучения являются шестиядерные иодидные кластеры молибдена и вольфрама, $[\{M_6I_8\}L_6]^{2-}$. Редокс- и люминесцентные свойства рассматриваемых кластерных ядер могут быть использованы для создания функциональных материалов и сенсорных устройств на их основе.

Октаэдрические кластеры рения $[\{Re_6Q_8\}L_6]^n$ (Q = S, Se, Te) обладают люминесцентными свойствами в области красного и ближнего ИК диапазона под воздействием УФ-излучения [1]. Фотосенсибилизирующие свойства могут применяться для генерации синглетного кислорода.

Нами получены гексазамещённые комплексы молибдена и вольфрама, координированные тиолатными полифторзамещёнными лигандами (рис. 1).

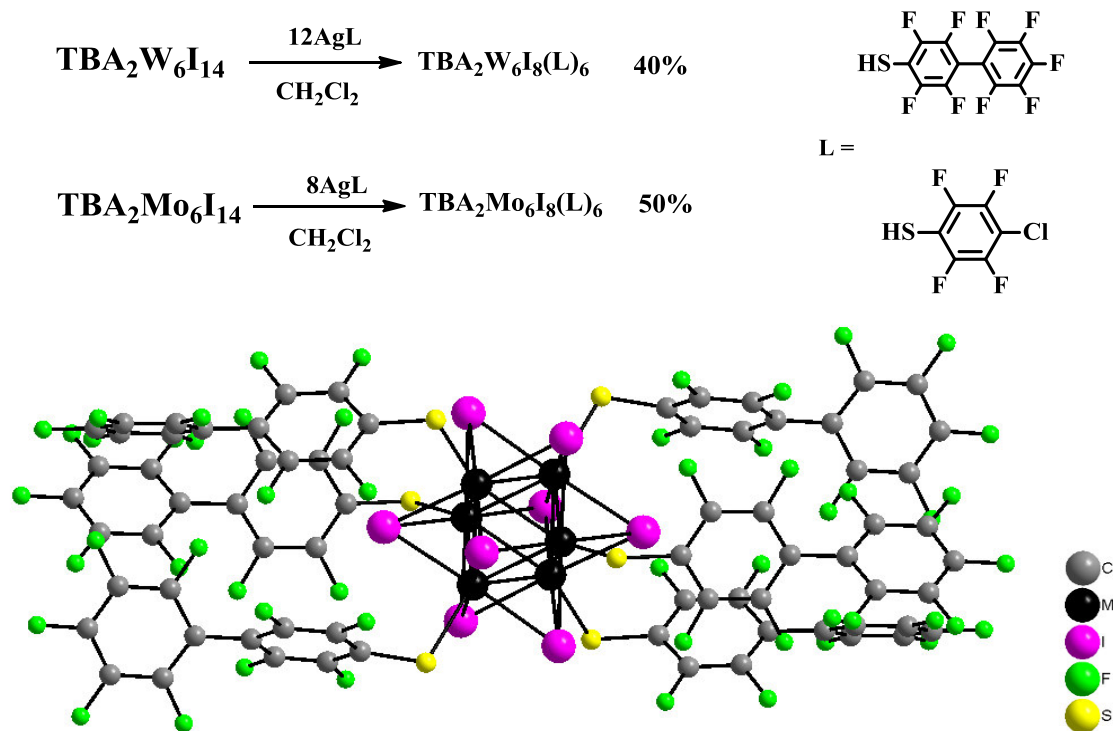


Рис. 1. Схема взаимодействия кластеров молибдена и вольфрама с тиолатными лигандами и структура полученного комплекса молибдена с полифторзамещённым бифенилтиолатным лигандом

Обработка цианидного рениевого кластера тетрафторборатом триметилксония позволяет получить катионный кластерный комплекс рения (рис. 2).

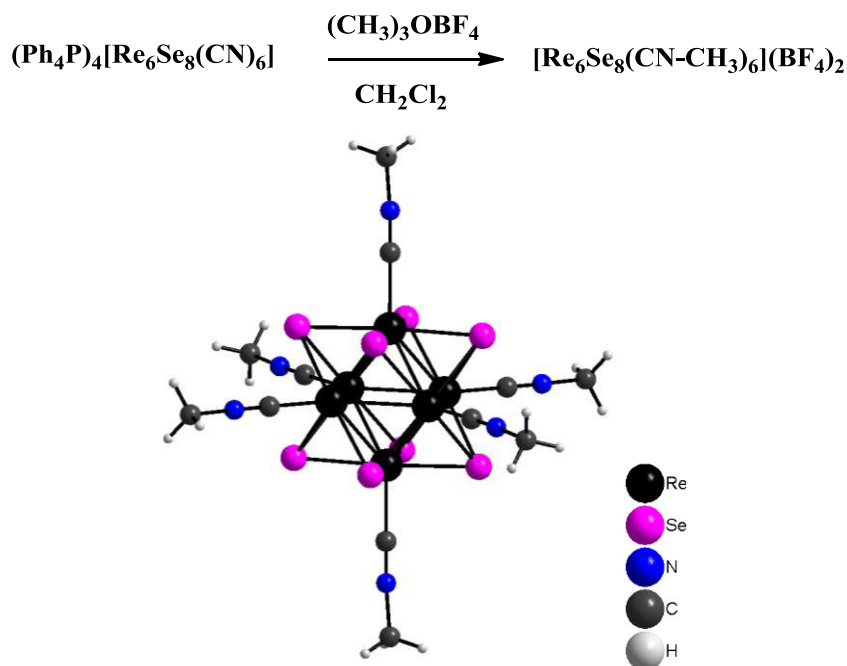


Рис. 2. Схема реакции и структура рениевого кластера с тетрафторборатом триметилксония

Полученные соединения охарактеризованы с помощью ЯМР-, ИК-, и масс-спектрометрии.

Работа выполнена при поддержке гранта Президента Российской Федерации (проект МК-1683.2017.3).

Литература

1. Photoluminescent Properties of Chalcobromide-capped Octahedral Hexarhenium(III) Complexes $[\{\text{Re}_6\text{Q}_{8-n}\text{Br}_n\}\text{Br}_6]^{n-4}$ (Q = Se, $n = 1-3$; Q = S, $n = 1, 2$) / T. Yoshimura, A. Matsuda, Y. Ito, S. Ishizaka, S. Shinoda, H. Tsukube, N. Kitamura, A. Shinohara // *Inorg. Chem.* – 2010. – Vol. 49, iss. 7. – P. 3473–3481. – doi: 10.1021/ic902582r.

ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ СУБСТАНЦИЙ ИЗ КОРНЕЙ И НАДЗЕМНОЙ ЧАСТИ ЦИКОРИЯ ОБЫКНОВЕННОГО

Г.Г. Молдагали, А.Е. Нурхайдарова, Г.Е. Жусупова

Казахский национальный университет им. аль-Фараби

Казахстан, г. Алматы, пр. аль-Фараби 71

e-mail: jakonyajakonya27@gmail.com

*В данной работе мы изучили химический состав растения цикория (*Cichorium intybus L.*), произрастающего в Алматы, в наиболее экологически чистой местности Алматинской области. По результатам нашего исследования выявлено, что в цикории содержится значительное количество полисахарида инулин. Причем в корнях содержание несколько больше по сравнению с надземной частью растений. Изучен усовершенствованный метод получения инулина из цикория, позволяющий повысить выход и чистоту конечного продукта. Показано, что оптимальными условиями для экстракции инулина являются pH 6,5 и температура – 750 °С.*

Цикорий широко используется во многих отраслях жизнедеятельности человека. Его польза обусловлена высоким содержанием различных микроэлементов, которые обладают иммуностимулирующими свойствами. Благодаря своему уникальному химическому составу, это растение обладает желчегонным, мочегонным, противовоспалительным, легким успокаивающим и ранозаживляющим действием.

Найденный нами метод получения инулина из корней и надземной части цикория позволяет повысить выход целевого продукта до 18%, что значительно выше по сравнению с имеющимися литературными данными, и снизить содержание в нём количества моносахаридов до 0,025%.

*In this work, we studied the chemical composition of the plant of chicory (*Cichorium intybus L.*), which grows in Almaty, in the most ecologically clean area of the Almaty region. According to the results of our study, it was found that chicory contains a significant amount of polysaccharide inulin. Moreover, in the roots, the content of this substance is somewhat larger in comparison to the above-ground part of the plants. An improved method for the preparation of inulin from chicory has been studied, which makes it possible to increase the yield and purity of the final product. It is shown that the optimal conditions for inulin extraction are pH 6.5 and a temperature of 750 °C.*

Chicory is widely used in many branches of human life. Its benefit is due to the high content of various trace elements, which have immunostimulating properties. Due to its unique chemical composition, this plant can demonstrate choleric, diuretic, anti-inflammatory, mild sedative and wound-healing effect.

The method developed for inulin extraction from the roots and above-ground part of chicory allows us to increase the yield of the desired product to 18%, which is significantly higher than the available literature data, and to reduce the amount of monosaccharides to 0.025%.

По данным Всемирной организации здравоохранения для обеспечения национальной безопасности любого государства необходимо наличие на его фармацевтическом рынке не менее 20% препаратов собственного производства. Становление собственной фармацевтической промышленности является в достаточной мере длительным, трудоемким и дорогостоящим процессом, однако в РК для развития фармацевтической промышленности на базе современных технологий в соответствии с международными стандартами GMP и, в силу этого, создания условий для импортозамещения, есть уникальная флора, включающая в себя более 100 лекарственных растений. Одним из таких лекарственных растений является растение вида цикорий обыкновенный (*Cichorium Intybus L.*) семейства Астровые (*Asteraceae*), характерной особенностью которого является развитие в его вегетативных органах членистых млечных сосудов, выделяющих млечный сок, и доминирующее содержание полисахарида инулина. Инулин улучшает усвояемость магния, значительно повышает количество бифидобактерий в кишечнике, снижает количество патогенных бактерий, обладает антикоагулянтными свойствами, предотвращающими образование кровяных сгустков, улучшает углеводный и липидный метаболизм и нормализует уровень сахара в крови у больных сахарным диабетом [1-4].

Исходя из вышесказанного, разработка технологии получения субстанции из корней и надземной части перспективных растений цикория, ранее не изученных в Казахстане, и совершенствование технологии выделения из них инулина по сравнению с известными, является актуальным и значимым. Варьированием природы экстрагента, его соотношения с сырьем, времени и кратности экстракции найдены оптимальные условия экстракции субстанции в виде сухого экстракта и технологии выделения инулина. Метод, найденный для получения инулина, позволяет повысить выход целевого продукта до 18%, что значительно выше по сравнению с

имеющимися литературными данными, и снизить содержание в нём количества моносахаридов до 0,025%. Данный метод получения инулина из корнеплодов цикория позволяет повысить выход и чистоту конечного продукта.

В корнях и листьях исследуемых растений установлено содержание инулина 18%, дубильные вещества в надземной части 0,89% и в корнях 1,53%; в цветках найдены кумариновые гликозиды.

Литература

1. Волков Н.Н. Биологические основы селекции цикория // Учёные записки ШИП. 1959.-Т.80. - С.16-20, 22.
2. Оганесян Г.Г., Барсегян А.А., Акопян В.П., Оганесян С.С., Марутян А.В. Усвоение пребиотиков природного и синтетического происхождения штаммом *Lactobacillus acidophilus* EP 307/412 «НАРИНЕ» in vitro. // Биолог. журн. Армении. - 2012. - С. 67-72.
3. Roberfroid M.B. Prebiotics and probiotics: are they functional foods? // Am. J. Clin. Nutr. Suppl. Vol. 71, N 6. - 2000. - P. 1682-1687.
4. <http://gmpnews.ru/terminologiya/gmp/>.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СИНТЕТИЧЕСКИХ ПИЩЕВЫХ АЗОКРАСИТЕЛЕЙ E102, E110, E122, E124 В ПРОДУКТАХ ПИТАНИЯ МЕТОДОМ ФЛУОРИМЕТРИИ

А.А. Николаева

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
Российская Федерация, 634050 г. Томск, проспект Ленина, д. 30.

e-mail: ivanovaaa@tpu.ru

Предложен флуориметрический метод определения синтетических пищевых азокрасителей понсо 4R (E124), кармуазина (азорубина, E122), тартразина (E102) и желтого солнечного заката (E110) в продуктах питания, который отличается высокой чувствительностью и селективностью. Для определения красителей в пищевых продуктах были подобраны рабочие условия проведения анализа: длина волны возбуждения для E122 и E124 – 330 нм, интервал регистрации сигнала от 350 до 500 нм; длина волны возбуждения для E102 – 240 нм, E110 – 250 нм, интервал регистрации сигнала от 270 до 450 нм. Анализ синтетических красителей проводили на анализаторе жидкости «Флюорат-02-Панорама» (ООО «Люмэкс-маркетинг» г. Санкт Петербург). Показана сходимость результатов определения четырех пищевых азокрасителей в продуктах питания флуориметрическим и спектрофотометрическими методами анализа.

A fluorimetric method for the determination of synthetic food azo dyes of ponso 4R (E124), carmoisine (azorubine, E122), tartrazine (E102) and yellow sunset (E110) in food products is distinguished. It is highly sensitive and selective. To determine the dyes in food stuffs, the working conditions for the analysis were chosen: the excitation wavelength for E122 and E124 is 330 nm, the logging interval is 350 to 500 nm; the excitation wavelength for E102 is 240 nm, E110 is 250 nm, the logging interval is from 270 to 450 nm. Analysis of synthetic dyes was carried out on a Fluorat-02-Panorama Fluid Analyzer (ООО Lumex-marketing, St. Petersburg). The convergence of the results of determination of four food azo dyes in food products by fluorimetric and spectrophotometric methods of analysis is shown.

Пищевыми красителями называют природные или искусственные (синтетические) вещества, предназначенные для придания, усиления или восстановления окраски пищевых продуктов [1]. По сравнению с натуральными красителями, синтетические красители обладают высокой стойкостью к различным видам технологических обработок, разнообразием ассортимента, чистотой и постоянством цвета, низкой стоимостью [2].

Азокрасители — синтетические органические красители, в молекуле которых содержится одна или несколько азогрупп ($N = N$). Получают азокрасители сочетанием диазотированных ароматических аминов с фенолами или ароматическими аминами в водной, слабощелочной или слабокислой среде [3].

Самыми распространенными представителями ряда азокрасителей являются красители красных оттенков: Кармуазин (Азорубин, E122) и Понсо 4R (E124), а также красители желтых оттенков: Тартразин (E102) и Желтый солнечный закат (E110). Данные красители, как индивидуально, так и в смеси, применяются в пищевой промышленности для окрашивания продуктов питания.

Исследования, проводившиеся университетом Саутгемптона по заказу агентства по пищевым стандартам Великобритании (FSA) показали, что употребление продуктов с содержанием данных азокрасителей приводит к повышению гиперактивности и снижению концентрации внимания у детей [4].

В настоящее время существует проблема единой этики использования синтетических пищевых красителей в мире. Красители E122, E124, E102 и E110 запрещены в пищевой промышленности во многих странах, но в России перечисленные красители разрешены для использования в продуктах питания в пределах допустимой нормы. На основании этого можно сделать вывод о необходимости разработки экспрессных, недорогих и точных методов определения содержания красителей, что является актуальной задачей для решения проблем контроля качества и безопасности продуктов питания.

Флуориметрический метод анализа отличается от известных методов определения синтетических пищевых красителей (хроматографические, спектрофотометрические электрохимические методы анализа и капиллярный электрофорез) высокой чувствительностью, широким диапазоном определяемых концентраций и простотой аппаратного оформления.

Целью работы является разработка флуориметрической методики определения синтетических пищевых красителей кармуазина (E122), понсо 4R (E124), тартразина (E102) и желтого солнечного заката (E110) в продуктах питания.

Для определения длины волны возбуждения, при которой происходит флуоресценция водных растворов исследуемых красителей, проводили синхронное сканирование при следующих условиях: возбуждение от 180 до 800 нм, число вспышек 10, чувствительность ФЭУ (фотоприемник флуориметрического канала) высокая. С помощью данного режима сканирования были найдены длины волн возбуждения, которые в дальнейшем использованы для качественного и количественного определения красителей в продуктах питания. Азокрасители красных оттенков (E122 и E124) при облучении длиной волны возбуждения 330 нм флуоресцировали на длине волны 420 нм; красители желтый оттенков (E102 и E110) при возбуждении длинами волн 240 нм и 250 нм, соответственно, флуоресцировали на длине волны 350 нм.

Для определения исследуемых красителей в образцах напитков и карамели с помощью градуировочного графика зависимости интенсивности флуоресцентного сигнала от концентрации красителя готовилась серия стандартных растворов красителей в диапазоне концентраций от 0,10 до 1,00 мг/л и измерялась интенсивность флуоресценции красителей в одинаковых условиях. Результаты представлены в таблице 1.

Таблица 1

Результаты определения красителей кармуазина, понсо 4R, желтого солнечного заката и тартразина (мг/л) в продуктах питания флуориметрическим и спектрофотометрическим методами анализа, $n=3$, $p=0,95$, $t_{\text{табл}}=4,3$.

Пищевой краситель	Напиток	Флуориметрическая методика, С (мг/л)	S _r	Спектрофотометрическая методика, С (мг/л)	S _r	t _{расч}
Понсо 4R (E-124)	«Приятный день» (Тропический микс)	11,17±1,42	0,09	10,86±0,28	0,02	1,35
	«Японская груша»	30,05±0,09	0,01	30,03±0,03	0,02	1,41
Кармуазин (азорубин, E-122)	«Королевский пингвин» (Вишня)	46,46±1,33	0,02	44,48±0,65	0,01	1,34
	«Шампусенок» (Вишня, арбуз)	4,05±0,27	0,04	4,15±0,12	0,02	1,42
Желтый солнечный закат (E-110)	«Mirinda»	45,29±1,42	0,02	44,78±1,86	0,03	1,37
	«Шампусенок» (Тропик)	3,26±0,21	0,04	3,03±0,17	0,04	1,28
Тартразин (E-102)	Карамель «Лимонная»	55,40±1,29	0,02	54,39±1,15	0,01	1,37
	Мармелад «Многослойный»	46,34±0,83	0,01	44,24±1,10	0,02	1,33

Как видно из таблицы, во всех образцах продуктов содержание красителей не превышает допустимой нормы: для безалкогольных напитков – 50 мг/л; для карамели – 300 мг/кг в соответствии с п. 3.11.1. СанПиН 2.3.2.1293-03. Кроме того, наблюдается сходимость между результатами флуориметрической и спектрофотометрической методик определения.

Проведенные исследования показали, что создаваемый подход позволяет провести качественное и количественное определение синтетических красителей в продуктах питания без использования сложной и трудоёмкой пробоподготовки исследуемого объекта.

Найденные длины волн возбуждения исследуемых красителей в дальнейшем позволили качественно и количественно определить наличие двух красителей понсо 4R и желтого

солнечного заката в смеси, что труднодостижимо известным спектрофотометрическим методом анализа.

Литература

1. Смирнов Е.В. Пищевые красители. Справочник – СПб.: Издательство «Профессия», 2009. – 352 с.
2. Болотов В.М. Пищевые красители: классификация, свойства, анализ, применение /В.М. Болотов, А.П. Нечаев, Л.А. Сарафанова – СПб.: ГИОРД, 2008 – 240 с.
3. Bafana A., Saravana Devi S., Chakrabarti T. Azo dyes: past, present and the future / Environ. Rev. 2011. V. 19. P. 350–370.
4. McCann, D.; Barrett, A.; Cooper, A.; Crumpler, D.; Dalen, L.; Grimshaw, K.; Kitchin, E.; Lok, K.; Porteous, L.; Prince, E.; Sonuga-Barke, E.; Warner, J.O.; Stevenson, J. Food additives and hyperactive behaviour in 3-year-old and 8/9-year-old children in the community: a randomised, double-blinded, placebo-controlled trial. Lancet 2007, 370, 1560–1567.

СПОСОБ ОПРЕДЕЛЕНИЯ РОДИЯ МЕТОДОМ ИНВЕРСИОННОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ

Ю.А. Оськина, Н.А. Колпакова

Национальный исследовательский Томский политехнический университет

Российская Федерация, 634050, Томск, пр. Ленина, 30.

e-mail: iuoskina@mail.ru

Изучен процесс электроокисления бинарной системы свинец-родий на поверхности графитового электрода из солянокислых растворов. Совместное электроокисление такой бинарной системы приводит к появлению дополнительных анодных пиков на вольтамперной кривой, более положительных, чем пик электроокисления свинца в чистой фазе. Выявлена пропорциональная зависимость увеличения токов дополнительных пиков от концентрации ионов родия (III) в растворе.

The process of electrooxidation of a binary lead-rhodium system on the surface of a graphite electrode from hydrochloric acid solutions was studied. The combined electrooxidation of such a binary system leads to the appearance on the current-voltage curve of additional anode peaks, which are more positive than the peak of electrooxidation of lead in the pure phase. The proportional dependence of the increase in the currents of additional peaks on the concentration of rhodium (III) ions in the solution was revealed.

Одним из наиболее чувствительных электрохимических методов анализа, позволяющим определять содержание веществ на уровне десятых и сотых мкг/л, является метод инверсионной вольтамперометрии (ИВ), имеющий сравнительно простое и недорогое аппаратное оформление. В настоящее время разработано большое количество методик определения платиновых металлов данным методом. Однако при определении родия этим методом возникают определенные трудности. Зафиксировать процесс электровосстановления ионов родия (III) на графитовом электроде (ГЭ) на вольтамперных кривых не удастся. Это связано с параллельно протекающим процессом каталитического выделения водорода, что приводит к перекрыванию процесса электровосстановления ионов родия (III) выделяющимся водородом. Также следует отметить, что процесс электроокисления осадка родия протекает при потенциалах более положительных, чем плюс 1 В, и перекрывается процессом выделения кислорода из воды. В связи с этим определение ионов родия (III) осуществляют электроосаждением родия совместно с менее благородным металлом (металлом-активатором), окисление которого происходит в рабочей области графитового электрода.

Целью данной работы было исследовать процесс электроокисления бинарного электролитического осадка свинец-родий на поверхности графитового электрода и оценить природу наблюдаемых анодных пиков, используя метод инверсионной вольтамперометрии, для аналитического определения родия в различных объектах.

В работе использовали вольтамперометрический анализатор, типа ТА-4 (НПП «Томьаналит», г. Томск) с трехэлектродной ячейкой. Рабочим электродом служил графитовый электрод, импрегнированный парафином и полиэтиленом низкого давления; электродом сравнения и вспомогательным электродом служили насыщенные хлоридсеребряные электроды. Рабочие растворы свинца (II) и родия (III) готовились разбавлением стандартных растворов фирмы «Merck» 1 М раствором HCl. Все используемые реактивы имеют марку «х.ч.» или «ос. ч.».

Исследования по изучению электроконцентрирования сплава свинец-родий проводились с использованием фона 1М HCl. Это обусловлено устойчивостью образующихся комплексных ионов и электрохимической инертностью хлорид-ионов в исследуемой области потенциалов.

Электроосаждение компонентов бинарного сплава родий-свинец производилось из растворов с различными соотношениями концентраций ионов комплексного хлорида родия (III) и ионов свинца (II) в режиме «*in situ*» при потенциале предельного тока свинца ($E_{\Delta} = -1,0$ В). В качестве фоновой электролита использовали раствор 1 М HCl. Анодное растворение бинарного осадка проводилось при линейно меняющемся потенциале ($v = 0,06$ В/с) в диапазоне потенциалов от минус 0,65 до минус 0,50 В отн. нас. х.с.э.

На рис. 1 представлена вольтамперная кривая электроокисления осадка родий-свинец с поверхности графитового электрода.

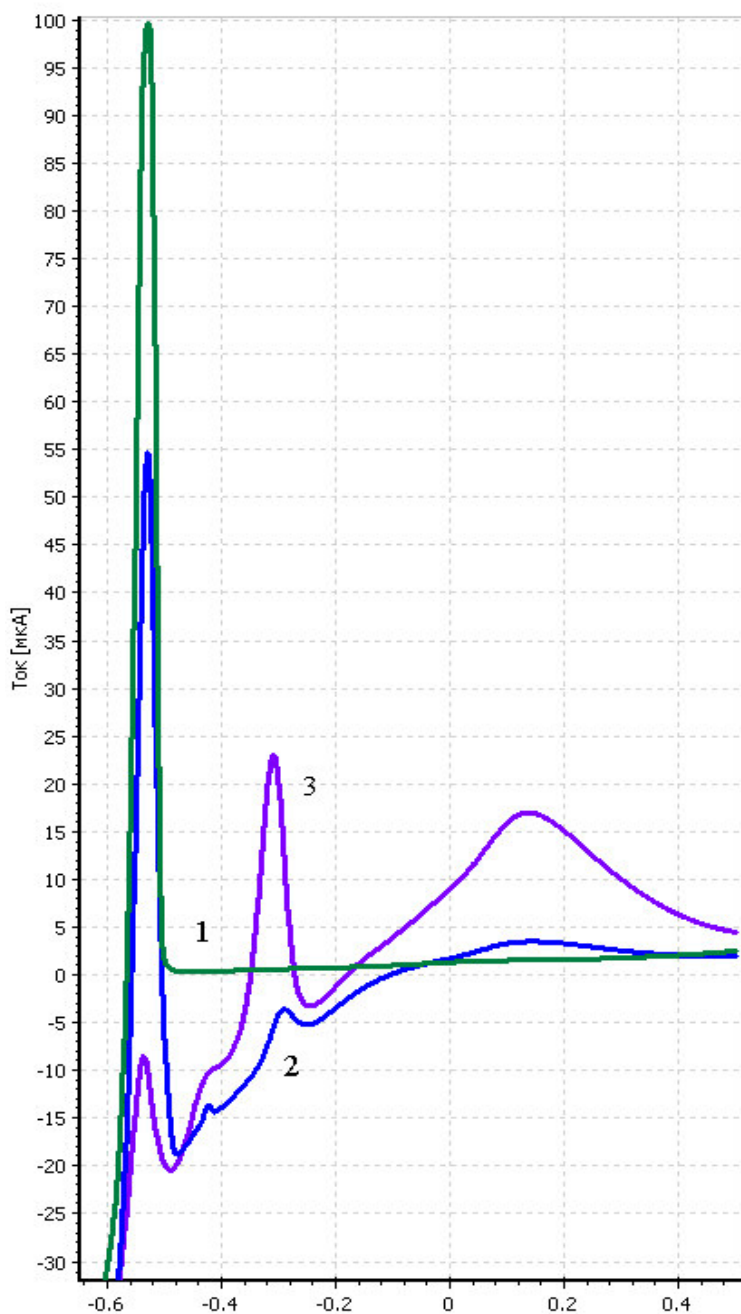
Как видно из рисунка, на вольтамперной кривой в области потенциалов от минус 0,65 В до плюс 0,50 В наблюдается четыре пика. Пик при потенциале минус 0,50 В соответствует процессу электроокисления свинца с поверхности ГЭ. Пики при потенциалах минус 0,42 В и минус 0,30 В в литературе не описаны. Пик при потенциале плюс 0,2 В известен в литературе как пик адсорбции водорода на родии.

Рассматриваемые максимумы зависят как от концентрации ионов родия (III), так и от

концентрации ионов свинца (II). Данные кривые получены при соотношении концентраций Pb:Rh в растворе 100:1. В диапазоне концентраций 10^{-6} - 10^{-4} моль/л наблюдается прямо пропорциональная зависимость между токами дополнительных анодных максимумов при потенциалах минус 0,42 В и минус 0,30 и концентрацией ионов родия (III) в растворе.

В аналитических целях для определения ионов родия (III) нами предложено использовать суммарное количество электричества под обоими пиками при потенциалах минус 0,42 В и минус 0,30. Это связано с близким расположением этих пиков, а также, что наиболее важно, таким образом удается получить пропорциональную зависимость от концентрации родия в растворе.

Изучена возможность определения родия в присутствии других платиновых металлов. Показано, что нарушения калибровочной зависимости не происходит в присутствии ионов платины (IV, II), палладия (II) и золота (III) в соотношениях Rh:Pt = 1:1, Rh:Pd = 1:10, Rh:Au = 1:10.



1 – фон 1М HCl + CPb(II) = 7 мг/дм³;
 2 – фон 1М HCl + CPb(II) = 7 мг/дм³ + CRh(III) = 0,02 мг/дм³;
 3 – фон 1М HCl + CPb(II) = 7 мг/дм³ + CRh(III) = 0,04 мг/дм³.

Рис. 1. Анодные вольтамперные кривые электроокисления осадка родий-свинец с поверхности графитового электрода.

КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА ФУНКЦИОналиЗИРОВАННЫХ ПОЛИЭТИЛЕНИМИНОВ

Е.А. Полуянова¹, Н.В. Лакиза¹, А.В. Пестов²

¹ Уральский федеральный университет имени первого президента России Б. Н. Ельцина
Российская Федерация, 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19.

² Институт Органического Синтеза Уральское Отделение Российской Академии Наук
Российская Федерация, 620137, г. Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, д. 22.

e-mail: poluyanowa.elena2017@yandex.ru

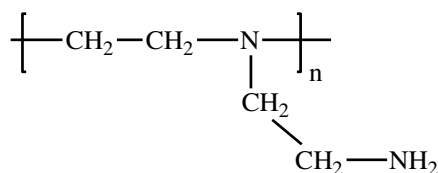
Исследованы кислотнo-основнoе свойства ПЭИ и его функционализированного аналога ПМПЭИ – 0,4. Определенe константы основности ионитов проводили потенциометрически, методом отдельных навесок. С использованием уравнения Гендерсона-Гассельбаха рассчитаны константы основности комплексообразующих ионитов, численное значение которых равно 7,44 и 7,09, соответственно.

The acid-base properties of PEI and its functionalized analogue PMPEI -0.4 have been studied. The determination of the basicity constant of ion exchangers was carried out potentiometrically with the method of separate weighed portions. Using the Henderson-Hasselbach equation the basicity constants of the complexing ion exchangers were calculated as 7.44 and 7.09, respectively.

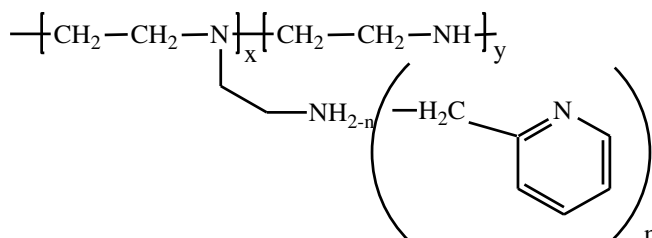
В настоящее время ведется активный поиск материалов, способных извлекать ионы тяжелых металлов из водных растворов. Подобные материалы находят широкое применение как в случае необходимости концентрирования компонентов, содержание которых ниже предела обнаружения метода, так и для удаления из объектов окружающей среды загрязняющих их ионов.

Способность извлекать ионы металлов определяется не только состоянием ионов металлов в растворе, но и функционально-аналитических групп сорбционного материала. Селективные свойства хелатных сорбентов определяются их кислотнo-основными свойствами. Для установления кислотнo-основных свойств сорбентов применяют метод потенциометрического титрования, который позволяет установить наличие определенных групп в сорбенте, концентрацию этих групп, а также рассчитать константы ионизации ионогенных групп и полную обменную емкость.

Настоящая работа посвящена изучению кислотнo-основных свойств полиэтиленимина (ПЭИ)



и пиридилметилированного полиэтиленимина со степенью функционализации $n = 0,4$ (ПМПЭИ–0,4)



Кислотнo-основные свойства изучаемых объектов были исследованы методом потенциометрического титрования отдельных навесок 0,05 моль/дм³ раствором хлороводородной кислоты с ионной силой раствора 0,05 моль/дм³ КСl.

Для обоих сорбентов наблюдается один скачок (рис. 1). Для установления равновесия в системах необходимо около двух недель. Подобное поведение характерно для сшитых полимеров.

Полученные кривые титрования ПЭИ и ПМПЭИ–0,4 были использованы для нахождения констант основной ионизации функционально-аналитических групп по модифицированному уравнению Гендерсона – Гассельбаха, позволяющему рассчитать условную константу ионизации (рис.1).

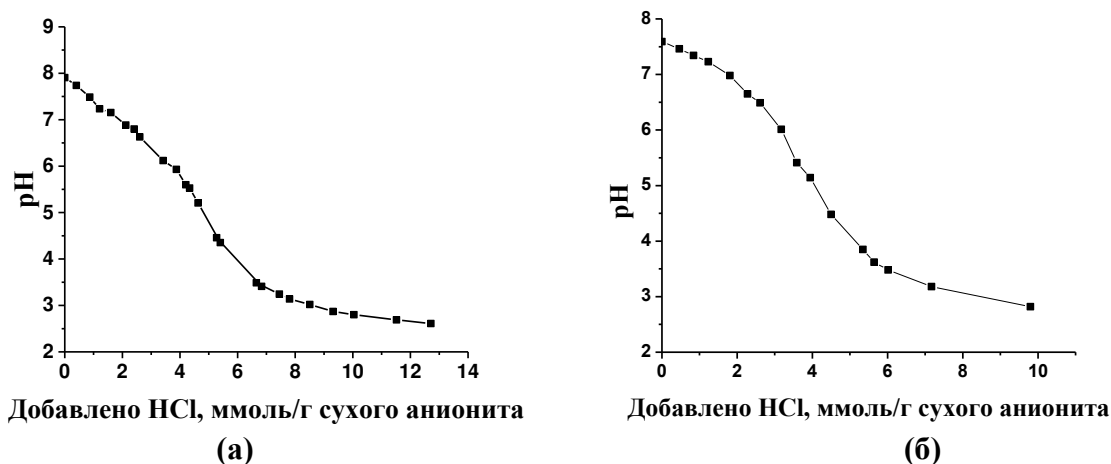


Рис. 1. Кривые потенциометрического титрования ПЭИ (а) и ПМПЭИ–0,4 (б) 0,05 моль/дм³ раствором хлороводородной кислоты ($\mu = 0,05$ моль/дм³ KCl)

Численное значение показателя основности, полученное в результате обработки кривой титрования по уравнению Гендерсона – Гассельбаха (рис. 2), равно 7,44 для ПЭИ и 7,09 для ПМПЭИ–0,4.

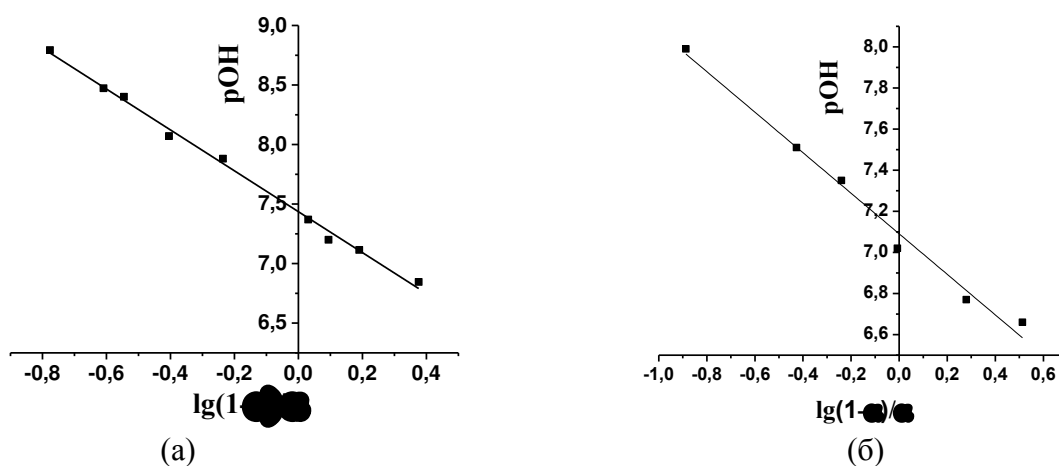


Рис. 2. Зависимости рОН равновесного раствора от величины $\lg \frac{1-\alpha}{\alpha}$ при титровании ПЭИ (а) и ПМПЭИ–0,4 (б)

Сопоставляя полученные значения показателя основности для данных объектов, можно сделать вывод, что введение пиридилметильных групп в матрицу ПЭИ со степенью функционализации 0,4 незначительно, но повышает основные свойства ПЭИ.

ВЛИЯНИЕ СОЛЕЙ НА СОРБЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ НЕОРГАНИЧЕСКОГО ИОНООБМЕННИКА

А.В. Попова, Е.Ю. Кунц, Л.М. Димова

Иркутский государственный университет

Российская Федерация, 664003, г. Иркутск, ул. К. Маркса, д. 1.

e-mail: love201941@gmail.com

В настоящем исследовании проведен синтез неорганических ионообменников на основе гидратированного оксида титана, модифицированного солями. Изучено влияние катионов и анионов на сорбционные характеристики ионообменника, показано, что анионные составляющие делают больший вклад в изменение сорбционных характеристик.

In the present study the inorganic ion-exchangers have been synthesized on the basis of hydrated titanium oxide modified with salts. The influence of cations and anions on the sorption characteristics of ion exchangers was evaluated. It is shown that anionic components make a greater contribution to the change in the sorption characteristics.

В настоящее время получены ионообменные материалы, содержащие в своем составе сложные функциональные группы, характеризующиеся высокой селективностью по отношению к ионам определенных металлов. Сорбенты отличаются высокой обменной емкостью, хорошими кинетическими характеристиками в сочетании с высокой химической устойчивостью в агрессивных условиях. Сорбцию широко используют для разделения и концентрирования веществ. Сорбционные методы обычно обеспечивают хорошую селективность разделения, высокие значения коэффициентов концентрирования.

Целью данной работы является синтез и изучение влияния катионов и анионов на сорбционные характеристики гидратированного оксида титана, модифицированного в процессе синтеза.

Для решения этой задачи были синтезированы и изучены сорбционные свойства гидратированного оксида титана, модифицированного ацетатами: натрия, аммония, свинца и никеля, а также солями аммония. Результаты исследования приведены в (табл.1,2).

Таблица 1

Результаты сорбции щелочных металлов

№ п/п	Сорбент	Na ⁺		K ⁺	
		Е, %	К _d , мл/г	Е, %	К _d , мл/г
Влияние катионов					
1	TiO ₂ • nH ₂ O	72	259	88	726
2	TiO ₂ • nH ₂ O + CH ₃ COONa	-	-	83	488
3	TiO ₂ • nH ₂ O + (CH ₃ COO) ₂ Ni	69	223	80	404
4	TiO ₂ • nH ₂ O + CH ₃ COONH ₄	75	307	86	610
5	TiO ₂ • nH ₂ O + (CH ₃ COO) ₂ Pb	57	131	75	301
Влияние анионов					
6	TiO ₂ • nH ₂ O + NH ₄ Cl	47	88	65	185
7	TiO ₂ • nH ₂ O + (NH ₄) ₄ P ₂ O ₇	61	156	69	224
8	TiO ₂ • nH ₂ O + (NH ₄) ₂ C ₄ H ₄ O ₆	55	20	67	205

Исходя из таблицы 1, можно констатировать, сорбция щелочных металлов на данном классе ионообменников достаточно высокая.

Для переходных металлов на основании табл. 2 представлены ряды селективности:

- 1) Ni²⁺ < Co²⁺ < Mn²⁺ < Cu²⁺ < Fe³⁺ < Pb²⁺
- 2) Ni²⁺ < Co²⁺ < Mn²⁺ < Cu²⁺ < Fe³⁺ < Pb²⁺
- 3) Ni²⁺ < Mn²⁺ < Co²⁺ < Cu²⁺ < Fe³⁺ < Pb²⁺
- 4) Ni²⁺ < Co²⁺ < Mn²⁺ < Cu²⁺ < Fe³⁺ < Pb²⁺
- 5) Mn²⁺ < Fe³⁺

- 6) $Mn^{2+} < Co^{2+} < Ni^{2+} < Cu^{2+} < Fe^{3+} < Pb^{2+}$
 7) $Co^{2+} < Ni^{2+} < Mn^{2+} < Fe^{3+} < Cu^{2+} < Pb^{2+}$
 8) $Mn^{2+} < Ni^{2+} < Co^{2+} < Fe^{3+} < Cu^{2+} < Pb^{2+}$

Таблица 2

Результаты сорбции переходных металлов

№ п/п	Сорбент	Mn ²⁺		Fe ³⁺		Cu ²⁺		Ni ²⁺		Co ²⁺		Pb ²⁺	
		Е, %	К _d , мл/г	Е, %	К _d , мл/г	Е, %	К _d , мл/г	Е, %	К _d , мл/г	Е, %	К _d , мл/г	Е, %	К _d , мл/г
Влияние катионов													
1	TiO ₂ · nH ₂ O	35	55	94	1510	66	195	-	-	24	31	99	13800
2	TiO ₂ · nH ₂ O + CH ₃ COONa	57	133	99	6882	91	982	-	-	47	90	99	16889
3	TiO ₂ · nH ₂ O + (CH ₃ COO) ₂ Ni	18	22	83	498	59	143	-	-	28	39	99	19419
4	TiO ₂ · nH ₂ O + CH ₃ COONH ₄	17	20	96	2480	80	410	-	-	58	138	99	7012
5	TiO ₂ · nH ₂ O + (CH ₃ COO) ₂ Pb	22	29	90	866	-	-	-	-	-	-	-	-
Влияние анионов													
6	TiO ₂ · nH ₂ O + NH ₄ Cl	48	93	89	817	86	592	74	287	73	266	100	38125
7	TiO ₂ · nH ₂ O + (NH ₄) ₄ P ₂ O ₇	99	1824	100	100	100	38719	96	2736	91	1053	99	16282
8	TiO ₂ · nH ₂ O + (NH ₄) ₂ C ₄ H ₄ O ₆	61	159	84	527	95	2043	61	160	66	192	99	11513

Из результатов, приведенных в табл. 2 следует, что наибольшее влияние на сорбционные характеристики оказывают анионы.

Методом рентгенофазового анализа установлено, что все образцы рентгеноаморфны.

ИК-спектры сняты на спектрометре «Инфралюм ФТ-801» на приставке неполного отражения в среде воздуха. ИК-спектры для двух образцов представлены на рис. 1.

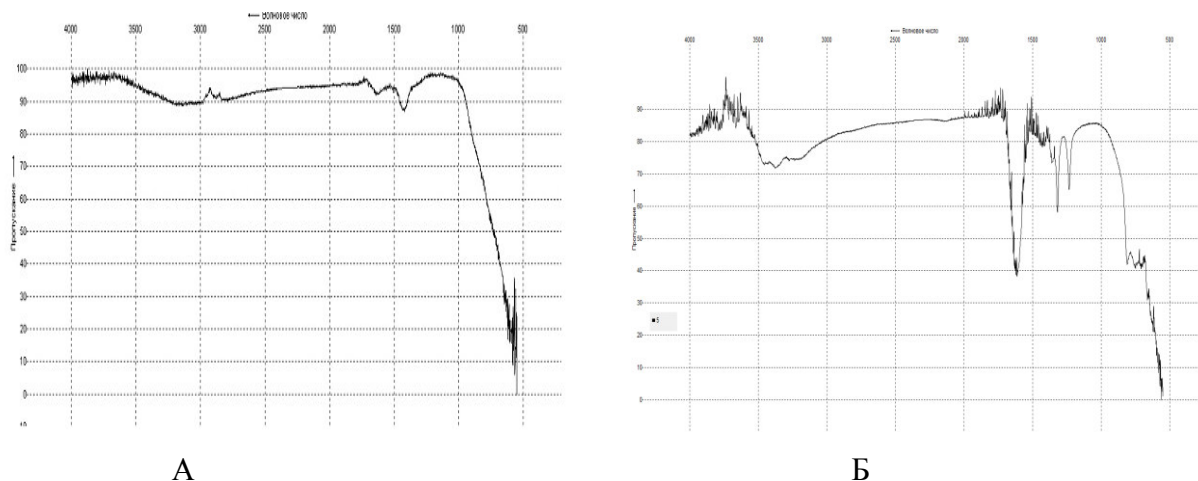


Рис. 1. ИК-спектры: А- гидратированный диоксид титана; Б- гидратированный диоксид титана модифицированный ацетатом кобальта.

Из рисунка видно, что в области поглощения деформационных колебаний $\delta(H_2O)$ в спектре $TiO_2 \cdot nH_2O$ наблюдается группа полос с максимумами 1686, 1656, 1612 cm^{-1} . Такое количество разрешившихся максимумов указывает на разнообразие энергии взаимодействия молекул воды с элементом структуры гидратированного диоксида титана (ГДТ). Полосы с максимумами 1686 и 1656 cm^{-1} могут быть отнесены к ионам гидроксония H_3O^+ . Полоса при 1000 cm^{-1} , отнесенная к деформационному колебанию $\delta(TiOH)$ практически исчезает. Колебания валентные $\nu(TiO)$ октаэдра TiO_6 проявляются в ИК-спектрах ГДТ в виде диффузной полосы поглощения в области

900...500 см^{-1} , имеющей несколько максимумов, что указывает на сильное искажение титан-кислородного октаэдра. В спектре ГДТ валентные колебания $\nu(\text{OH})$ наблюдаются в виде широкой полосы поглощения (3995-3000 см^{-1}) с несколькими максимумами. Данный факт может быть обусловлен присутствием в структуре ГДТ трех типов гидроксогрупп: а) концевые ОН-группы, не участвующие в водородном связывании с максимумом 3790 см^{-1} , б) ОН-группы, принимающие участие в интенсивном водородном связывании; полосы поглощения $\nu(\text{OH})$ этих групп лежат в пределах 3600 ..3000 см^{-1} ; в) валентные колебания $\nu(\text{OH})$, проявляющиеся при максимуме 3375 см^{-1} позволяют предполагать присутствие в структуре ГДТ групп атомов по своим характеристикам близких к иону гидроксония H_3O^+ .

Методом потенциометрического титрования установлено, что полученные иониты – слабокислотные катионообменники.

Изучено влияние концентрации модификаторов на сорбционные свойства, показано, что оптимальным соотношением является интервал от 0,3 до 0,7 моля.

Среди неорганических сорбентов перспективным является диоксид титана, обладающий рядом положительных свойств: он биологически неопасен, относится к труднорастворимым соединениям, проявляет полифункциональные свойства, пригоден для очистки воды от примесей различной природы, и под действием излучения обеспечивает бактерицидные свойства.

Литература

1. Кунц Е.Ю., Попова А.В., Димова Л.М. Синтез и изучение свойств гидратированного диоксида титана, модифицированного солями. Тезисы докладов XXVI Российской молодежной научной конференции, посвященной 120-летию со дня рождения академика Н.Н. Семенова. Екатеринбург, 27-29 апреля 2016 года. Екатеринбург Изд-во Уральского федерального университета. - С. 238-240.

2. Фефелова А.А., Кунц Е.Ю., Димова Л.М. Сорбенты на основе гидратированного диоксида титана – селективны по отношению к литию. Международная заочная научно-практическая конференция Развитие образования и науки в современном обществе: 30 ноября 2015 г. Москва. Сборник научных трудов : Развитие образования и науки в современном обществе. – С. 21-27.

3. Фефелова А.А., Димова Л.М. Оценка сорбционных характеристик интеркалированного диоксида титана. Теоретическая и экспериментальная химия глазами молодежи – 2015. Тезисы докладов Международной научной конференции, посвященной 70-летию Победы в Великой Отечественной войне Иркутск, 18-22 мая 2015. - С.107.

НОВЫЕ ПОДХОДЫ К СИНТЕЗУ КЛАСТЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ РЕНИЯ

А.С. Пронин^{1,2}, А.И. Смоленцев¹, Ю.В. Миронов^{1,2}

¹Новосибирский государственный университет

Российская Федерация, 630090, г. Новосибирск, ул. Пирогова, 2.

²Институт неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН

Российская Федерация, 630090, г. Новосибирск, просп. ак. Лаврентьева, 3.

e-mail: aleksei.s.pronin@gmail.com

Данная работа направлена на поиск высокоэффективных подходов к синтезу новых кластерных комплексов рения различного состава и на детальное изучение их строения и свойств. В ходе работы были получены новые пниктогенидные кластерные комплексы рения, и комплексы, с μ_3 -мостиковым CCN^{3-} лигандом. Все полученные соединения были охарактеризованы различными физико-химическими методами.

This work is aimed at searching the high-performance approaches to the synthesis of new rhenium cluster complexes and studying their structure and properties. In this research, new pnictoген rhenium cluster complexes and complexes with μ_3 -bridged CCN^{3-} ligands were obtained. All samples obtained were characterized by a set of physicochemical methods.

Исследования кластерных комплексов переходных металлов интенсивно развиваются в настоящее время. Интерес к изучению этих соединений обусловлен как получением фундаментальных данных о строении и реакционной способности, так и набором проявляемых физико-химических свойств, в том числе имеющих прикладное значение.

Например, кластерные комплексы рения представляют большой интерес как агенты для фотодинамической терапии, могут использоваться для создания высокоэффективных катализаторов, а также могут быть перспективными кандидатами в качестве рентгеноконтрастных сред.

Данная работа выполнена в области синтетической и структурной химии и направлена на поиск высокоэффективных подходов к синтезу новых кластерных комплексов рения различного состава и на детальное изучение их строения и свойств.

В ходе работы были изучены взаимодействия в системах ReO_2 -X-MCN, ReI_3 -X-MCN и ReI_3 -MCN, где X = P, As, S, Se, Te, M = Na, K, Cs. Все полученные соединения были охарактеризованы методами рентгеноструктурного, рентгенофазового и элементного анализа, ИК-спектроскопии, циклической вольтамперометрии.

Исходя из иодида рения, были получены новые пниктогенидные кластерные комплексы рения. А в реакции ReI_3 с MCN (M = K, Na, Cs) были синтезированы тетраэдрические комплексы, в которых в качестве μ_3 -мостиковых лигандов выступает уникальный лиганд CCN^{3-} , который можно рассматривать как депротонированный ацетонитрил. Таким образом, данные соединения являются металлоорганическими, притом, что никаких органических соединений при их синтезе использовано не было.

Методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии было показано, что полученные в ходе работы пниктогенидные комплексы являются первыми примерами тетраэдрических кластерных комплексов рения с формальным зарядом атома металла +3.

Полученные результаты представляют интерес для кластерной химии в целом как новые фундаментальные знания, которые могут быть направлены на дальнейшее исследование возможности использования оксидов и галогенидов применительно к другим кластерообразующим металлам.

КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ВИСМУТ-ДОПИРОВАННЫХ СОЕДИНЕНИЙ НА ОСНОВЕ МОЛИБДАТА КАЛЬЦИЯ

Д.В. Пьянкова, З.А. Михайловская

УрФУ (ИЕНиМ)

Российская Федерация, 620026, Екатеринбург, Куйбышева, 48.

e-mail: dianapyankova@gmail.com

Допированные висмутом молибдаты кальция $Ca_{1-1.5x}Bi_xMoO_{4+\delta}$ ($x=0-0.4$) и $Ca_{1-1.5x}Bi_{0.8x}MoO_4$ ($x=0.05, 0.1$) были синтезированы по стандартной керамической технологии. В качестве прекурсоров использовались Bi_2O_3 (99.9%), MoO_3 (99.5%) and $CaCO_3$ (99.5%). Аттестация порошковых материалов осуществлена методом РФА, электропроводность полученных образцов изучена методом импедансной спектроскопии. Твердые растворы $Ca_{1-1.5x}Bi_xMoO_{4+\delta}$ до $x=0.222$ кристаллизуются в тетрагональной сингонии (Пр.гр. $I4_1/a$ (88)), $x=0.35, 0.4$ – в ромбической сингонии (Пр.гр. $I222$ (23)).

A series of bismuth-doped calcium molybdates $Ca_{1-1.5x}Bi_xMoO_{4+\delta}$ ($x=0-0.4$) and $Ca_{1-1.5x}Bi_{0.8x}MoO_4$ ($x=0.05, 0.1$) were synthesized by solid-state reaction with Bi_2O_3 (99.9%), MoO_3 (99.5%) and $CaCO_3$ (99.5%) and investigated using X-ray powder diffraction and impedance spectroscopy. The solid solutions $Ca_{1-1.5x}Bi_xMoO_{4+\delta}$ exist up to $x=0.222$ have tetragonal unit cell (Sp.gr. $I4_1/a$ (88)), $x=0.35, 0.4$ – rhombic (Sp.gr. $I222$ (23)).

Несмотря на хорошо известные и установленные современными методами структурные и функциональные характеристики индивидуальных молибдатов со структурой шеелита, а также активно ведущиеся исследования многочисленных фаз в двойных и тройных системах на основе молибдатов и вольфраматов металлов, проявляющих степени окисления +2 и +3, информации о взаимном замещении кальция и висмута в молибдатах, явно недостаточно. В связи с этим в настоящей работе исследована возможность получения твердых растворов на основе молибдата кальция при гетеровалентном замещении ионов Ca^{2+} на ионы Bi^{3+} , установлены их кристаллографические особенности и изучена их электропроводность.

Соединения составов $Ca_{1-1.5x}Bi_xMoO_4$ ($x \leq 0.4$), $Ca_{1-1.5x}Bi_{0.8x}MoO_4$ ($x=0.05, 0.1$) синтезированы по стандартной керамической технологии. Из особенностей синтеза следует отметить необходимость первого отжига при температуре не выше 823 К вследствие возгонки MoO_3 и отжига на всех стадиях в брикетах на прослойке из порошка соответствующего состава с целью минимизировать взаимодействие с тиглем. Аттестация полученных соединений проводилась методом РФА.

Для ряда твердых растворов $Ca_{1-1.5x}Bi_xMoO_4$ было определено, что все составы являются однофазными. Составы до $x=0.3$ кристаллизуются в тетрагональной симметрии (пр.гр. $I4_1/a$ (88)). Составы до $x=0.222$ характеризуются плавным увеличением параметра a , c и объема элементарной ячейки (V) в результате внедрения атома с большим кристаллографическим радиусом ($r(Bi^{3+})=1.17 \text{ \AA}$, $r(Ca^{2+})=1.0 \text{ \AA}$). Для образцов с $x=0.25$ и $x=0.3$ наблюдается резкое увеличение параметров элементарной ячейки. Это может быть объяснено какими-либо структурными изменениями элементарной ячейки (например, расположением тетраэдров MO_4 или изменением занимаемых висмутом положений в кристаллической решетке). Уточнение структуры соединений с $x=0.35$ и $x=0.4$ в рамках пространственной группы $I222$ (23), $Im\bar{m}2$ (44) или $Im\bar{m}m$ (71) приводит к соответствию рассчитанных и экспериментальных профилей. Следовательно, в ряду твердых растворов происходит постепенное уменьшение симметрии элементарной ячейки от тетрагональной к ромбической. Значения параметров элементарной ячейки для составов $Ca_{1-1.5x}Bi_{0.8x}MoO_4$, не меньше, как следовало бы ожидать, чем для $Ca_{1-1.5x}Bi_xMoO_4$ вследствие дефицита висмута. Напротив, параметры a , c , V составов $Ca_{0.925}Bi_{0.04}MoO_{4-\delta}$ и $Ca_{0.925}Bi_{0.05}MoO_4$ больше, чем соответствующие им значения для $Ca_{0.85}Bi_{0.08}MoO_{4-\delta}$ и $Ca_{0.85}Bi_{0.1}MoO_4$. Возможным объяснением данного факта может являться разупорядочение в подрешетке кислорода или искажение металл-кислородных полиэдров вследствие появления дополнительных катионных вакансий.

Электропроводность висмут-допированных соединений молибдатов изучена методом импедансной спектроскопии. При увеличении содержания висмута проводимость образцов

растет, что связано с образованием катионных вакансий при внедрении в подрешетку кальция трехзарядного иона висмута. Образцы на 20% висмут-дефицитной серии $\text{Ca}_{1-1.5x}\text{Bi}_{0.8x}\text{MoO}_4$ проявляют еще большую электропроводность по сравнению с соответствующими составами $\text{Ca}_{1-1.5x}\text{Bi}_x\text{MoO}_4$ вследствие большего количества катионных вакансий.

Работа выполнена при финансовой поддержке МО РФ (грант президента РФ №МК-7979.2016.3).

ОПРЕДЕЛЕНИЕ АЛКАЛОИДОВ В ШОКОЛАДЕ МЕТОДОМ ВЫСОКОЭФФЕКТИВНОЙ ЖИДКОСТНОЙ ХРОМОТОГРАФИИ

А.А. Ряхина, Г.Н. Королева

Иркутский государственный университет

Российская Федерация, 664003, г. Иркутск, ул. Карла Маркса, 1.

e-mail: alina.ryahina@yandex.ru

Определены некоторые спектрофотометрические характеристики алкалоидов пуринового ряда: кофеина, теобромина и теофиллина, исследовано их хроматографическое поведение, в результате подобраны оптимальные условия совместного определения этих алкалоидов в различных сортах шоколада методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ).

This research identifies some spectrophotometric characteristics of purine row alkaloids, such as caffeine, theobromine, and theophylline, and explores their chromatographic behavior. As a result, the optimal conditions for joint identification of these alkaloids in different types of chocolate by the high performance liquid chromatography (HPLC) method have been selected.

Алкалоиды являются своеобразными и сильнодействующими на организм человека соединениями, участвующими в обмене веществ и выполняющими функции стимуляторов и фитогормонов. В природе существует огромное количество различных алкалоидов, большинство из которых – ценные лекарственные препараты, многие из них являются сильнейшими ядами, наркотиками. Биологическая роль их до конца еще не выяснена.

Для оценки содержания некоторых алкалоидов в фармацевтических препаратах и пищевых продуктах находит широкое применение метод высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ), являющийся наиболее оптимальным для анализа сложных объектов [1].

Целью данной работы явилось изучение спектрофотометрических характеристик и хроматографического поведения представителей алкалоидов: кофеина (КФ), теобромина (ТБ) и теофиллина (ТФ) для выбора условий их совместного определения в различных сортах шоколада методом ВЭЖХ. В работе использовали хроматограф «Милихром – 1» (НПО «Научприбор», г.Орел) с колонкой 2x64 мм, заполненной обращено-фазным сорбентом сепарон 5, С18, с эффективностью 3000 т.т., скорость элюирования составила 100 мкл/мин.

Исследуемые алкалоиды оказывают многообразное действие на организм человека. Степень влияния, со всеми вытекающими последствиями (польза и вред), зависит от доз употребляемого продукта, содержащего КФ, ТБ и ТФ, а также от индивидуальных особенностей организма. По этой причине покупатель должен иметь информацию на упаковке продукта о содержании алкалоидов [2].

Нами изучены некоторые спектрофотометрические характеристики трех алкалоидов: положение максимумов светопоглощения, рассчитаны спектральные характеристики, позволяющие идентифицировать КФ, ТБ и ТФ в анализируемых образцах. Исследовано их хроматографическое поведение. Подобран состав элюента, использование которого позволило вести раздельное определение алкалоидов: 20% CH_3OH в 0,1 М растворе KH_2PO_4 с рН 6,77. Объемы удерживания: ТБ ($V_R=346$ мкл), ТФ ($V_R=520$ мкл) и КФ ($V_R=880$ мкл) значительно отличаются.

Освоена пробоподготовка шоколада, позволяющая определить ТБ, ТФ и КФ в десяти сортах шоколада.

Содержание кофеина и теобромина в различных сортах шоколада приведено в табл.1.

ТФ во всех образцах шоколада не обнаружен.

Проведена статистическая обработка результатов анализа: оценены пределы обнаружения алкалоидов (0,001 мг/мл КФ; 0,002 мг/мл ТБ и ТФ) и повторяемость результатов анализа. Ошибка повторяемости не превышает 24%.

Таблица 1

Содержание кофеина и теобромина в различных сортах шоколада

№ п/п	Сорт шоколада	Содержание алкалоидов, мг/100г			
		Найдено		Литературные данные [3]	
		ТБ	КФ	ТБ	КФ
1	Dove (темный)	253	84	250-260	16-120
2	Alpen Gold Max Fun (молочный)	125	27	150-160	3-50
3	Бабаевский 75% элитный	165	61	450	87
4	Бабаевский 55% горький	175	59	450	87
5	Россия щедрая душа (Путешествие)	238	73	250-260	16-120
6	Коркунов 55%	225	64	450	87
7	Milka молочный	113	32	150-160	3-50
8	Россия щедрая душа (темный)	219	60	250-260	16-120
9	Carenero Superior 97,7%	385	142	450	87
10	Красный октябрь 80%	247	77	450	87

Литература

1. Пилипенко В.П., Бибик О.В., Прихода Н.Н. Сравнительная характеристика методов определения кофеина // Вопросы химии и хим.технол. – 2009. – №2.– С.89–91.
2. Голубицкий Г. Б., Иванов В. М. Количественный анализ некоторых лекарственных препаратов методом ВЭЖХ // Вестник Московского университета. Серия 2: Химия. — 2009. — Т. 50, № 4. — С. 261–266.
3. Содержание теобромина и кофеина в шоколаде //Электрон. дан. Режим доступа URL: <http://allchoco.com/interesnoe-o-shokolade/shokolad-yad-dlya-sobak.html>; <http://www.vitaminov.net/rus-31586-0-0-24740.html>.

ИЗВЛЕЧЕНИЕ ХЛОРИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ ПЛАТИНЫ И ПАЛЛАДИЯ КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИМ СОРБЕНТОМ НА ОСНОВЕ ВИНИЛТРИАЗОЛА

Ю.А. Солдатова¹, А.С. Голубева¹, Л.П. Шаулина¹, Н.П. Кузнецова²

¹Иркутский государственный университет

Российская Федерация, 664003, г. Иркутск, ул. Карла Маркса, 1.

²Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН

Российская Федерация, 664033, г. Иркутск, ул. Фаворского, 1.

e-mail: Djulia.soldatowa2015@yandex.ru

Исследовано влияние природы и концентрации кислот на извлечение хлоридных комплексов платины и палладия. Установлены основные сорбционные характеристики, механизм сорбции, возможность регенерации и использования сорбента в аналитических целях.

The effect of nature and concentration of acids on the sorption of chloride complexes of platinum and palladium has been studied. The main sorption characteristics, the mechanism of sorption, the possibility of regeneration and the use of sorbent for analytical purposes have been established.

Для определения микроколичеств платиновых металлов широко применяется сорбционное концентрирование, которое позволяет извлекать элементы из агрессивных и сложных по составу растворов, с использованием комплексообразующих сорбентов. Эффективными сорбентами зарекомендовали себя сополимеры на основе 1-винил-1,2,4-триазола. Активность сорбентов, содержащих звенья триазола, обеспечивается наличием атома азота в 4 положении гетероцикла. В кислой среде осуществляется протонирование этого атома, и сополимер выступает в роли анионообменника, а также в качестве донора при образовании координационной связи. На сорбционную активность сополимеров влияние оказывают сомомеры, которые могут играть роль сшивающих агентов.

Целью работы явилось изучение условий сорбционного извлечения ацидокомплексов палладия и платины сополимером 1-винил-1,2,4-триазола с полиорганосилоном в различных соотношениях, установление сорбционных характеристик и возможности использования сорбента.

Установлено, что извлечение тетрахлоридного комплекса палладия в интервале 0,01-5М не зависит от концентрации HCl и H₂SO₄, а при концентрации более 5М происходит резкое снижение сорбции. В азотной кислоте в указанном интервале концентраций сорбция уменьшается ~ на 20%. Для гексахлоридного комплекса платины извлечение не зависит от природы и концентрации кислот в интервале 0,01-1М, с дальнейшим увеличением концентрации кислот происходит плавное снижение сорбции. Предполагается, что такой характер зависимости связан с координационным взаимодействием [PdCl₄]²⁻ с донорным атомом азота. Для платины возможно ионообменное взаимодействие с конкурирующим влиянием анионов кислоты. Методами ИК, КР-спектроскопии и элементного анализа доказан механизм взаимодействия и состав соединений, образующихся в твердой фазе сорбента.

На основе кривых равновесного распределения ионов платины и палладия от их концентрации в 1М растворах кислот рассчитаны значения сорбционной емкости и коэффициента распределения, которые не уступают известным азотсодержащим сорбентам.

На извлечение хлоридных комплексов платиновых металлов не влияет присутствие ионов цинка, железа, кобальта, никеля и меди. Сорбция характеризуется высокой скоростью извлечения: время установления равновесия 60 мин., при времени полусорбции 5-10 мин. Выяснено, что ионная сила раствора, создаваемая NaCl, при соотношении Pd:NaCl=1:10; 1:20 не влияет на извлечение. Из фазы сорбента палладий и платина элюируются раствором тиомочевины. Регенерированный сорбент может быть использован в нескольких циклах сорбция-десорбция. Исследовано влияние различных факторов на скорость извлечения с целью выяснения типа кинетики и лимитирующей стадии сорбции.

РАЗРАБОТКА МЕТОДИКИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МИКРО- И МАКРОЭЛЕМЕНТОВ ГОРНЫХ ПОРОД С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ АТОМНО-ЭМИССИОННОГО СПЕКТРОМЕТРА «СПАС-01»

А.А. Томшина, Е.А. Воронкова

Сибирский научно-исследовательский институт геологии, геофизики и минерального сырья
Российская Федерация, 630091, г. Новосибирск, ул. Красный проспект, 67.
e-mail: tomshinaanastasia@gmail.com

Для современного эмиссионного спектрометра разработана методика атомно-эмиссионного определения 30 элементов в пробах горных пород. Исследованы кривые испарения проб разнообразного состава в дуговом разряде переменного и постоянного тока. Выбраны аналитические линии элементов, обеспечивающие удовлетворительное качество результатов, соответствующее требованиям отраслевых стандартов. Подобран комплект стандартных образцов для построения единых для широкого класса пород градуировочных характеристик. Экспериментальным путем с учетом специфики анализа геологических объектов установлены оптимальные параметры системы возбуждения и регистрации спектров, состав буферной смеси, соотношение буферирования проб, форма используемых электродов. В сравнении с ранее использованной методикой НСАМ 227-С снижены пределы определения и расширен диапазон определяемых содержаний для ряда элементов. Использование спектрометра с фотоэлектрической регистрацией спектра, взамен спектрографа с регистрацией на фотопластинках, интерпретация которых выполнялась визуальной оценкой по плотности почернения аналитических линий, позволило снизить влияние «человеческого фактора» на результаты анализа, увеличить его производительность и точность. Установлены метрологические характеристики методики в соответствии с отраслевыми требованиями, предъявляемыми при разработке методик анализа. Показано, что результаты анализа соответствуют III-V категориям по классификации методик лабораторного анализа по точности результатов (ОСТ 41-08-212-04).

A measurement procedure for a modern emission spectrometer has been developed for an atomic-emission determination of 30 elements in rock samples. The evaporation curves of samples have been investigated in arc discharge of alternating and direct current. Analytical lines of elements, which ensure satisfactory quality of results, appropriating the requirements of industry standards have been selected. A set of reference materials has been selected to construct common calibration characteristic for a wide class of rocks. The optimal parameters of the excitation and registration system, the buffer composition, the electrodes shape have been established experimentally, considering the specific character of the geological objects analysis. The limit of determination has been reduced and the range of determined contents has been expanded for a number of elements in comparison with the previously used measurement procedure (№227-C). The influence of the "human factor" on the analysis results has been reduced, the productivity of the analysis and the accuracy of the results have been increased by using spectrometer with photoelectric spectrum registration. The metrological properties of the method have been established in accordance with the industry requirements. It is shown that the measurement results correspond to the III-V categories.

Приближенно-количественный атомно-эмиссионный спектральный анализ (ПКСА) является одним из наиболее распространенных методов анализа геологических объектов. Данный метод сочетает высокую информативность, производительность и экономичность. ПКСА позволяет быстро и надежно решать задачи, поставленные перед аналитиками и геохимиками.

В настоящее время происходит интенсивное развитие приборной базы атомно-эмиссионного спектрально анализа, усовершенствование источников возбуждения спектра, компьютеризация процесса анализа и обработки результатов. Однако большинство методик ПКСА аттестованы в 80-90 годах прошлого века (НСАМ 227-С, НСАМ 246-С, НСАМ 268-С, НСАМ 259-С, НСАМ 370-С) и основаны на использовании устаревшего спектрального оборудования с фотографической регистрацией спектров на фотопластинках и фотопленках. Интерпретация таких фотопластинок выполнялась визуальной интерполяцией по плотности почернения аналитических линий, а результаты в значительной степени зависели от опыта аналитика. В связи с этим в настоящее время существует необходимость разработки и аттестации новых методик ПКСА, отвечающих современному этапу развития аналитических методов и требованиям к методикам измерений.

Целью данной работы было разработать методику атомно-эмиссионного спектрального анализа горных пород. В качестве средства измерения используется современный спектральный комплекс «СПАС-01» (производитель ООО «ИВС», г. Санкт-Петербург) с фотоэлектрической

регистрацией спектра. Спектральный диапазон данного спектрометра 200-420 нм, средняя обратная линейная дисперсия не более 0,56 нм/мм, спектральное разрешение не более 0,01 нм. Для возбуждения спектра используется дуговой разряд, устанавливаемый между двумя графитовыми электродами: верхним, заточенным на конус, и нижним, в который помещается проба.

Разработанная методика позволяет при одном измерении определять 30 элементов. Перечень элементов и диапазоны определяемых содержаний указаны в табл. 1.

Таблица 1

Диапазоны измерений массовых долей определяемых элементов

Определяемый элемент	Диапазон измерений, массовая доля, %	Определяемый элемент	Диапазон измерений, массовая доля, %
Серебро (Ag)	0,00001-0,0035	Сурьма (Sb)	0,003-0,05
Барий (Ba)	0,002-3	Скандий (Sc)	0,0001-0,006
Бериллий (Be)	0,00005-0,0015	Олово (Sn)	0,0001-1
Висмут (Bi)	0,0001-0,03	Стронций (Sr)	0,005-0,4
Кобальт (Co)	0,0001-0,1	Ванадий (V)	0,0005-0,1
Хром (Cr)	0,001-0,45	Вольфрам (W)	0,001-0,03
Медь (Cu)	0,001-3,5	Иттрий (Y)	0,001-0,02
Галлий (Ga)	0,0001-0,01	Иттербий (Yb)	0,0001-0,002
Германий (Ge)	0,0001-0,001	Цинк (Zn)	0,001-3,5
Лантан (La)	0,005-0,02	Цирконий (Zr)	0,002-0,2
Литий (Li)	0,0001-0,04	Марганец (MnO)	0,01-1,4
Молибден (Mo)	0,0001-0,04	Титан (TiO ₂)	0,01-2,5
Ниобий (Nb)	0,0008-0,05	Железо (Fe ₂ O ₃)	0,1-30
Никель (Ni)	0,0005-0,16	Фосфор (P ₂ O ₅)	0,01-2
Свинец (Pb)	0,0005-2,5	Магний (MgO)	0,7-30

Минимальная аналитическая навеска составляет 50 мг. Время одного измерения около 1 минуты.

Разработка методики и выбор оптимальных условий проведения анализа включали в себя следующие этапы:

- выбор аналитических линий элементов;
- выбор способа учета фона и вычисления интенсивности спектрального сигнала;
- подбор условий возбуждения и регистрации спектров;
- подбор состава буфера и соотношений буферирования;
- выбор стандартных образцов для построения градуировочных зависимостей;
- оценка метрологических характеристик.

Влияние вещественного состава проб является причиной больших систематических погрешностей при выполнении анализа геологических объектов. При проведении ПКСА практически нет возможности для каждого типа пород подбирать идентичные по валовому и минеральному составу градуировочные образцы. В связи с этим крайне важно установить оптимальную совокупность параметров возбуждения и регистрации спектров, а так же подобрать буферную смесь, позволяющую для широкого класса горных пород построить единые градуировочные характеристики и сохранить требуемую чувствительность определений. С этой целью были проведены эксперименты по регистрации кривых выгорания, которые характеризуют кинетику поступления атомов в зону разряда, процессы атомизации, ионизации и возбуждения.

Исследовалось влияние различных факторов на кинетику испарения пород разнообразного состава:

- режим и сила тока;
- время экспозиции;
- степень буферирования проб;
- введение добавок в буферную смесь для стабилизации условий проведения анализа (PdCl₂ в качестве внутреннего стандарта, NaCl для стабилизации температуры плазмы дуги);

- форма электродов.

Варьируя эти факторы и оценивая их влияние на кинетику испарения, удалось установить оптимальные параметры анализа для достижения наилучших значений чувствительности определения для разного типа пород, снизить степень влияния состава пробы, улучшить градуировочные характеристики: уменьшить разброс точек и более четко определить наклон градуировочного графика. В таблице 2 указаны установленные параметры дуги переменного тока.

Таблица 2

Параметры дуги переменного тока

Шаг №	Сила тока, А	Время, с
1	7	3
2	10	10
3	15	20

Окончательную оценку правильности выбранных параметров осуществляли с помощью оценки метрологических характеристик в соответствии с отраслевыми требованиями, предъявляемыми при разработке методик анализа (ОСТ 41-08-205-04, ОСТ 41-08-212-04, РМГ 61-2010). Оценивались: повторяемость, внутрилабораторная прецизионность и точность результатов измерений для каждого из 30 элементов, рассчитывался запас точности методики, определялась категория анализа. Оценка метрологических характеристик проводилась по результатам накопленного за 3 года статистического материала. Повторяемость и внутрилабораторная прецизионность оценивались по результатам измерений рабочих проб горных пород разнообразного состава, охватывающих весь диапазон определяемых содержаний, точность оценивалась по результатам измерений стандартных образцов, проанализированных 10 и более раз. В таблице 3 приведены установленные метрологические характеристики методики.

Таблица 3

Характеристики погрешности методики

Показатель повторяемости, σ_r , массовая доля, %	Показатель внутрилабораторной прецизионности, σ_{R_L} , массовая доля, %	Показатель точности, $\pm\Delta$, массовая доля, %
0,15С-0,26С	0,25С-0,31С	0,59С

В результате комплексного подхода удалось повысить эффективность метода и улучшить метрологические характеристики. В процессе разработки методики для эмиссионного спектрометра «СПАС-01» были выбраны оптимальные условия получения и регистрации спектров проб горных пород. Фотоэлектрическая регистрация спектров с их последующей компьютерной обработкой позволила снизить пределы определения ряда элементов. Установлено, что результаты соответствуют III-V категориям по классификации методик лабораторного анализа по точности результатов (ОСТ 41-08-212-04).

Разработанная методика ПКСА на 30 элементов успешно внедрена в лаборатории инструментальных методов анализа АО «СНИИГГиМС» и на сегодняшний день проходит аттестацию в ФГБУ «ВИМС».

УДК 543.06

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПАЛЛАДИЯ МЕТОДОМ ИНВЕРСИОННОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ГРАФИТОВОГО ЭЛЕКТРОДА, МОДИФИЦИРОВАННОГО ВИСМУТОМ

Ж.К. Сабитова, Н.А. Колпакова

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет**Российская Федерация, 634050, г. Томск, проспект Ленина, д. 30.**e-mail: zhamilya_sabitova@mail.ru*

В работе рассмотрена возможность оценки состава ИМС, из которого происходит селективное электроокисление висмута. Показано, что использование ГЭ, модифицированного висмутом, позволяет устранить мешающее влияние водорода.

In research the possibility of an assessment of intermetallic compound composition by the selective electrooxidation of bismuth is considered. It is shown that use of graphite electrode modified by bismuth allows to eliminate the disturbing hydrogen influence.

За последние два десятилетия история развития вольтамперометрии – это история создания новых или усовершенствование уже известных электродов на основе металлов, композитов, углеродных материалов, угольных паст, полимеров с целью получения стабильных и воспроизводимых результатов измерений [1]. При использовании модифицированных электродов можно значительно повысить чувствительность определения элемента на ГЭ. В качестве металлов-модификаторов используются ртуть, свинец, золото и др. [2,3]. Модификатор может образовывать на поверхности электрода истинные растворы, твердые растворы внедрения или замещения и интерметаллические соединения (ИМС). Целью данной работы было изучить возможность определения палладия на ГЭ, модифицированных висмутом.

В работе использовали вольтамперометрический анализатор ТА-4 (ООО «ТомьАналит», г. Томск), с трехэлектродной ячейкой. Рабочим служил графитовый электрод (ГЭ), импрегнированный парафином и полиэтиленом низкого давления; электрод сравнения и вспомогательный электрод – насыщенный хлоридсеребряный (х.с.э.). Электроосаждение осадка висмут-палладий проводили из раствора 1 М HCl при потенциале электроконцентрирования минус 0,8 В.

При электроокислении осадка висмут-палладий на вольтамперной кривой наблюдаются три пика. Пик при потенциале минус 0,2 В соответствует процессу электроокисления висмута с поверхности ГЭ; пик при потенциале минус 0,1 В обусловлен процессом селективного электроокисления висмута из ИМС с палладием; пик при потенциале плюс 0,4 В соответствует процессу электроокисления палладия с поверхности ГЭ. При электроосаждении палладия на ViГЭ ток электроокисления висмута уменьшается, а токи селективного электроокисления висмута из ИМС с палладием и токи электроокисления палладия увеличиваются. В результате исследований было установлено, что определение палладия можно проводить как по пику электроокисления палладия, так и по пику селективного электроокисления висмута из сплава с палладием. Наибольшая чувствительность определения достигается при определении палладия методом ИВ по пику электроокисления палладия с поверхности ViГЭ. В работе рассмотрена возможность оценки состава ИМС, из которого происходит селективное электроокисление висмута. Показано, что использование ГЭ, модифицированного висмутом, позволяет устранить мешающее влияние водорода, который восстанавливается совместно с палладием и мешает определению палладия методом ИВ.

Модифицирование поверхности ГЭ висмутом значительно увеличивает поверхность электрода. Методом хронопотенциометрии рассчитана поверхность ГЭ с осадком висмута. Показано, что за счет увеличения поверхности ГЭ при модифицировании его висмутом, значительно увеличивается чувствительность определения палладия по пику электроокисления самого палладия.

Работа выполнена при поддержке Государственного задания «Наука» №3805 (1.1488.2015).

Литература

1. Будников Г.К., Евтюгин Г.А., Майстренко В.Н. Модифицированные электроды для вольтамперометрии в химии, биологии и медицине. М.: БИНОМ. 2010. 416 с.
2. Стожко Н.Ю. // Журн. аналит. химии. 2005. Т. 60. № 6. С. 610-615.
3. Улахович Н.А., Медянцева Э.П., Будников Г.К. // Журн. аналит. химия. 1993. Т. 48, № 6. С. 980-998.

ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ 2,4- И 2,5-ДИНИТРОФЕНОЛОВ НА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ЭЛЕКТРОДАХИ.К. Ускова, С.С. Верхотурова, Н.В. Иванова, О.Н. Булгакова*Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Кемеровский государственный университет», Институт фундаментальных наук**Кафедра аналитической и неорганической химии**Российская Федерация, 650000, г. Кемерово, ул. Красная, 6.**e-mail: sayga@ngs.ru*

Методом инверсионной вольтамперометрии исследовано электрохимическое поведение 2,4- и 2,5-динитрофенолов с использованием электрохимически модифицированных стеклоуглеродных электродов и различных фоновых электролитов. Выбраны оптимальные условия анализа, позволяющие определять эти соединения на уровне десятых долей ПДК.

The electrochemical behavior of 2,4- and 2,5-dinitrophenols was investigated by means of stripping voltammetry method with electrochemically modified glassy carbon electrodes and various electrolytes. The optimal analysis conditions which make it possible to determine these compounds at the level of tenths of the MPC were chosen.

Нитрофенолы относятся к приоритетным загрязнителям окружающей среды, из-за опасности, которую они представляют для атмосферы и растений, поэтому этим веществам уделяется особое внимание. Нитрофенолы, в частности, 2,4-динитрофенол (2,4-ДНФ) являются полупродуктом ряда важнейших органических синтезов, применяются как пестициды и антисептики в лесной и деревообрабатывающей промышленности. Величина ПДК 2,4-ДНФ в питьевой воде – 0,03 мг/л; лимитирующий показатель вредности – санитарно-токсикологический, класс опасности – 3 [1]. В связи с этим, возникает актуальная проблема количественного определения 2,4-ДНФ в водах различного назначения. Прямое определение нитрофенолов на уровне ПДК осложнено недостаточной чувствительностью применяемых методов анализа. Для снижения нижней границы определяемых содержаний нитрофенолов в водах применяются различные приемы концентрирования: экстракция, сорбция, ионный обмен, хроматография, упаривание, отгонка с водяным паром, вымораживание и т.д. [2]. Для контроля качества динитрофенола применяют спектрофотометрическую методику, которая очень трудоемка и не позволяет оценить наличие примесей в исследуемом объекте [3].

Вольтамперометрические методы анализа отличаются экспрессностью, экономичностью и высокой чувствительностью определения, но в отношении нитрофенолов эти методы разработаны сравнительно мало. Основной проблемой в этом случае является наложение пиков при анализе смесей веществ. Для придания поверхности индикаторного электрода необходимых свойств, улучшения разрешения аналитических сигналов и чувствительности определения предложен способ электрохимической подготовки, который использован при определении фенолов [4]. Применение этого способа подготовки имеет ряд преимуществ, поскольку позволяет воспроизводимо подготовить к анализу подложку любой геометрии и размеров без применения специальных материалов и оборудования. Кроме того, в результате электрохимической обработки электрода путём многократной его поляризации циклическими импульсами может происходить его химическая модификация. Целью настоящей работы является разработка методики вольтамперометрического определения 2,4-ДНФ и 2,5-ДНФ на электрохимически модифицированных стеклоуглеродных электродах.

Исследование электрохимического поведения проводили методом инверсионной вольтамперометрии на «Анализаторе вольтамперометрическом ТА-4» (г. Томск) в трехэлектродной ячейке, состоящей из трёх идентичных электрохимически модифицированных стержневых стеклоуглеродных электродов. В качестве фоновых электролитов использовали водные растворы ацетатного буфера, ацетата натрия, дигидрофосфата калия. Потенциал накопления $E_{\text{нак}} = 0,0$ В. Стандартные растворы 2,4-ДНФ и 2,5-ДНФ готовили путем растворения точной навески вещества в этаноле. Индикаторные электроды механически полировали на водной суспензии оксида алюминия ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}$). Электрохимическую обработку СУЭ проводили

в течение 30 с стабильным током с помощью внешнего источника тока в водном растворе 0,1 М КОН с добавлением ацетона. Осуществлен выбор оптимальной комбинации электродов, составляющих систему, основываясь на отсутствии пиков на фоновых вольтамперных (ВА) кривых; размере рабочей области потенциалов и возможности получения значимых по величине аналитических сигналов, которые для 2,4-ДНФ и 2,5-ДНФ имеют вид пиков при потенциалах: в ацетатном буферном растворе 1,25 и 1,10 В; в дигидрофосфате калия 1,10 и 1,05 В, соответственно. При использовании в качестве фонового электролита раствора ацетата натрия явных пиков, соответствующих окислению динитрофенолов, зарегистрировать не удалось. Исходя из вида фоновых ВА-кривых в присутствии изучаемых соединений, в качестве оптимального фонового электролита выбран ацетатный буферный раствор, так как он позволяет достичь лучшего разрешения аналитического сигнала относительно фонового тока.

Анодные пики 2,4-ДНФ и 2,5-ДНФ при индивидуальном введении этих веществ в ацетатный буферный раствор линейно возрастают с увеличением концентрации в интервале $C(2,4\text{-ДНФ}) = (0,5 - 1,4) \cdot 10^{-5}$ моль/л и $C(2,5\text{-ДНФ}) = (0,5 - 4,0) \cdot 10^{-6}$ моль/л, по этим показателям предлагаемые условия определения позволяют определять указанные динитрофенолы на уровне десятых и даже сотых долей ПДК для питьевых вод. Однако возможности отдельного вольтамперметрического определения динитрофенолов при совместном присутствии ограничены тем, что наблюдаемые анодные пики находятся в одной области потенциалов, т.е. в предлагаемых условиях возможно только суммарное определение 2,4- и 2,5-ДНФ.

Литература

1. Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения. Контроль качества. СанПин 2.1.4.1074-01 – Москва, 2002. – 14 с.
2. Влияние температуры и высаливателей на сорбцию нитрофенолов из водных растворов. / Е.В. Чурилина, А.А. Кушнир, П.Т. Суханов, Т.В. Мастюкова // Вестник Воронежского государственного университета инженерных технологий. – 2013. – №2(56). – С. 160-163.
3. Особенности экстракции 2-амино-4-нитрофенола и 4-фенилфенола из водных растворов. // В.К. Шорманов, И.А. Фурсова // Судебно-медицинская экспертиза. 2002.- Т. 45, № 6,- С.38-41.
4. Циклическая вольтамперметрия фенола. / И.К. Ускова, О.Н. Булгакова // Журнал аналитической химии. – 2014. – Т. 69, №8. –С. 825-832

КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ РОДИЯ(III) С 6-ФЕНИЛ-1,11-ДИОКСА-4,8-ДИТИА-6-АЗАЦИКЛОТРИДЕКАНОМ

Е.С. Федотова¹, Н.Г. Афзалетдинова², Г.Р. Хабибуллина¹, А.Г. Ибрагимов¹

¹Институт нефтехимии и катализа РАН

Российская Федерация, 450075, Уфа, пр. Октября, 141.

²Уфимский институт химии РАН

Российская Федерация, 450054, Уфа, пр. Октября, 71.

e-mail: fedotova_es_90@mail.ru

N-фенил-1,11-диокса-4,8-дитиа-6-азациклотридекан, синтезированный реакцией циклоконденсации анилина с формальдегидом и 3,6-диокса-1,8-октандитиолом, испытан в качестве комплексообразующего лиганда с родием.

In a cyclocondensation reaction of aniline with formaldehyde and 3,6-dioxa-1,8-octanedithiol 6-phenyl-1,11-dioxa-4,8-dithia-6-azacyclotridecane has been synthesized and tested as complexing ligand with rhodium.

Известно, что соединения и материалы на основе платиновых металлов, в частности рутения, родия и палладия, обладают комплексом ценных физико-химических свойств, позволяющих применять их в качестве катализаторов в процессах гомогенного и гетерогенного катализа, для получения пленок и различного рода покрытий, для синтеза биологически активных соединений и аналитических реагентов [1].

Одним из важных направлений современной органической и неорганической химии является синтез, исследование свойств и возможность практического использования координационных соединений на основе переходных металлов и гетероциклических органических лигандов. Например, производные пиридина образуют с ионом Rh(III) катионные комплексные частицы, обладающие каталитической, противоопухолевой, антибактериальной активностью, уникальными светочувствительными и другими свойствами [2].

С целью поиска новых комплексных соединений родия(III), которые могли быть использованы в качестве канцеростатиков, был синтезирован хлорокомплекс родия(III) с 6-фенил-1,11-диокса-4,8-дитиа-6-азациклотридеканом и исследованы его физико-химические свойства. Соединение было синтезировано одnoreакторным циклотиметилированием анилина с формальдегидом и 3,6-диокса-1,8-октандитиолом [3].

Комплекс хлорида родия(III) с изучаемым реагентом синтезирован из водно - этанольной среды методом замещения ацидолигандов на донорные атомы реагента. Показано, что при задаваемом соотношении (RhCl₃·4H₂O исходная соль родия(III)) Rh:L=1:1, образуется соединение состава Rh₂Cl₄(OH)₂L₃ (выход 45.4%). Комплекс представляет собой порошкообразное вещество телесного цвета с T_{пл}=128-130 °С, слабо растворимое в хлороформе и диметилсульфоксиде. В таблице 1 приведён элементный анализ исследуемого соединения.

Таблица 1

Элементный анализ комплекса состава Rh₂Cl₄(OH)₂L₃

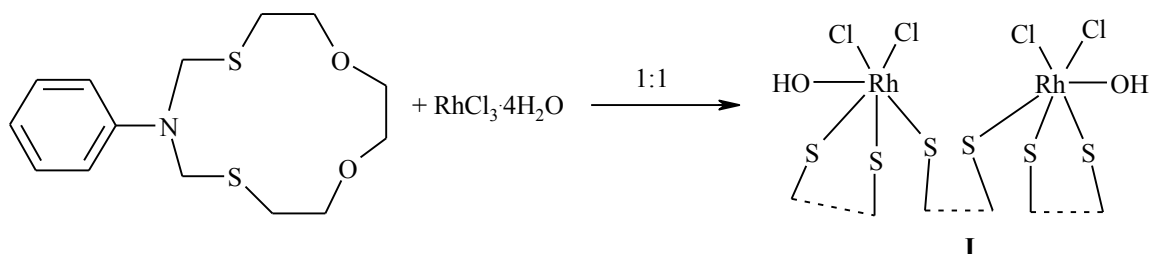
	C	H	N	S	Cl	Rh
Найдено, %	38.96	4.87	3.06	15.35	11.66	15.75
Вычислено, %	39.41	5.00	3.28	15.02	11.07	16.09

Установлено, что комплексообразование осуществляется за счёт образования координационной связи S→Rh. В электронном спектре поглощения комплекса (растворитель - этанол) имеются широкие полосы с максимумом при 38080 см⁻¹ (характеризующая, реагент) (42000...36000 см⁻¹) и 34960 см⁻¹, соответствующая полосе переноса заряда (ППЗ) S→Rh. ППЗ Cl→Rh скрыта широкой полосой поглощения реагента. Полосы поглощения соответствующие d-d переходам проявляются в виде слабых плеч при 26000 и 19000 см⁻¹ в видимой области спектра.

В ИК-спектре комплекса полосы поглощения при 348, 332 и 294 см⁻¹ соответствуют валентным колебаниям ν (Rh-Cl), при 536 см⁻¹ – ν (Rh-S), при 448 см⁻¹ – ν (Rh-O). Деформационные колебания δ(OH) проявляются в виде слабой полосы поглощения при 972 см⁻¹ и характеризуют OH⁻ группу в комплексе. Полученные данные подтверждают координацию

атома серы реагента к родию(III). В ИК-спектре комплекса сдвигов полос поглощения при 1142 см^{-1} (C–O–C) и 1270 см^{-1} (C–O–C), проявляемых в реагенте не наблюдается, что также подтверждает координацию только атомов серы реагента к родию(III). Выделенный комплекс очень слабо растворим в диметилсульфоксиде. Охарактеризовать спектры ЯМР ^1H и ^{13}C не представлялось возможным.

Исходя из совокупности полученных результатов предположено, что полученное соединение представляет собой электронейтральный комплекс **I**.



Литература

1. Орысык С.И. Особенности координации O-,S-,N-содержащих физиологически активных амбидентных лигандов в комплексных соединениях Ru(III), Rh(III), Pd(II) и перспектива их применения // Укр. хим. журнал. – 2008. – Т. 74. – № 8. – С. 65-77.
2. Васильченко Д.Б. Синтез и исследование комплексных соединений родия(III) с лигандами пиридинового ряда: дисс. на соискан. учен. степ. канд. хим. Наук: 02.00.01 – Новосибирск, 2011. – 137 с.
3. Хабибуллина Г.Р., Федотова Е.С., Мещерякова Е.С., Буслаева Т.М., Ахметова В.Р., Ибрагимов А.Г. Синтез дитиаза- и диоксадитиазациклоалканов циклотометилированием ариламинов формальдегидом и α,ω -дитиолами // Химия гетероцикл. соед. – 2016. – Т. 52. – № 10. – С. 840-848.

УДК 546.9

ПОЛУЧЕНИЕ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ НА МЕТАЛЛИЧЕСКИХ НОСИТЕЛЯХ

Д.С. Хабарова, Е.Н. Тупикова

ФГАОУ ВО «Самарский национальный исследовательский университет им. акад. С.П. Королева»
Российская Федерация, 443086, Самара, Московское шоссе, 34.

e-mail: daria.s.khabarova@gmail.com

Двойные комплексные соли (ДКС), содержащие в своем составе комплексный катион одного металла и комплексный анион другого металла, являются перспективными соединениями-предшественниками различных функциональных материалов. В работе изучено получение нанесенных катализаторов из тетрахлолоплатината (II) гексаамминникеля (II) автоклавным методом. Разложение двойного комплекса проводили в автоклавах в щелочной среде. Продукты автоклавного термолиза $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6][\text{PtCl}_4]$ исследовали методами сканирующей электронной микроскопии, энергодисперсионного рентгеновского микроанализа. В результате разложения образуется гетерогенная система, состоящая из высокодисперсных частиц металлической платины различной формы на более крупных частицах оксидов никеля.

Полученные автоклавным методом нанесенные на стружку из нержавеющей стали, алюминиевые гранулы или на пористый блок катализаторы исследовали в реакции дожигания пропана

Binary complex salts (DCS) have a complex cation of one metal and a complex anion of another metal in their composition. They are prospective compounds preceding different functional materials. The preparation of inflicted catalysts from tetrachloroplatinate (II) hexaamminickel (II) by autoclave method has been studied. We have carried out decomposition of binary complex under alkaline solution in the autoclave. The product of autoclave thermolysis $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6][\text{PtCl}_4]$ has been studied by means of scanning electron microscopy (SEM), energy-dispersive x-ray (EDX) microanalysis. Heterogeneous system consisting of different form platinum metal fine particles situated on bigger nickel oxides particles appears as a result of decomposition.

The catalysts were obtained by autoclave method and were inflicted to shavings from stainless steel, aluminum granules or to a porous block. Then it was tested in a propane afterburning reaction.

Создание новых каталитических систем на основе платиновых металлов, обеспечивающих высокие степени превращения реагентов при низком содержании драгоценных металлов, является актуальной задачей. Одним из путей решения данной задачи является формирование нанесенных многокомпонентных фаз, сочетающих в себе платиновый металл, выполняющий основную каталитическую функцию, и соединения цветных металлов, играющих роль промотора. Для целенаправленного синтеза таких фаз перспективно использование двойных комплексных солей (ДКС) в качестве соединений-предшественников. Известен гидротермальный синтез дисперсных фаз платиновых металлов из их аммиачных комплексов. Мы предположили, что автоклавный термолиз двойных комплексов, состоящих из аммиакатов цветных металлов и хлороанионов платины, приведет к образованию многокомпонентных фаз из оксида цветного металла и металлической платины.

Целью работы являлось получение из $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6][\text{PtCl}_4]$ нанесенного никель-платинового катализатора на металлических носителях.

Двойной комплекс $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6][\text{PtCl}_4]$ синтезировали реакцией обмена соответствующих простых комплексов. Разложение проводили из водных растворов в присутствии КОН, в автоклавных условиях при температуре 190 °С в течение 2,5 часов.

Поверхность полученных катализаторов исследовали методами сканирующей электронной микроскопии и энергодисперсионного рентгеновского микроанализа.

Химическому превращению подвергается как катионная, так и анионная часть ДКС. Причем аммиакат никеля подвержен в большей степени гидролизу, который приводит к образованию гидратированных оксидов, в то время как платина, входящая в состав анионной части, преимущественно восстанавливается до металлического состояния.

Было установлено, что в автоклаве комплекс подвергается ряду превращений, таких как гидролиз, лигандный обмен, окислительно-восстановительные процессы, приводящих к образованию частиц оксидов никеля, на которых формируется металлическая платина сферической формы. Размер частиц составляет несколько мкм. Для монометаллической платины

характерны сферические частицы, размером несколько мкм, скоагулированные в более крупные частицы.

В автоклавных условиях из двойного комплекса были получены нанесенные платина-никелевые катализаторы. В качестве носителя использовали оксидированную стружку из нержавеющей стали (нс), оксидированные химическим путем гранулы алюминия (Al) и блочный пористый носитель «металлорезина» из нихрома (нихром).

Каталитические свойства катализаторов Pt/NiO/нс, Pt/NiO/Al и Pt/NiO/нихром, исследовали в реакции полного окисления пропана. Эксперименты проводили в проточном реакторе с газохроматографическим анализом реакционной смеси. Определяли степень превращения пропана при 200-400 °С. Было установлено, что активность катализаторов на нержавеющей стали и на металлорезине выше, чем на алюминии. Сравнение с монометаллическими платиновыми катализаторами, полученными аналогичным способом, показывает, что многокомпонентные системы проявляют ту же активность при меньшем содержании платины.

УДК 541.122.3:541.49:[546(224+591)+547.496.3]

ВЫСОКОУСТОЙЧИВЫЕ КОМПЛЕКСЫ ЗОЛОТА(I) С СЕРОСОДЕРЖАЩИМИ ЛИГАНДАМИ В РАСТВОРЕ

В.Ю. Харламова, И.В. Миронов

ФГБУН Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН
Российская Федерация, 630090, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, д. 3.e-mail: x-vika91@mail.ru

В работе изучены равновесия ступенчатого замещения в комплексах золота(I) с серосодержащими лигандами. В качестве стартового комплекса использовали сульфитный $Au(SO_3)_2^{3-}$. Определены характеристики форм и константы устойчивости.

In this work, the equilibria of stepwise substitution in gold(I) complexes with sulfur-containing ligands were studied. As a starting complex, sulphite complex $Au(SO_3)_2^{3-}$ was used. Forms characteristics and stability constants were determined.

Высокоустойчивые комплексы золота(I) с серосодержащими лигандами находят разнообразное применение, начиная от медицины (лечение аутоиммунных заболеваний, противоопухолевая терапия) и до регуляторов устойчивости нанодисперсных систем и компонентов электролитов золочения [1, 2]. Тем не менее, данных о виде форм в растворе и об их устойчивости (как окислительно-восстановительной, так и к замещению лигандов) крайне мало. Проблема состоит в очень высокой устойчивости этих комплексов и отсутствии надежного метода исследования. Комплексы золота(I) часто не имеют информативного спектра, а потенциалы золотых электродов обычно плохо воспроизводимы.

Решение части проблем возможно, если использовать в качестве исходного комплекса золота(I) сульфитный – $Au(SO_3)_2^{3-}$, который, с одной стороны, довольно хорошо изучен, а с другой, сам является высокоустойчивым. Однако сульфитный комплекс неустойчив к самовосстановлению в кислой среде и его применение требовало дополнительных исследований. В работе были найдены условия, при которых даже в кислой среде (pH > 2), комплекс является устойчивым (нет следов металлического золота) больше часа.

Выполнено исследование в системах тиосульфатных, метиониновых, цистеинатных и тиомалатных комплексов золота(I). Изучение проводилось методами pH-метрии, спектрофотометрии и капиллярного электрофореза (Agilent ^{3D}CE 1600A). Определены константы устойчивости и характеристики форм, в том числе смешанных комплексов. Наиболее устойчивыми являются цистеинатные и тиомалатные комплексы. Показано, что для них большую роль играют процессы протонирования самих комплексов (что обычно упускают из вида). Константы протонирования комплексов выше, чем константы протонирования соответствующих функциональных групп лигандов, что мы связываем с более высоким отрицательным зарядом комплекса по сравнению с зарядом лиганда. Полученные результаты позволяют объяснить ряд необычных свойств этих систем. Так, замедленность превращений в системе тиомалатных комплексов золота(I) объясняется их полимерной структурой.

Наименьшей устойчивостью обладают метиониновые комплексы, что связано с особым расположением атома серы в молекуле метионина. В случае тиосульфатных комплексов показана большая роль смешанных форм, в частности сульфитно-тиосульфатных комплексов [3]. Окислительно-восстановительная устойчивость изученных комплексов различна. Она наиболее высока у тиосульфатного и тиомалатного комплексов.

Полученные результаты могут использоваться для объяснения поведения комплексных форм золота(I) в физиологических условиях, а также для оптимизации некоторых технологических процессов.

Литература

1. Черняк А.С. Химическое обогащение руд // – Москва: Изд-во Недр, 1987. – 224 с.
2. Brown D.H., Smith W. E. // Chem. Soc. Rev. – 1980. – Vol.9. – P. 217–240.
3. Комплексы золота(I) в сульфитно-тиосульфатных водных растворах / И.В. Миронов, В.Ю. Харламова // Журнал неорганической химии. – 2016. – Т.61, № 1, – С. 129–134.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОТЕОМА ПЛОДОВ *JUGLANS REGIA L.*, КУЛЬТИВИРУЕМОГО В КРЫМУ, С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЭЛЕКТРОФОРЕЗА, ГЕЛЬ-ПРОНИКАЮЩЕЙ ХРОМАТОГРАФИИ И MALDI-TOF/TOF МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ

С.Ю. Хохлов¹, А.А. Выговтов², И.С. Горбунов³, В.В. Васипов², Е.Г. Чупахин⁴

¹Никитский ботанический сад – Национальный научный центр РАН

Российская Федерация, 298648, г. Ялта, пгт Никита, ул. Никитский спуск, 52.

²Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого

Российская Федерация, 195251, г. Санкт-Петербург, ул. Политехническая, 29.

³Институт химии Санкт-Петербургского государственного университета

Российская Федерация, 198504, г. Санкт-Петербург, г. Петергоф, Университетский пр., 26.

⁴Балтийский федеральный университет им. Иммануила Канта

Российская Федерация, 236016, г. Калининград, ул. А. Невского, 14.

e-mail: chupakhinevgen@gmail.com

В настоящее время тренд развития технологий пищевой промышленности направлен на создание методов глубокой переработки сырья с целью создания продуктов высокой добавленной стоимости. В процессе получения масла ореха грецкого образуются отходы масличного производства – жмых. Жмых ореха грецкого может рассматриваться как дополнительный источник растительного белка в рационе человека. Чтобы в полной мере использовать белки, содержащиеся в орехах, требуется полностью понимать их состав и свойства. Целью настоящей работы являлось исследование состава белковых фракций плодов ореха грецкого культивируемого в Крыму, с использованием стратегии top-down MALDI-TOF/TOF масс-спектрометрии. Белковые фракции были предварительно выделены, разделены методами электрофореза в полиакриламидном геле (ПААГ) и гель-проникающей хроматографии, исследованы методом MALDI-TOF/TOF масс-спектрометрии, полученные результаты представлены в основном тексте работы.

Now the trend of development of technologies of the food industry directed to creation of methods of deep processing of raw materials for the purpose of creation of products of a high value added. In the course of receiving oil of a walnut waste of olive production - meal formed. Meal of a walnut can be consider as an additional source of vegetable protein in a diet of the human. Fully to use the proteins, which are contained in nuts, is required to understand their structure and properties completely. Research of structure of protein fractions of a nut with use of strategy of top-down MALDI-TOF/TOF mass spectrometry was the purpose of this work. Protein fractions was previously extracted, divided by electrophoresis methods in polyacrylamide gel (PAAG) and size-exclusion chromatography, investigated by the mass spectrometry MALDI-TOF/TOF method.

В качестве объекта исследования выбраны плоды ореха грецкого (*Juglans regia L.*) различных помологических сортов (Альминский, Аркад, Бурлюк, Долинный, Карлик 3, Карлик 5 и Подарок Валентины), культивируемых в Крыму, с целью изучения их протеома. Исследуемые образцы собраны во 2–3 декаде сентября 2016 г. (стадия “съемная степень зрелости”) в коллекционных насаждениях Никитского ботанического сада – Национального научного центра РАН (Крым, Россия). Сбор, очистку, сушку до воздушно-сухого состояния и фракционирование плодов ореха грецкого производили с использованием общепринятых методов. Очищенное ядро до начала процесса исследования, хранили в герметично закрытой полимерной упаковке при – 24°C.

Экстракцию белков проводили по разработанной нами методике: навеску плодов ореха массой 3 г, помещали в пластиковую пробирку объемом 50 мл, добавляли 30 мл 0.25M буферного раствора глицин – КОН pH 8.5, содержащего 10% тритон X-100 в качестве детергента и гомогенизировали при +4°C. Полученный гомогенат центрифугировали при 15000 g и +4°C, супернатант переносили в чистую пластиковую пробирку и подкисляли до pH 4–5 0.2M раствором HCl. Выпавшие белки отделяли центрифугированием при 15000 g. Белковый осадок ресуспендировали в 1X буфере трис-глицин 10% SDS pH 8.0. Полученную суспензию фильтровали через 0.45 мкм тефлоновый фильтр и хранили при –20°C, для последующего фракционирования с использованием ПААГ электрофореза и гель-проникающей хроматографии. В ходе оптимизации метода экстракции белков из плодов ореха грецкого, нами обнаружена ее низкая эффективность при использовании нейтральных или слабодиссоцирующих буферных растворов.

Электрофорез проводили в полиакриламидном градиентном геле (6–12%). В качестве электрофоретического буферного раствора был выбран 1X TGS (трис-глицин, додецилсульфат натрия). Напряжение на источнике 80 В. Загрузочным буфером служил «Лемли буферный раствор». Молекулярный маркер производства фирмы «Биорад» «Broad Range». Результаты электрофореза приведены на рис. 1.

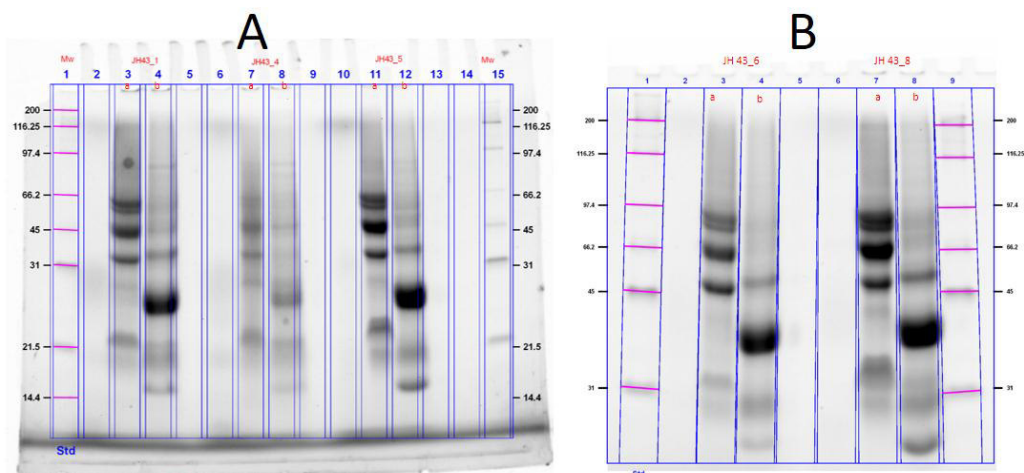


Рис. 1. Результаты электрофореза белковых экстрактов плодов ореха *Juglans regia L.* в полиакриламидном денатурирующем геле. А, В – результаты полученные для различных сортов ореха грецкого; А – образцы не подвергнутые действию 2-меркаптоэтанола, В – образцы обработанные 2-меркаптоэтанолам перед внесением в гель. M_w – маркер молекулярного веса, содержащий стандарты белков с известными молекулярными массами в кДа.

Для полученных фракций белков была проведена гель-проникающая хроматография, с использованием системы ВЭЖХ фирмы “Biorad” (колонка Enrich 750). Результаты хроматографии приведены на рис. 2.

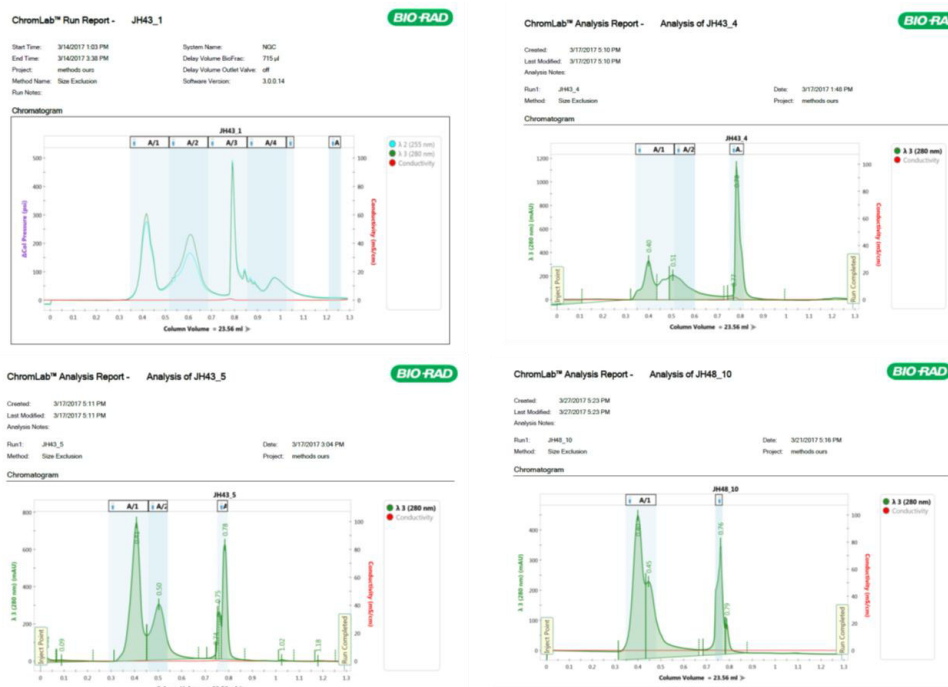


Рис. 2. Результаты гель-проникающей хроматографии, полученные для отдельных белковых фракций различных сортов грецкого ореха. Колонка для гель-проникающей хроматографии Enrich 750, элюент – деионизованная вода, скорость потока 1 мл/мин.

Фракции белков, выделенные с помощью гель-проникающей хроматографии, проанализированы методом MALDI-TOF/TOF масс-спектрометрии, с помощью масс-спектрометра Bruker “Autoflex”. В качестве матрицы был использован раствор 4-

цианогидроксикоричной кислоты концентрацией 50 мг/мл, растворителем матрицы служила смесь ацетонитрил:вода в соотношении 1:1.

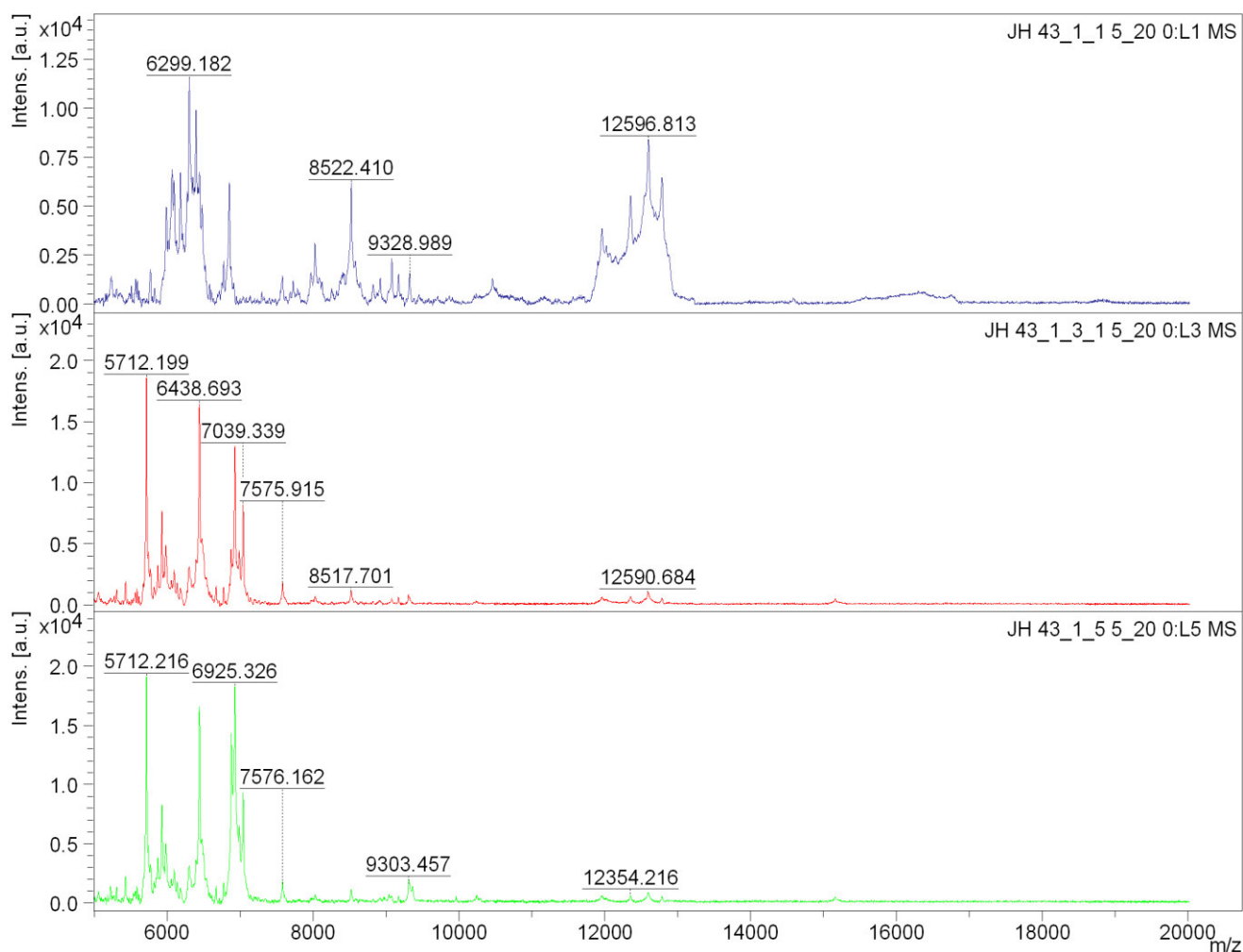


Рис. 3 Результаты анализа отдельных фракций белков, выделенных методом гелепроникающей хроматографии, с использованием MALDI-TOF/TOF масс-спектрометрии.

В результате проведенных исследований разработана методика экстракции и разделения белковых фракций ореха грецкого методом электрофореза в полиакриламидном геле. Изучен фракционный протеом с применением методов геле-проникающей хроматографии и MALDI-TOF/TOF масс-спектрометрии. Масс-спектры белкового профиля и результаты электрофореза в ПААГ дополнительно проанализировали с использованием статистических методов в пакете “R-statistic”.

ВЫБОР УСЛОВИЙ ДЛЯ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ВЕЩЕСТВ, РЕКОМЕНДОВАННЫХ ДЛЯ ТЕРАПЕВТИЧЕСКОГО ЛЕКАРСТВЕННОГО МОНИТОРИНГА

М.Г. Чукавина, Г.Н. Королева

Иркутский государственный университет

Российская Федерация, 664003, Иркутск, ул. Карла Маркса, 1.

e-mail: maria_chukavina@mail.ru

Выбраны условия для определения лекарственных веществ (ЛВ), включенных в список для терапевтического лекарственного мониторинга, методом обращено-фазной высоко-эффективной жидкостной хроматографии (ОФ ВЭЖХ). Для увеличения экспрессности анализа и его удешевления целесообразно при неизменных условиях хроматографирования контролировать содержание нескольких ЛВ в различных препаратах и биологических жидкостях. Подобраны оптимальные условия хроматографирования не только индивидуальных ЛВ, но и их смесей, содержащих 3-4 ЛВ. Использован ион-парный вариант ОФ ВЭЖХ, что позволило изменить удерживание ЛВ на ОФ сорбентах и определять их в разных препаратах при одинаковых условиях хроматографирования.

The conditions for identifying pharmaceutical substances (PS), included in the list for therapeutic drugs monitoring by the method of reverse-phase high-performance liquid chromatography (RF HPLC) have been selected. It has been shown that for increasing the express-analysis and reducing its costs, it is advisable to control the content of several PS in different drugs and body fluids under unchanged conditions of chromatographing. The optimal chromatographing conditions were defined for individual PSs and their mixtures containing 3-4 PS as well. Ion paring RF HPLC method allows to change the time of holding a PS on reverse-phase sorbents and to define PSs in different drugs under the same chromatographic conditions.

Терапевтический лекарственный мониторинг (ТЛМ) представляет собой контроль концентраций лекарственных веществ (ЛВ) и их метаболитов в организме пациента в течение всего периода лечения. ТЛМ особенно важен, когда соединение имеет узкий терапевтический интервал действия и необходима длительная терапия, а терапевтическая и токсическая концентрации ЛВ очень близки. В ТЛМ практически для каждого ЛВ существует своя методика определения, предполагающая определенный сорбент, элюенты, детектор, пробоподготовку. Работ, где в одних условиях определяется несколько различных ЛВ, очень мало. Необходимость определения различных ЛВ ведет к увеличению продолжительности и повышению стоимости анализа, которая может быть снижена унификацией условий хроматографического разделения.

Высокоэффективная жидкостная хроматография (ВЭЖХ) – это метод для определения концентрации лекарственных веществ (ЛВ). Он является высокоспецифичным, универсальным, экспрессным, чувствительным, дает возможность одновременно определять несколько веществ, отличается достаточной точностью и воспроизводимостью.

Исследуемые ЛВ содержатся в фармацевтических препаратах, как правило, в индивидуальном виде, поскольку спектр их действия на организм человека очень узок и различен, лечат ими разные болезни [1]. Определение их в индивидуальном виде не представляет собой особой сложности. Для увеличения экспрессности анализа и его удешевления целесообразно при неизменных условиях хроматографирования контролировать содержание ЛВ в различных препаратах.

Задачей данной работы являлся выбор условий для хроматографического определения ЛВ, включенных в список для ТЛМ.

Исследованы некоторые спектрофотометрические характеристики восьми ЛВ: эуфиллин, изониазид, цефотаксим, новокаин, циклофосфан, канамицин, клофелин, теофиллин – выбраны оптимальные длины волн для хроматографирования. Поскольку исследуемые ЛВ слабо удерживаются на ОФ сорбентах в силу своей гидрофильности, использован ион-парный вариант ОФ ВЭЖХ. Для этого в состав элюента вводили ион-парные агенты (ИПА) с целью компенсации заряда ЛВ. Концентрация ИПА составляет 0,001-0,01 моль/л [2]. Удалось таким приемом изменить удерживание ЛВ на ОФ сорбентах [3]. Анализ ЛВ и ТЛМ выполняется чаще всего в кислых и слабокислых средах (рН= 3 – 6). Нами выбрана система с рН=3 $\text{KH}_2\text{PO}_4/\text{H}_3\text{PO}_4$. Повышение удерживания гидрофильных веществ связано с высаливающим эффектом.

Концентрация буфера в элюенте в ион-парной хроматографии не должна превышать 0,01 моль/л, т.к. большие концентрации приводят к диссоциации ионной пары.

Литература

1. Химический анализ лекарственных растений: Учеб. Пособие для фармацевтических вузов / Ладыгина Е. Я., Сафронич Л. Н., Отряшенкова В. Э. Под ред. Гринкевич Н. И., Сафронич Л. Н. М.: Высшая школа, 1983. 176 с.
2. R.P.G. van Heeswijk, R.M.W. Hoetelmans, P.L. Meenhorst, J.W. Mulder, J.H. Beijnen. Rapid determination of nevirapine in human plasma by ion-pair reversed-phase high-performance liquid chromatography with ultraviolet detection. *J. Chromatogr. B*, 713 (1998) 395-399.
3. Введение в микромасштабную высокоэффективную жидкостную хроматографию / ред. Д. Исии, М., Мир. 1991. 240 с.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ЗОЛОТА В ЭЛЕКТРОННОМ ЛОМЕ

С.Е. Чулкова, В.М. Никольский

Тверской государственный университет

Российская Федерация, 170002, Тверь, Садовый переулок, 35.

e-mail: Schulkova1006@mail.ru

Работа посвящена изучению методов определения количественного содержания золота в электронном ломе. Показан оптимальный способ количественного извлечения драгоценного металла из электронного лома при его вторичной переработке.

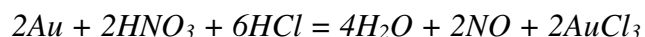
The article is devoted to the study of the methods for determining the quantitative content of gold in electronic scrap. The optimal way of quantitative extraction of precious metal from electronic scrap during its secondary processing is shown.

Вторичные драгоценные металлы могут быть получены при переработке электронного лома, содержащего эти металлы. Так, важным источником вторичного золота является лом электронных изделий. Выбор оптимального метода количественного осаждения золота будет способствовать наиболее полному выделению его при утилизации изделий электроники.

Объектами исследования служили транзисторы типа КТ909Б. Изделие представляет собой медную основу с золотым напылением и керамической вставкой.

Предварительно механически удаляли керамическую основу транзистора [1]. Масса металла после удаления керамики составила 2,9109 г. Растворение меди осуществляли концентрированной соляной кислотой HCl под вытяжкой при нагревании на кипящей водяной бане. После растворения меди золотой осадок несколько раз промывали дистиллированной водой с последующим выпариванием насухо [2].

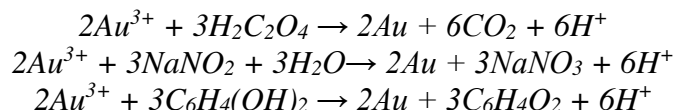
Для очищения золотого осадка от сопутствующих примесей провели его растворение в царской водке. Для этого к этому осадку добавили 1 мл концентрированной соляной кислоты (40%) и затем по каплям приливали концентрированную азотную кислоту (95%) до полного растворения металла. Работу проводили под вытяжкой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



Для удаления остатков азотной кислоты получившийся раствор выпаривали на кипящей водяной бане. После получения сухого остатка промывали его соляной кислотой и снова выпаривали до сухого состояния [3].

Для выбора оптимального метода количественного выделения золота из солянокислого раствора мы руководствовались классическими рекомендациями В.Ф. Гиллебранда с сотр. [4] по осаждению золота щавелевой кислотой или нитритом натрия, а также интернет-ресурсом [5], рекомендующим для осаждения золота использовать гидрохинон.

Во всех трех случаях восстановление золота происходит по аналогичной схеме:



Образовавшееся металлическое золото промывали несколько раз дистиллированной водой и на водяной бане выпаривали до сухого остатка. Далее промывали осадок разбавленной соляной кислотой и сушили.

Масса золотого осадка после обработки щавелевой кислотой составила 31,6002 мг, после обработки нитритом натрия – 31, 2087 мг, после обработки гидрохиноном – 31,4713 мг.

Исходя из паспортных данных образца [6], рассчитали погрешность каждого метода при анализе количественного содержания золота по формуле:

$$\delta = 100\% - \frac{m(\text{практ})}{m(\text{теор})} * 100\%,$$

где δ – погрешность метода;
 $m(\text{практ})$ – масса полученного золота;
 $m(\text{теор})$ – масса золота по паспорту.

Таким образом, погрешность метода со щавелевой кислотой составила

$$\delta = 100\% - \frac{31,6002 \text{ мг}}{34,0039 \text{ мг}} * 100\% = 7,07\%,$$

метода с нитритом натрия

$$\delta = 100\% - \frac{31,2087 \text{ мг}}{34,0039 \text{ мг}} * 100\% = 8,22\%,$$

метода с гидрохиноном

$$\delta = 100\% - \frac{31,4713 \text{ мг}}{34,0039 \text{ мг}} * 100\% = 7,45\%.$$

В результате эксперимента установлено, что наиболее полное восстановление золота из раствора его хлорида осуществлено с применением щавелевой кислоты.

Литература

1. Самсонов А.И., Козловский К.П., Пластовец А.В. и др. Обогащение модулей радиоэлектронного лома, содержащих драгоценные металлы / Сборник научных трудов. Metallurgia. – 2004. - №9. – С. 56-59.
2. Рибій В.В., Бредихін В.М. Переробка вторинної сировини дорогоцінних металів // Технологічний центр (Харьков). – 2013. - № 5 (63). – С. 35 – 38.
3. Петрашень В. И. Качественный химический анализ 6-е изд. // Изд-во: Государственное научно-техническое издательство химическое литературы. – 1948. – С. 395 – 396.
4. Гиллебранд В.Ф., Лендель Г. Э., Брайт Г. А., Гофман Д. И. Практическое руководство по неорганическому анализу, 3-е изд. испр. / М: Химия. – 1966. – С. 420.
5. http://idea-master.ru/Tehnologiya_izvlecheniya_zolota_i_serebra.html.
6. ТУ 3 365.064. Транзисторы типов КТ909.

СИНТЕЗ КОМПЛЕКСА МЕДИ С КВЕРЦЕТИНОМ

Н.С. Шатохина, А.И. Вильмс

Иркутский государственный университет

Российская Федерация, 664003, Иркутск, Карла Маркса, 1.

e-mail: shatohina.nina94@yandex.ru

Осуществлен синтез комплексного соединения меди с кверцетином. Установлен его состав и структура, используя физическо-химические методы исследования.

The cuprum-quercetin complex compounds synthesis was performed. Its composition and structure were determined using physical-chemical methods of investigation.

В современной фармацевтике все большее значение принимают биофлаваноиды, как основа для создания лекарственных препаратов, биологически активных и пищевых добавок. Одним из важнейших свойств биофлаваноидов является их высокая антиоксидантная активность. Широкий спектр лечебного действия этих соединений открывает новые перспективы их применения при лечении широкого круга заболеваний.

Биофлаваноид кверцетин (КВ) является одним из самых известных представителей данного класса соединений, он обладает высокой биологической активностью и широким спектром доказанных фармакологических свойств. КВ обладает рядом важных биологических и фармацевтических свойств и проявляет антиоксидантную, противовирусную, противовоспалительную и противоопухолевую активность [1].

Широкий интерес представляет исследование комплексов биофлаваноидов с переходными металлами. Большая часть полезных свойств КВ связаны с его антиоксидантными свойствами, которые могут быть следствием его способности поглощать свободные радикалы и хелатировать ионы металлов. КВ способен взаимодействовать с ионами переходных металлов, таких как железо и медь, которые катализируют многие процессы, ведущие к образованию вредных окислительных радикалов [2].

Целью данной работы является синтез комплекса меди с КВ, изучение его состава и структуры.

Синтез комплекса КВ с медью был осуществлен в результате смешения водно-спиртовых растворов КВ и соли меди, выдерживание их при 80 °С на водяной бане в течение 6 часов. Продукт реакции представляет собой аморфный осадок темно-зеленого цвета, нерастворимый в воде, но растворимый в ацетоне и хлороформе.

Для полученного соединения был проведен элементный анализ. Брутто-формула образующегося соединения: $C_{15}H_{17}O_{11}Cu$; вычислено: %, С, 49,4; Н, 2,49; Cu, 17,4; найдено: %, С, 42,8; Н, 3,3; Cu, 11,7. Данные элементного анализа и ДСК свидетельствуют о наличии в структуре комплекса координированной воды.

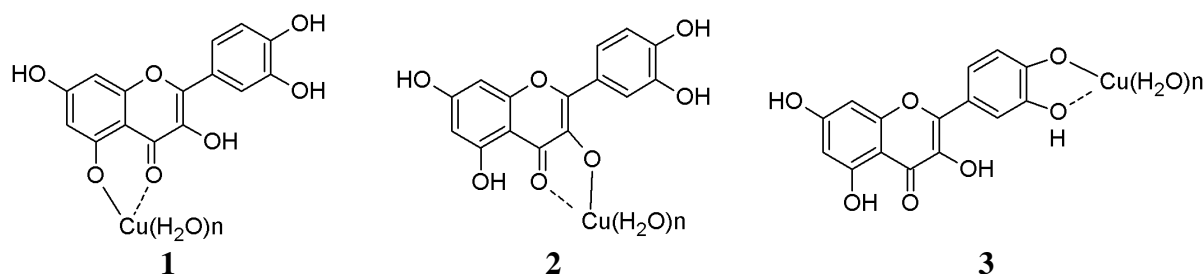


Рис. 1. Предполагаемые структуры комплексов меди с КВ

В реакции комплексообразования меди с КВ возможно формирование ряда комплексных соединений различного строения (рис. 1). Для исследования структуры образующихся соединений был привлечен метод ИК-спектроскопии. О связывании металла с лигандом может

свидетельствовать наличие полосы в диапазоне 605-645 см^{-1} [3]. В ИК-спектре продукта реакции КВ с солью меди присутствует полоса поглощения при 625 см^{-1} . Данный факт доказывает присутствие металла в составе комплексного соединения.

При исследовании структуры образующихся комплексов информативной может быть полоса поглощения карбонильной группы. В ИК-спектре чистого КВ наблюдается полоса поглощения при 1664 см^{-1} , которая соответствует валентному колебанию связи С=О [4]. В случае связывания кислорода, полоса поглощения, соответствующая колебанию связи С=О, смещается в область более низких частот [5,6]. В ИК-спектре комплексных соединений меди с КВ обнаружена полоса поглощения при 1626 см^{-1} , которая смещена относительно полосы поглощения свободной карбонильной группы на 38 см^{-1} . Таким образом, можно предположить, что для комплексов меди с КВ возможно соответствие структурам 1 и (или) 2 (рис.1), где ион меди координирован по атому кислорода карбонильной группы. Для более детального установления структуры требуются дополнительные исследования методами ЭПР- и ЯМР-спектроскопии.

Литература

1. Anti-inflammatory properties of plant flavonoids. Effects of rutin, quercetin and hesperidin on adjuvant arthritis in rat / Guardia, T., Rotelli, A.E., Juarez, A.O., Pelzer, L.E. // *Farmaco* 2001, 56, 683-687.
2. Flavonoid–Metal Ion Complexes: A Novel Class of Therapeutic Agents / Krishnaswamy S., Devashya V., Sethuraman S., Krishnan M. // *Medicinal Research Reviews* 2014, Vol. 34, Issue 4, pp. 677-702.
3. Synthesis, spectral and electrochemical properties of Al(III) and Zn(II) complexes with flavonoids / De Souza Rubens F.V., De Giovanni Wagner F. // *Spectrochimica Acta. Part A.*, 2005, vol. 61, no. 9, pp. 1985-1990.
4. Infrared spectrum analysis of some flavonoids. / Heneczowski M.; Kopacz M; Nowak D; Kuzniar // *Acta Poloniae Pharmaceutica - Drug Research*, Vol. 58 No. 6 pp. 415-420, 2001
5. Interactions of quercetin with iron and copper ions: Complexation and autoxidation / El Hajji, H., Nkhili E., Tomao V., Dangles // *O Free Radic. Res.* 2006, 40, 303-320.
6. Copper(II)-quercetin complexes in aqueous solutions: Spectroscopic and kinetic properties / Torreggiani A., Tamba M., Trincherо A., Bonora S. // *J. Mol. Struct.* 2005, 744, 759-766.

УДК 546:541.49:547.4

СИНТЕЗ КОМПЛЕКСНОЙ СОЛИ Co(II) С ТРИПТОФАНОМ В ЖИДКОЙ ФАЗЕ

С.К. Шарифова, Э.Р. Гусейнов, С.Б. Зейналов, Ф.А. Абдуллаева, И.С. Лютвализаде
Институт Катализа и Неорганической Химии имени академика М.Нагиева НАН Азербайджана
Азербайджан, AZ-1143, г. Баку, проспект Г.Джавида-113.
e-mail: ger.999@mail.ru

Синтезирована комплексная соль кобальта(II) с триптофаном в водном растворе при нормальных условиях. Методом ИК-спектроскопии установлена структура полученного комплекса.

There has been synthesized a complex salt of cobalt (II) with tryptophane in the water solution under normal conditions. The structure of obtained complex has been established by the method of IR-speetroscopy.

Реакции переходных металлов d-типа входят во многие разделы металлоорганической и координационной химии. Однако сведения о реакциях этих металлов с органическими соединениями в жидкой фазе весьма немногочисленны.

Указанные реакции можно рассматривать и как химическое растворение металлов, и как прямой метод синтеза металлоорганических и координационных соединений. Эта область исследований включает получение металлосодержащих композиций, гомогенных и привитых катализаторов, эффективных смазочных материалов, электролитов для создания металлических и металлооксидных покрытий, извлечение цветных металлов из природного сырья, отработанных катализаторов и промышленных отходов. Преимуществами прямого метода синтеза металлоорганических соединений являются одностадийность, возможность получения соединений, труднодоступных обычными методами, различного состава, структуры и разной степени окисления атомов металлов, а также довольно мягкие условия реакций, чему способствует применение координирующих растворителей.

С целью расширения таких исследований и их объектов на природные органические соединения представлялось актуальным введение в реакции с металлами d-типа α - и β -аминокислот, которые способны к координации с ионами металлов как по амино-, так и по другим донорным центрам заместителей.

α -Аминокислоты являются исходными соединениями ферментов, витаминов, пигментов, гормонов и других веществ, биосинтез которых происходит с участием ионов 3d-металлов. Эти металлы являются микроэлементами, и их поведение в организме обусловлено способностью к комплексообразованию, особенно с аминокислотами.

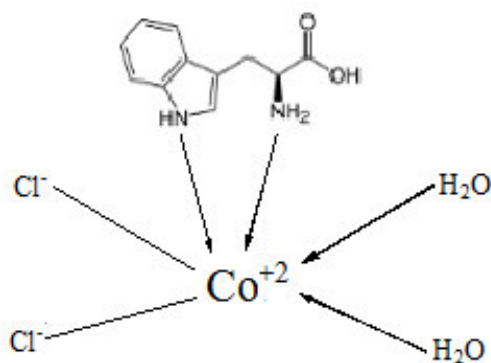
Комплексную соль Co(II) с триптофаном получали при мольном соотношении гексагидрата хлорида кобальта(II) к триптофану равном 1:1 в водном растворе при комнатных условиях, а затем оставляли на холоду на ночь для осаждения синтезированного продукта. Выпавший комплекс отфильтровывали от раствора непрореагировавшего хлорида кобальта(II). Полученный осадок после полного охлаждения несколько раз промывали ацетоном, а затем петролевым эфиром и упаривали при температуре 30-40 °С. Полученная комплексная соль Co(II) с триптофаном представляет собой игольчатые кристаллы малинового цвета, которые устойчивы при хранении на воздухе, растворимы в воде, но не растворимы в ацетоне, этаноле и эфире. Выход синтезированного продукта составил 65,5%.

Предварительный состав и структура синтезированной комплексной соли кобальта(II) установлены методом ИК-спектроскопии, а ее чистота — газо-жидкостной хроматографией.

В ИК-спектре комплекса наблюдается широкая полоса поглощения в области 3400 см⁻¹, соответствующая валентным колебаниям O–H группы, что указывает на присутствие в составе комплекса молекул воды. Деформационные колебания протонированной амингруппы (антисимметричное при 1560-1597 см⁻¹ и симметричное при 1502-1506 см⁻¹) в ИК-спектре комплекса не наблюдаются, а наблюдается полоса деформационного колебания NH₂-группы при 1627 см⁻¹, из чего можно сделать вывод о координации амингруппы с ионом кобальта. Об этом свидетельствует также наличие двух полос поглощения в области 3155- 3290 см⁻¹ и 3310-3315 см⁻¹, соответствующих валентным колебаниям NH₂-группы. Также необходимо отметить, что на

ИК-спектре комплекса наблюдается смещение полос поглощения N-H связей (индольной и первичной амино-группы) в низкочастотную область приблизительно на 15-20 см⁻¹, что указывает на вхождение в координацию с центральным ионом обеих амино-групп. Максимумы полос поглощения, относящиеся к валентным антисимметричным колебаниям ионизированной карбоксильной группы, в ИК-спектре комплекса сохраняют свое положение и почти не меняют интенсивность, что указывает на неучастие атома кислорода карбоксильной группы триптофана в координации с кобальтом(II). Изучение методом Фарадея магнитной восприимчивости полученного комплекса Co⁺² предположительно указывает на парамагнитные свойства синтезированного комплекса, а значение эффективного магнитного момента предполагает октаэдрическое строение комплекса соли кобальта(II) с триптофаном.

Таким образом, предположительную координационную структуру полученной комплексной соли кобальта(II) с триптофаном формулы [Co⁺²(Tri)Cl₂·2H₂O] можно представить следующим образом:



Синтезированный комплекс соли кобальта(II) с триптофаном может быть использован в качестве катализатора в процессах окисления углеводов.

Исследовательские работы по уточнению структуры синтезированного комплекса кобальта(II) с триптофаном продолжаются. Более точные данные по структуре полученного комплекса (геометрия, электронное строение, оптические свойства и др.) будут получены после выращивания монокристалла соответствующего комплекса Co(II).

Литература

1. Накамото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. М.: Мир, 1991, 536с.
2. А.Н. Юнусходжаев, У.А. Мукаррамова, Х.Х. Хакимов. Смешанные комплексы Co(II), Ni(II), Cu(II) с пиридоксинам, глутаминовой и аспаргиновой кислотами// Журнал «Координационная химия», 1993, т.19, №4, с.319-321.

УДК 543-4

ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ИОНА-КОМПЛЕКСООБРАЗОВАТЕЛЯ НА СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ФУНКЦИОналиЗИРОВАННОГО ПОЛИЭТИЛЕНИМИНА

И.С. Щемелев, Н.В. Лакиза

Уральский федеральный университет

Российская Федерация, 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19.

e-mail: shchemelev_93@mail.ru

Работа посвящена изучению влияния концентрации тяжелых металлов на сорбционную способность пиридилметилированного полиэтиленimina со степенью функционализации 0,8. Получены изотермы сорбции ионов Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} и Pb^{2+} из аммиачно-ацетатного буферного раствора при значении pH 4,0. Проведена математическая обработка полученных зависимостей моделями Ленгмюра, Фрейндлиха, Редлиха – Петерсона и Ленгмюра - Фрейндлиха. Наибольшим сродством к поверхности материала обладают ионы Cu^{2+} . Сорбция тяжелых металлов протекает с образованием мономолекулярного слоя на поверхности полиэтиленimina. Значение статической обменной емкости сорбента по ионам Cu^{2+} составляет 1,055 ммоль/г.

The influence of heavy metals concentration on the adsorption capacity of the pyridilmethylated polyethylenimine (PEI) with the degree of substitution 0,8 was investigated in this work. The adsorption isotherms of the Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} and Pb^{2+} ions were obtained in the ammonium acetate buffer solution at pH 4,0. The obtained dependences were fitted with Langmuir, Freundlich, Redlich – Peterson and Langmuir – Freundlich models. The ions Cu^{2+} have the greatest affinity to the surface of the sorbent. The adsorption of heavy metals proceeds with the formation of a monomolecular layer on the surface of the PEI. The value of the static exchange capacity for the ions Cu^{2+} is 1,055 mmol/g.

Сорбция – явление, широко используемое в аналитической химии для предварительного разделения и концентрирования веществ с целью их последующего определения. В настоящее время широко развивается синтез хелатообразующих сорбентов, обладающих селективностью к тем или иным компонентам, что делает их перспективным материалом для очистки объектов окружающей среды от токсичных примесей.

Одной из основных характеристик сорбционного процесса является изотерма сорбции. Она позволяет определять природу взаимодействия ионов металлов с функционально-аналитическими группами сорбентов, а также оценивать сродство сорбатов к поверхности сорбентов и определять некоторые структурные параметры данных материалов (пористость, радиус пор и т. д.).

В настоящей работе было изучено влияние концентрации ионов тяжелых металлов на их сорбируемость пиридилметилированным полиэтиленимином (ПМПЭИ) со степенью функционализации 0,8. Сорбцию осуществляли в статических условиях из аммиачно-ацетатного буферного раствора со значением pH 4,0, при котором наблюдается максимальная сорбируемость ионов Cu^{2+} . Изотермы сорбции были построены по данным десорбции. Десорбцию тяжелых металлов из фазы сорбента проводили с помощью 0,1 моль/дм³ раствора динатриевой соли этилендиаминтетрауксусной кислоты. Концентрацию металлов в растворах определяли методом атомно-абсорбционной спектроскопии с пламенной атомизацией пробы.

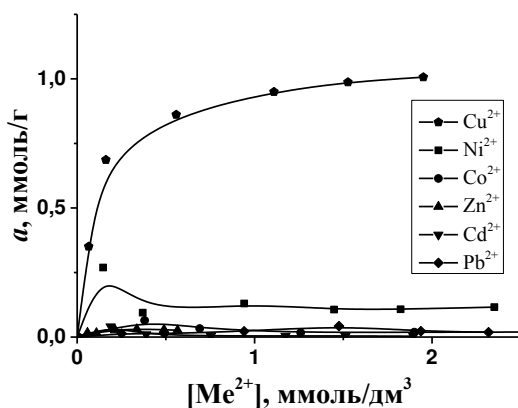


Рис. 1. Изотермы сорбции ионов тяжелых металлов на ПМПЭИ

Полученные изотермы сорбции имеют классический вид (рис. 1). Можно заметить, что участок Генри изотермы сорбции меди имеет наибольшую крутизну, что свидетельствует о том, что сорбент обладает наибольшим сродством к ионам Cu^{2+} . Ряд сродства, составленный на основании начальных участков изотерм, подчиняется ряду Ирвинга – Вильямса [1] для O,N-лигандов и выглядит следующим образом: $\text{Cu}^{2+} \gg \text{Ni}^{2+} > \text{Co}^{2+} \approx \text{Zn}^{2+} \approx \text{Pb}^{2+} \approx \text{Cd}^{2+}$.

Изотерма сорбции меди была подвергнута математической обработке модельными уравнениями Ленгмюра [2], Фрейндлиха [3], Редлиха – Петерсона [4] и Ленгмюра – Фрейндлиха [5]. На основании значений коэффициентов корреляции установлено, что зависимость наилучшим образом описывается уравнениями Ленгмюра, Редлиха – Петерсона и Ленгмюра – Фрейндлиха. Значение параметра ν , входящего в уравнение Редлиха – Петерсона, близко к 1, следовательно, поверхность сорбента является энергетически однородной, а сорбция тяжелых металлов протекает с образованием мономолекулярного слоя на поверхности материала. Значение статической обменной емкости ПМПЭИ по ионам Cu^{2+} составляет 1,055 ммоль/г.

Литература

1. The stability of transition-metal complexes / Irving H., Williams R.J // J. Chem. Soc. – 1953. – P. 3192 – 3210. – doi: 10.1039/JR9530003192.
2. The adsorption of gases on plane surface of glass, mica and platinum / Langmuir I. // J. Am. Chem. Soc. – 1918. – Vol. 40, iss. 9. – P. 1361 – 1403. – doi: 10.1021/ja02242a004.
3. *Воюцкий С. С.* Курс коллоидной химии – Москва: Химия, 1975. – 512 с.
4. A useful adsorption isotherm / Redlich O., Peterson D. L. // J. Phys. Chem. – 1959. – Vol. 63, iss. 6. – P. 1024. – doi: 10.1021/j150576a611.
5. *Yang R. T.* Gas separation by adsorption processes – Boston: Butterworths, 1987. – 632 p.

А

Абдуллаева Ф.А. 377
 Абиева А.Ю. 102, 268
 Абиева Х.М. 52
 Айвазова А.В. 270
 Айзина Ю.А. 314
 Аксенов А.В. 43, 120
 Александрова Л.А. 175
 Алексеев А.Ю. 61
 Алексеева А.Ю. 100
 Алиева Р.А. 268, 270
 Алиева Ф.С. 334
 Аликина Е.Н. 275
 Амади К.К. 43
 Аникеева С.В. 188
 Анимца И.Е. 247
 Анисомова Е.Э. 45
 Андреева Н.А. 165
 Ануар М.М. 227
 Апарцин Е.К. 324
 Априлкова Н.Ф. 312
 Арентов Д.О. 206
 Аришина К.В. 272
 Архипова М.В. 209
 Астахов Г.С. 98
 Афзалетдинова Н.Г. 363

Б

Бабаев А.К. 102
 Бабушкин А.С. 101, 202
 Баженов Б.Н. 172, 195
 Бакина К.К. 48
 Баннов А.Г. 50, 255
 Башкирова А.А. 141
 Бегунов Р.С. 66, 70
 Бекетов И.В. 231
 Бекетова А.И. 231
 Бекмухаметова А.М. 214
 Белецкая И.П. 21, 80
 Беликов М.Ю. 49
 Белых О.И. 304
 Берберова Н.Т. 45
 Бердюгина И.С. 50
 Бобков А.С. 211
 Бовина Е.М. 56
 Богданов А.А. 157
 Борисов Р.С. 299, 317
 Борисова Т.Н. 85, 90, 98, 104
 Брайнина Х.З. 336
 Брылев К.А. 59, 306
 Будагова Р.Н. 52
 Буланова М.В. 146
 Булгакова О.Н. 361

Бурцева Ю.Е. 275
 Буянова Е.С. 233
 Быков М.В. 206

В

Валеева Ф.Г. 242
 Валиулина А.С. 54
 Валуев-Эллистон В.Т. 157
 Варламов А.В. 85, 90, 104
 Васильев А.Н. 148
 Васильев С.В. 107
 Васильева Э.А. 214
 Васипов В.В. 368
 Ватанабе Я. 185
 Велиева Д.С. 170
 Веремеева П.Н. 56
 Вернигора А.А. 202
 Верхотурова С.С. 361
 Вершинина Г.В. 146
 Веселов А.В. 57
 Веселова И.С. 160
 Вильмс А.И. 375
 Вирзум Л.В. 143
 Воинова В.В. 277
 Волобоев С.Н. 101
 Волчкова Е.С. 278
 Вольхина О.В. 332
 Ворожцов Д.Л. 279
 Воронкова Е.А. 357
 Воротников Ю.А. 59, 181
 Воротникова Н.А. 61
 Воскресенский Л.Г. 104
 Вытовтов А.А. 368
 Выштакалюк А.Б. 196

Г

Габитова Н.М. 198
 Галимова А.Н. 63
 Галимова А.Г. 64
 Галяметдинова И.В. 196
 Гасангулиева Н.М. 216
 Гахраманов Т.О. 166
 Гашевская А.С. 281
 Герасенко А.В. 114
 Гиричева Н.И. 261
 Голованова В.А. 284
 Голубева А.С. 356
 Гопанюк П.Д. 66
 Горбунов И.С. 368
 Горшков А.Г. 22
 Граскова И.А. 179
 Григорьев И.А. 200
 Григорьев Ю.В. 225

Григорьева А.Е. 324
 Гринишак И.П. 68
 Гришин И.Д. 133
 Гришина И.В. 56
 Громова Д.А. 70
 Губайдуллин А.Т. 196
 Гумарова Л.Ф. 196
 Гусар А.О. 72
 Гусейнов Э.Р. 377
 Гусейнова С.Э. 170
 Гушин А.Л. 324
 Гырдымова Ю.В. 76
 Гюллерли Г.Г. 268, 270
 Гюллерли У.А. 102

Д

Дадашева С.Д. 170
 Деменев А.В. 77
 Демьянов Я.В. 79
 Десяткин В.Г. 80
 Дёрина К.В. 286
 Джалаладдинов Ф.Ф. 166
 Джемилев У.М. 90
 Диденко И.В. 83
 Димова Л.М. 289, 321, 348
 Дмитриева Е.С. 292
 Дмитриева Т.И. 289
 Добрецова Н.О. 141
 Довыденко И.С. 324
 Долбич В.А. 294
 Дорогина А.И. 297
 Дорожко Е.В. 281
 Дремук А.П. 218, 229, 252
 Дударева Л.В. 183
 Дудченко П.О. 225
 Дьяченко С.В. 85
 Дяченко И.В. 84

Е

Евмещенко Т.Ю. 87
 Егорова И.В. 68
 Емельянова Ю.В. 233
 Ерженков М.В. 220
 Ершов О.В. 100, 165
 Ефременкова О.В. 175

Ж

Жданов А.П. 277
 Жижин К.Ю. 277
 Жильцова Е.П. 227
 Жилаев Д.И. 299
 Жусупова Г.Е. 339

З

Заболотных С.А. 301
 Заборова О.В. 56
 Заикин В.Г. 317
 Занков Д.В. 222
 Захаров А.Д. 45
 Захарова Д.А. 289
 Захарова Л.Я. 214, 227, 242
 Зейналов С.Б. 377
 Зимин Ю.С. 236
 Зобов В.В. 196
 Зубков И.Н. 304
 Зуев А.Ю. 257
 Зураев А.В. 225

И

Ибатуллина М.Р. 227, 242
 Ибрагимов А.Г. 90, 363
 Иванов А.А. 306
 Иванов И.В. 146
 Иванов И.Л. 257
 Иванова М.В. 162
 Иванова Н.В. 361
 Иваченко Л.Е. 192
 Игитханян А.Э. 310
 Иевлев М.Ю. 100, 165
 Илютикова Е.П. 229

К

Казанцева Л.А. 308
 Калабин Г.А. 22
 Калашников М.П. 308
 Караева З.С. 166
 Карапетян Д.Д. 310
 Каримова У.А. 166
 Карпенко И.Л. 175
 Карпова Е.И. 88, 150
 Карсункина А.С. 326
 Касанкина О.Т. 216
 Кассова Т.Ю. 109
 Кахраманова Ш.И. 166
 Кашапов Р.Р. 214
 Кашевский А.В. 319
 Кашкай А.М. 216
 Ким Д.Г. 48, 54, 114, 116, 118
 Кириллов И.А. 101
 Кириллов Н.Ф. 77
 Кирсанов В.Ю. 90
 Кислова К.А. 312
 Клименков И.В. 179
 Климова А.В. 272
 Клоос О.В. 314
 Кобзев М.С. 92

Коврижина А.Р. 93
 Козлов А.В. 317
 Колева Л.Д. 260
 Комаров Н.А. 26
 Константинов Ю.М. 177
 Колесниченко И.Н. 310
 Колпакова Н.А. 344, 360
 Корнюшова Е.А. 319
 Коробочкин В.В. 255
 Королева Г.Н. 354, 371
 Корчагина Т.К. 109, 188
 Кочетков С.Н. 157, 175, 189
 Крехно Р.В. 231
 Круссер А.С. 84
 Крылов А.А. 233
 Крылов Е.Н. 143, 239, 244
 Кувшинов Г.Г. 209
 Кузнецов В.А. 63
 Кузнецов Д.Р. 135
 Кузнецова Н.П. 356
 Кузьмин А.В. 304
 Кузьмин В.В. 95
 Куимов В.А. 79
 Кулибекова Т.Н. 170
 Кулинченко М.В. 177
 Кунц Е.Ю. 321, 348
 Курбангалиева А.Р. 135, 149, 185
 Курзина И.А. 308, 329
 Курохтина А.А. 41, 237, 266
 Кутлугильдина Г.Г. 236
 Куханова М.К. 189
 Кучин А.В. 76

Л

Лаврентьева С.И. 192
 Лагода Н.А. 237, 266
 Лакиза Н.В. 292, 346, 379
 Лаптева В.Л. 56
 Ларина Е.В. 237, 266
 Ларичева Ю.А. 324
 Латыпов Ш.К. 196
 Латыпова Л.З. 135, 149, 185
 Лебедев А.Н. 326
 Ливанова А.В. 329
 Липин К.В. 168
 Лобанова Е.В. 110
 Лобасенко В.С. 109, 188
 Лобач Д.А. 43, 120
 Лобач И.В. 120
 Лодочкикова О.А. 135, 149
 Лукашенко С.С. 227
 Лужнова С.А. 198
 Лыщиков А.Н. 148

Лютвализаде И.С. 52, 377

М

Магдеев К.Д. 57
 Магсумов Т.И. 250
 Мальцева В.О. 332
 Мамедов В.А. 242
 Мамедов Э.Ш. 170
 Мамедова М.Ф. 268
 Мамедова Ч.А. 334
 Маркина М.Г. 336
 Маслова С.В. 239
 Матвеева Е.А. 79
 Матвеева М.Д. 98
 Медведева Н.А. 220
 Мещеряков Е.П. 329
 Миловидова А.Г. 165
 Миргородская А.Б. 242
 Миронов И.В. 367
 Миронов Ю.В. 59, 181, 306, 351
 Миронова А.А. 220
 Миронова А.Д. 32, 337
 Михайлов Д.Л. 100
 Михайлов М.А. 32, 337
 Михайлова И.А. 149
 Михайловская З.А. 272, 352
 Михайловский А.Г. 151
 Мкртчян А.С. 202
 Молдагали Г.Г. 339
 Морарь А.И. 244
 Морозов С.В. 200
 Москвитина Н.Е. 172
 Мошкин В.С. 105
 Мустакимова Л.В. 242

Н

Навроцкий М.Б. 101, 202
 Нагиев Х.Д. 102, 268
 Насакин О.Е. 148
 Нгуен Мань Хиеу 255
 Невская А.А. 104
 Негря С.Д. 175
 Недвецкая Г.Б. 314
 Никитин И.В. 132
 Никитина А.А. 272
 Никитина Е.В. 84
 Никифорова Е.А. 77
 Николаева А.А. 341
 Никольский В.М. 278, 373
 Новаков И.А. 101, 202
 Новиков М.С. 157
 Новикова Е.А. 284, 326
 Нозаки С. 185

Нурхайдарова А.Е. 339

О

Облизанова А.С. 195

Огура А. 185

Огурцов Н.Н. 264

Оное Х. 185

Орел В.Б. 222

Оськина Ю.А. 344

П

Павлова С.И. 165

Павлушин А.В. 105

Палюлин В.А. 56

Панфилов А.В. 177

Партин Г.С. 247

Перфильева А.И. 179

Пестов А.В. 63, 64, 112, 346

Платонов И.А. 310, 326

Подгузкова М.В. 279

Подкорытов А.Л. 332

Полуянова Е.А. 346

Поляков Б.В. 107

Попов М.В. 209, 255

Попов Ю.В. 109, 188

Попова А.В. 321, 348

Потапова Л.Н. 135

Прадипта А.Р. 149

Пронин А.С. 351

Пузырев И.С. 64

Пылинина А.И. 260

Пьянкова Д.В. 352

Р

Раджабов А.Д. 107

Рахимова Е.Б. 90

Решетникова Р.В. 110

Родионова А.П. 112

Рубцова С.А. 76

Рулёв А.Ю. 30

Рыбакова А.В. 114, 116, 118

Рябчикова Е.И. 324

Рядун А.А. 61

Ряхина А.А. 354

С

Сабитова Ж.К. 360

Савинов С.С. 294

Садловский С.В. 172

Садыкова Д.Р. 249

Садыхова Г.К. 52

Сажаева О.В. 118

Саликов Т.М. 250

Сарапий Ю.А. 120

Сафаралиева З.С. 170

Сафронов А.П. 231

Сафронов А.Ю. 319

Свеженцева Е.В. 181

Седов И.А. 250

Селиванова Г.А. 122, 125

Семенов В.Э. 196

Семёнкина В.С. 107

Семёнова Н.В. 162, 183

Сибгатуллина Р.Р. 185

Синицина О.И. 194

Синяшин О.Г. 242

Синюк М.В. 188

Скатова А.А. 133

Сколяпова А.Д. 122, 125

Скрябина Н.Е. 220

Смирнов И.С. 149

Смоленцев А.И. 351

Соболевская В.Г. 116

Соколов А.А. 66, 70

Соколов М.Н. 32, 337

Солдатова Ю.А. 356

Соловьева А.О. 181

Сольев П.Н. 189

Стожко Н.Ю. 336

Суворова Г.Г. 162

Судариков Д.В. 76

Суслов Д.С. 206

Сухов Б.Г. 179,

Сыбачин А.В. 56,

Т

Тайшибекова Е.К. 286

Танака К. 149, 185

Тани В.Ю. 306

Тарасова Н.М. 48, 54

Тахара Т. 185

Терехова О.А. 192

Тетерина А.А. 77

Тимофеев А.Л. 332

Титов А.А. 85, 90

Толмачева Е.В. 252

Толстикова Т.Г. 194

Томшина А.А. 357

Тоцевикова М.С. 255

Томчук Н.Н. 249

Травень В.Ф. 146

Третьяков Е.В. 122, 125

Тупикова Е.Н. 284, 365

Тутов М.В. 88, 150

Тырков А.Г. 198

Тютрюмова Т.А. 336

- У**
 Урано С. 185
 Усачев К.С. 149
 Ускова И.К. 361
 Уфимова А.К. 264
- Ф**
 Фаизовна Р.Г. 135
 Федин В.П. 35
 Федорова Г.А. 304
 Федосеев С.В. 128
 Федотова А.И. 130
 Федотова Е.С. 363
 Федотова К.П. 132
 Федюшкин И.Л. 133
 Филатов М.Ю. 57
 Фролова Т.С. 194
 Фуджики К. 185
- Х**
 Хабарова Д.С. 365
 Хабибрахманова А.М. 135, 185
 Хабибуллина Г.Р. 363
 Халилов В.А. 332
 Харитонов В.Е. 72
 Харламова В.Ю. 367
 Хахулин П.А. 138
 Хлебников А.И. 93
 Хлопотинин А.И. 141
 Хохлов С.Ю. 368
- Ц**
 Цветков Д.С. 257
 Цветкова Д.В. 143
 Цветкова Н.С. 257
 Цысь А.Е. 43
- Ч**
 Чепцов Д.А. 146
 Чернова О.В. 148
 Чернышева М.Н. 260
 Чернышёва Г.Н. 132
 Черняк Е.И. 200
 Чудинова Е.С. 36
 Чукавина М.Г. 371
 Чулакова Д.Р. 149
 Чулкова С.Е. 373
 Чупахин Е.Г. 368
 Чырагов Ф.М. 102, 270, 334
- Ш**
 Шабалина О.В. 195
 Шабаловская Е.А. 249
- Шарипова Д.А. 237, 266
 Шарифова С.К. 377
 Шарутин В.В. 110
 Шарутина О.К. 110
 Шаршина Е.А. 88, 150
 Шатохина Н.С. 375
 Шаулина Л.П. 356
 Шашин М.С. 196
 Шейкин Д.С. 101
 Шестопалов М.А. 59, 61, 181, 306
 Шинкарёв Е.В. 45
 Ширяев В.И. 57, 160
 Шмаков В.Н. 183
 Шмидт А.Ф. 41, 237, 266
 Шпилевая К.Е. 261
 Штейнгольц С.А. 135
 Штин С.А. 332
 Шыхалиев Н.Г. 334
- Щ**
 Щемелев И.С. 379
 Щепин А.С. 264
 Щербаков С.В. 43, 120
- Э**
 Эфендиева Н.Н. 334
- Ю**
 Юртаева Е.А. 198
 Юсин С.И. 255
 Юсов А.С. 151
 Юшкова Ю.В. 194, 200
- Я**
 Яблоков А.С. 101, 202
 Ямбулатов Д.С. 133
 Ярош Е.В. 237, 266
 Ясько М.В. 181
- А**
 Anisina Y.E. 153
- В**
 Berberova N.T. 203
- Е**
 Esté J.A. 202
- Ф**
 Fruchart D. 220
- К**
 Kobalyan V.M. 155

M

Maga G. 202

Mai A. 202

N

Nersisyan H.S. 155

Nurmuhambetova S.A. 203

O

Osipova A.D. 203

Osipova V.P. 203

R

Rotili D. 202

S

Schols D. 202

Sokolova O.O. 153

V

Vereshchagin A.N. 153

Научное издание

Байкальская школа-конференция по химии – 2017

Сборник научных трудов Всероссийской школы-конференции с межд. уч. БШКХ–2017, 15-19 мая 2017 г.

ISBN 978-5-9909920-5-4

Материалы печатаются в авторской редакции с незначительной редакцией

Издательство «Оттиск».
Лицензия ЛР № 066064 от 10.08.1998.
Подписано в печать 12.05.2017 г.
Формат 60x84 1/32

Отпечатано в типографии «Оттиск»
Гарнитура Тип Таймс.
Усл. печ. л. 22,4. Уч.-изд. л. 25,6.
Заказ № 85.
664025, г. Иркутск, ул. 5-й Армии, 26.
Тел./ факс: (3952) 34-32-34, 241-242.
E-mail: ottisk@irmail.ru
www.ottisk-irk.ru