Министерство науки и высшего образования Российской Федерации

Национальный исследовательский
Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского

XXIII ВСЕРОССИЙСКАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ МОЛОДЫХ УЧЁНЫХ-ХИМИКОВ
(С МЕЖДУНАРОДНЫМ УЧАСТИЕМ)

Нижний Новгород, 21-23 апреля 2020 г.

ТЕЗИСЫ ДОКЛАДОВ

Нижний Новгород
Издательство Нижегородского госуниверситета
2020

УДК 54
ББК 24
Д 22

XXIII Всероссийская конференция молодых учёных-химиков (с международным участием): тезисы докладов **(**Нижний Новгород, 21–23 апреля 2020 г.). Нижний Новгород: Изд-во ННГУ им. Н.И. Лобачевского, 2020. - 568 с.

ISBN 978-5-91326-590-6

В сборник включены тезисы докладов XXIII Всероссийской конференции молодых учёных-химиков (с международным участием). В ежегодных конференциях, проходящих в Университете Лобачевского**,** участвуют молодые ученые, аспиранты, студенты и школьники. Эти конференции способствуют активизации научно-исследовательской деятельности молодых ученых и специалистов, расширению их научного кругозора и связей между различными научными направлениями, обмену актуальной информацией, выявлению инновационного потенциала молодежи, расширению связей между наукой и производством.

ISBN 978-5-91326-590-6 УДК 54
ББК 24

Электронная версия сборника тезисов докладов на сайте:
http://www.youngchem-conf.unn.ru/

© Нижегородский госуниверситет им. Н.И. Лобачевского, 2020

ОРГАНИЗАТОР КОНФЕРЕНЦИИ

УНИВЕРСИТЕТ ЛОБАЧЕВСКОГО

АНАЛИТ

ОРГКОМИТЕТ

Председатель
д.х.н., профессор Князев А.В. (декан химического факультета ННГУ)

Зам. председателя
к.х.н., доцент Асабина Е.А. (ННГУ)
к.х.н., старший преподаватель Крашенинникова О.В. (ННГУ)

Ученый секретарь
к.х.н., доцент Буланов Е.Н. (ННГУ)

Председатели секций
Секция 1: д.х.н., член-корреспондент РАН Федюшкин И.Л. (ИМХ РАН)
д.х.н., профессор Федоров А.Ю. (ННГУ)
Секция 2: д.х.н., академик РАН Чурбанов М.Ф. (ИХВВ РАН, ННГУ)
д.х.н., профессор Князев А.В. (ННГУ)
Секция 3: д.х.н., профессор Дуров В.А. (МГУ)
д.х.н., профессор Крылов В.А. (ННГУ)
Секция 4: д.х.н., профессор Сережкин В.Н. (СамГУ)
д.х.н., профессор Игнатов С.К. (ННГУ)
Секция 5: д.х.н., профессор Гавричев К.С. (ИОНХ РАН)
д.х.н., профессор Маркин А.В. (ННГУ)
Секция 6: д.х.н., профессор Зверева И.А. (СПбГУ)
д.т.н., профессор Воротынцев И.В. (НГТУ)

ПРОГРАММНЫЙ КОМИТЕТ

Председатель
д.х.н., профессор Князев А.В. (ННГУ)

Зам. председателя
к.х.н., доцент Асабина Е.А. (ННГУ)
к.х.н., старший преподаватель Крашенинникова О.В. (ННГУ)

Ученый секретарь
к.х.н., доцент Буланов Е.Н. (ННГУ)

СЕКЦИИ КОНФЕРЕНЦИИ

1. **Органическая, биомедицинская, элементорганическая химия и химия высокомолекулярных соединений**
2. **Неорганическая химия, химия высокочистых веществ**
3. **Аналитическая химия и экология**
4. **Теоретическая и квантовая химия, фотохимия и спектроскопия**
5. **Физическая химия**
6. **Прикладные исследования и материалы**

ПЛЕНАРНЫЕ ДОКЛАДЫ

Секция 1

Материалы органической электроники

Пахомов Г.Л.[1,2], Травкин В.В.[1], Стужин П.А.[2]
[1]*Институт физики микроструктур РАН, Нижний Новгород, Россия*
[2]*Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия*
E-mail: pakhomov@ipmras.ru

Органическая электроника – междисциплинарное направление, связанное с исследованием электрофизических свойств органических материалов. Одним из её важных разделов является использование оптической активности молекул для преобразования энергии падающего излучения в постоянный электрический ток – создание фотовольтаических ячеек (солнечных элементов). Понятно, что основной акцент при этом делается на поиск оптимальных молекулярных фотоабсорберов образующих в ячейке активный гетеропереход, причем один из его компонентов может быть и неорганическим [1]. Но для достижения приемлемых параметров фотопреобразования в состав большинства реальных устройств вводятся дополнительные интерфейсные слои, которые также могут быть неорганическими [1,2]. Поэтому к «материалам органической электроники», вообще говоря, следует отнести и большую группу неорганических веществ, таких как оксидные полупроводники (ZnO, TiO_2, MoO_3) или галогениды щелочных металлов (CsF, LiF), которые давно и успешно применяются в условно «органических» устройствах. Кроме того, в последнее время возник большой ажиотаж вокруг гибридных органико-неорганических фотоабсорберов со структурой перовскита, которые обеспечивают к.п.д. >25%.

В докладе обсуждается роль интерфейсных слоев в оптимизации выходных характеристик гибридных, в том числе перовскитных, фотовольтаических преобразователей. На Рис. 1 представлена схема Вюрфеля, адаптированная для органических ячеек с молекулярным гетеропереходом (HJ). В любом типе ячеек движущей силой переноса заряда является градиент электрохимического потенциала μ. В разомкнутой цепи градиент μ равен нулю и э.д.с. ($=U_{oc}$) будет определяться разностью квази-уровней Ферми E_F на контактах. Вюрфель трансформировал эту модель для тонкопленочных органических ячеек, где фотоабсорбер **II** (здесь – HJ) встроен между двумя высокопроводящими но не фотоактивными материалами **I** и **III**, по сути заменяющими электроды – Рис. 1. Интерфейсы **I/II** и **II/III** обеспечивают преимущественный транспорт только для дырок или электронов соответственно, то есть создают полупроницаемые мембраны. Этого можно достичь либо за счет энергетических барьеров, то есть выбирая материалы интерфейсных слоев **I** и **III** с подходящим смещением уровней энергии E_{CB} и E_{VB}, либо за счет изменения их электрических свойств, контролируя подвижность дырок или электронов.

Таким образом, интерфейсные слои HTL/ETL имеют высокую степень легирования и такое расположение уровней E_{CB} и E_{VB} относительно фотогенерирующего материала **II** чтобы затруднять поток носителей заряда одного знака, но быть безбарьерными для других – Рис. 1. В случае молекулярных полупроводников **I-III**, аналогами уровней E_{CB} и E_{VB} будут величины потенциала ионизации E_{IP} и сродства к электрону E_{EA} или энергии граничных МО. Большая ширина запрещенной зоны интерфейсного слоя $\Delta E = E_{CB} - E_{VB} > \Delta E_{HOMO-LUMO}$ также помогает уменьшить диссоциацию экситонов в слое **II** вдали от D/A границы. В области U_{oc} при интенсивном внешнем освещении уровни E_F^e, E_F^h в **II** выравниваются с интерфейсными слоями (и контактами) и разделены на $\Delta E_{HJ} \approx E_{HOMO}^{(D)} - E_{LUMO}^{(A)}$, а высокая проводимость легированного материала гарантирует что скачок электрического поля происходит внутри фотогенерирующего слоя **II**. При этом на интерфейсах есть достаточный встроенный потенциал для подавления нежелательного накопления заряда между слоем **I** *p*-типа (и **III** *n*-типа) и восстановленным акцептором, A (окисленным донором, D) в гетеропереходе, соответственно.

В итоге, движущей силой фотоиндуцированного переноса/разделения зарядов, в отличие от неорганических ячеек, является разница E_{IP} и E_{EA} в молекулярной D/A-паре образующей гетеропереход (ΔE_{HJ}). После разделения экситонов на HJ свободные носители (поляроны) должны быть перенесены на контакты. Для смещений вблизи точки максимальной мощности P_{max} за перенос дырок и электронов на собирающие электроды отвечает в основном диффузия. Если оба интерфейса к слою **II** на Рис. 1 безбарьерные, то U_{oc} вообще не зависит от работы выхода электродов и определяется только величиной ΔE_{HJ}. В схемах, где эффективность доставки носителей заряда в цепь ограничивается скоростью их извлечения на контактах, U_{oc} становится зависимой от E_F, E_F' и требуется тщательная оптимизация интерфейсных материалов.

Рис. 1. Схема органической фотовольтаической ячейки с интерфейсными слоями.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 20-38-70123).

Список литературы

[1] Yunin P.A., Travkin V.V., Sachkov Y.I, Koptyaev A.I., Stuzhin P.A., Pakhomov G.L. // Applied Surface Science. 2020. V. 512. P. 145645

[2] Ratcliff E.L., Zacher B., Armstrong N.R. // Journal of Physical Chemistry Letters. 2011. V. 2. P. 1337–1350.

Пространственно затрудненные о-аминофенолы в дизайне магнитоактивных соединений

Пискунов А.В., Ершова И.В., Пашанова К.И.
Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН, Нижний Новгород, Россия
E-mail: pial@iomc.ras.ru

Исследования в области химии комплексов с редокс-активными лигандами в настоящее время являются одним из перспективных направлений развития современной координационной и элементорганической химии [1]. Наиболее хорошо известными редокс-активными лигандами являются о-хиноны, альфа-диимиины и большое число их разнообразных органических производных. Важной особенностью данного типа лигандов является их способность координироваться с металлом, находясь в анион-радикальной форме. Это предоставляет большие возможности по созданию систем с эффективно взаимодействующими в рамках одной молекулы парамагнитными центрами, что, в свою очередь, открывает пути к получению спиновых устройств и молекулярных магнитов. о-Аминофенолы (о-иминохиноны) – яркие представители органических лигандов, способных выступать в качестве редокс-активных в координационной сфере как переходных[2], так и непереходных [3,4] металлов. Такие O,N-лигандные системы обладают широкими возможностями по функционализации, необходимой для целенаправленного дизайна целевых соединений с заданными свойствами.

В настоящем докладе представлены последние результаты по синтезу и исследованию химических и физико-химических свойств (спектральные характеристики, магнитные свойства) комплексов переходных металлов 3d-ряда (Mn, Fe, Co, Ni, Cu), полученных на основе различных функционализированных о-аминофенолов (Схема 1).

Схема 1.

На примере ряда соединений показаны возможности управления магнитными свойствами и основным спиновым состоянием для бис-о-иминосемихиноновых комплексов меди(II) и никеля(II) (Схема 2).

Схема 2.

Продемонстрированы условия возникновения феномена спин-кроссовера в бис-о-иминосемихиноновых комплексах железа (III) управляемых за счет ковалентно связанных с металлом анионных лигандов и заместителей N-арильного фрагмента. Рассмотрен уникальный пример внутримолекулярного редокс-индуцированного переноса электрона в о-иминохиноновых комплексах кобальта (II, III) (Схема 3).

Схема 3.

Список литературы

[1] G.A. Abakumov, A.V. Piskunov, V.K. Cherkasov et al. // Russ. Chem. Rev. 2018. V. 87, P. 393-507.
[2] A.I. Poddel'sky, V.K. Cherkasov, G.A. Abakumov // Coord. Chem. Rev. 2009. V. 253, P. 291-324.
[3] M.G. Chegerev, A.V. Piskunov // Russ. J. Coord. Chem. 2018, V. 44, P. 258-271.
[4] I.V. Ershova, A.V. Piskunov // Russ. J. Coord. Chem. 2020, V. 46, P. 154-177.

Секция 2

Оксидные и халькогенидные керамики для видимого и инфракрасного диапазонов спектра

Балабанов С.С., Иванов М.Г., Пермин Д.А., Ростокина Е.Е.
Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Девятых РАН, Нижний Новгород, Россия
E-mail: Balabanov@ihps.nnov.ru

Оксидные и халькогенидные керамики для видимого и инфракрасного диапазонов спектра являются компонентной базой современных и перспективных устройств фотоники. Они представляют интерес как материалы для магнитооптических и лазерных сред, визуализаторов лазерного излучения, сцинтилляторов для современной медицинской техники, защитных окон, прозрачной брони и пр. В настоящее время доминирующее положение для перечисленных применений занимают монокристаллические материалы. Однако развитые за последние два десятилетия керамические подходы к получению оптически прозрачных поликристаллов открыли новые возможности их применения. Керамическая технология позволяет создавать элементы большой апертуры, композитные и градиентно-легированные элементы, а также материалы, которые практически невозможно получить растворными или расплавными методами достаточных для практического применения размеров и качества.

Одними из самых известных поликристаллических материалов для инфракрасной оптики являются халькогениды цинка – ZnS и ZnSe. Они широко используются в качестве окон CO_2-лазеров, а также в качестве защитных окон систем видимого и ИК диапазонов спектра. При легировании их ионами хрома или железа такие материалы являются одними из самых перспективных активных сред для получения генерации в области 2-3 и 4-5 мкм. Такие лазеры обладают высокой эффективностью, способны работать при комнатной температуре, а также обеспечивают возможность непрерывной перестройки длины волны генерации.

В последнее время широкое распространение получили работы в области получения оптических керамик на основе редкоземельных элементов (РЗЭ) – гранатов (иттрий-алюминиевый гранат, тербий-галлиевый гранат и пр.), пирохлоров ($Tb_2Hf_2O_7$ и пр.) а также индивидуальных редкоземельных оксидов и их твёрдых растворов. Оксиды РЗЭ обладают высокими теплопроводностью и термомеханическими свойствами, значительной изоморфной емкостью для введения оптически-активных ионов, а также высоким порогом начала концентрационного тушения люминесценции из-за малой энергии фононов. Это делает их превосходными кандидатами для активных сред твердотельных лазеров. Так, например, нами были получены керамики оксидов иттрия, скандия и лютеция, легированных иттербием, на которых достигнута эффективная

лазерная генерация (рис. 1.). Другим применением керамик на основе оксидов РЗЭ является их использование в качестве магнитоактивных элементов. Они, в частности, являются важнейшим компонентом мощных твердотельных и волоконных лазеров для изоляции обратного излучения, снижении помех и повышении стабильности системы. Ключевыми свойствами для магнитооптического материала являются высокая константа Верде, большой размер, превосходное оптическое качество, высокие теплопроводность и порог лазерного пробоя. Нами были разработаны материалы на основе оксидов Tb, Ho, Dy, которые обладают существенно более высокими константами Верде по сравнению с широко используемым монокристаллом тербий-галлиевого граната (TGG) и могут применяться в широком спектральном диапазоне, перекрывающем рабочие длины большинства существующих твердотельных и волоконных лазеров (рис. 2.).

Рис. 1. Зависимость мощности генерации от поглощённой мощности лазера на керамике $Yb:Sc_2O_3$. Во вкладке – внешний вид образца

Рис. 2. Зависимость константы Верде от длины волны керамик на основе оксидов Tb, Ho, Dy по сравнению с соответствующей зависимостью для монокристалла TGG

Основой технологии оптической керамики, как правило, является синтез исходных нанопорошков, к которым предъявляется ряд жёстких требований по химической чистоте, морфологии и пр., с дальнейшей консолидацией методами высокотемпературного вакуумного спекания или горячего прессования. Специфика оптической керамики заключается в требуемых крайне высокой однородности и низкой пористости (0,01% и менее). Это обусловливает существенные отличия её технологии от традиционных керамических, включая ограничения по виду и составу спекающих добавок, используемому оборудованию, чистоте реактивов, оборудования и помещений и пр. В целом, эти различия на столько принципиальны, что технология оптической керамики может быть выделена в отдельную область знаний.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 18-13-00355).

Секция 6

Апатиты: от минералогии к технологии

Буланов Е.Н.
Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия
E-mail: bulanoven@yandex.ru

Апатиты – это класс неорганических соединений, который отличается большим разнообразием химических составов. Общую формулу можно представить в следующем виде: $M^{(4f)}{}_4M^{(6h)}{}_6(AO_4)_6L_2$, где M – одно-, двух-, трех-, четырехзарядные катионы и их комбинации, A – разнозарядные катионы, способные формировать координационный полиэдр в виде тетраэдра (P, As, V, Cr, Mn; Si, Ge; S,Se), L – одно- и двухзарядные анионы (Hal, OH^-, O^{2-} и др).

Длительное время апатиты были известны лишь как минералы и использовались в качестве ювелирных украшений как полудрагоценные камни. Однако в виду широко спектра их составов основным направлением применения со временем стали функциональные материалы различного назначения. В связи с этим, акцент сместился на разработку новых методов синтеза апатитов заданного химического состава для получения материалов различного назначения.

Основное современное направление использования материалов на основе апатитов – биомедицина. Гидроксиапатита – основной минеральный компонент костной ткани, имеющий структуру апатита и формулу $Ca_5(PO_4)_3OH$. На основе данного соединения получают биокерамические материалы для восстановления твердых тканей. В частности, в Университете Лобачевского разработана экспресс-методика золь-гель синтеза гидроксиапатита, масштабируемая в зависимости от необходимого количества целевого продукта. По сравнению с существующими методами синтеза данный подход является экономически более целесообразным и обеспечивает возможность химической модификации целевого вещества ионами, улучшающими свойства (механические, физиологические и др.) материала [1].

С целью придания биокерамическим материалам антимикробных свойств были разработаны подходы к твердофазному синтезу висмутсодержащих апатитов. Помимо подтверждения безопасности для человеческих клеток на модели *in vitro* [2], данные исследования позволили впервые описать морфотропные превращения в системе $Ca_4Bi(PO_4)_3O$-$Pb_4Bi(PO_4)_3O$.

Взаимозаместимость атомов в кристаллической структуре апатитов (изоморфизм) был изучен на примере трех бинарных систем $Pb_5(PO_4)_3F$-$Pb_5(PO_4)_3Cl$, $Pb_5(PO_4)_3Cl$- $Pb_5(VO_4)_3Cl$, $Ca_{10}(PO_4)_6Cl_2$–$Pb_{10}(PO_4)_6Cl_2$ [3]. Сочетание целенаправленного синтеза, рентгенографических, теплофизических исследований и термодинамического моделирования позволило установить границы существования твердых растворов и эффекты, проявляющиеся в

изменении теплового расширения при формировании сверхструктуры из-за упорядочения замещаемых атомов. Данные исследования проводятся с целью установления возможности связывания радионуклидов различного происхождения и заряда в матрицах на основе апатитов.

С целью выяснения эффективности апатитов в качестве адсорбентов необходимо не только упоминавшееся исследование возможности получения твердых растворов непосредственно прямым синтезов, но и особенностей их формирования в результате процесса ионного обмена. Моделирование внедрения радионуклидов в костную ткань было проведено с термодинамической точки зрения на примере ионов ^{90}Sr [4].

Исследование неорганических пигментов рассматриваемого структурного класса также было начато с экспериментальной проверки возможности формирования апатита, включающего хром и марганец в редкой для них степени окисления +5. Было показано, что существование соединения напрямую связано с видом атома M, входящего в апатит [5].

Таким образом, соединения со структурой апатита стали своего рода «технологической жемчужиной» современной промышленности, сформировав химическую основу материалов различного назначения.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Совета по грантам при Президенте РФ.

Список литературы

[1] Патент РФ №2614772 // Бюл. №10. 29.03.2017.

[2] Bulanov E.N., Stasenko K.S., Aleynik D.Ya., et al. // Chemistry Select. 2020. Article slct.201904420.

[3] Knyazev A.V., Bulanov E.N., Korokin V.Zh. // Materials Research Bulletin. 2014. V. 61. P. 47-53.

[4] Bulanov E.N., Knyazev A.V., Lelet M.I. // Applied Solid State Chemistry. 2017. V. 1. P. 42-47.

[5] Knyazev A.V., Bulanov E.N., Smirnova N.N., et al. // Journal of Chemical Thermodynamics. 2019. V. 129. P. 30-35.

ПРИГЛАШЕННЫЕ ЛЕКЦИИ

Секция 1

Реакция тиометилирования в условиях каталитической С-Н активации как стратегия синтеза биоактивных соединений

Ахмадиев Н.С.[1], Музафарова А.С.[2], Ахметова В.Р.[1], Ибрагимов А.Г.[1]
[1]*Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН, Уфа, Россия*
[2]*Башкирский государственный педагогический университет, Уфа, Россия*
E-mail: nail-ahmadiev@mail.ru

Реакция тиометилирования остается одним из удобных способов конструирования серасодержащих ациклических и циклических соединений, обладающих широким спектром биологической активности. Этот процесс привлекает внимание химиков-синтетиков благодаря интенсификации реакций (минимальными затратами материальных ресурсов, энергии, труда и времени) в условиях мультимолекулярных реакций (МКР) и, как следствие, широкому распространению на различные классы органических молекул [1]. При этом реакции тиометилирования находятся в ряду «зелёных» МКР, для которых атомная эффективность приближается к 100%.

Ранее нами сообщалось о разработке *one-pot* четырехкомпонентных методов синтеза моно- и бис-сульфанилзамещенных пиразольных оснований Шиффа, которые проявляли свойства селективно ингибировать фермент α-амилазу [2,3]. Между тем, данные соединения проявили свойства полидентатных лигандов в реакциях комплексообразования с ионами Pd(II), Pt(II), Cu(I) и Cu(II) [4]. В докладе будут представлены примеры расширения границ применимости разработанных нами реакций тиометилирования в условиях каталитической СН-активации на примере 1,3-дикарбонильных соединений, малонодинитрила, фармакофорных производных антипирина и 4-гидроксикумарина, а также молекулярный докинг и биологическая активность полученных соединений. В качестве альтернативных методов активации будут рассмотрены микроволновое и ультразвуковое излучение.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ № 19-73-00070.

Список литературы

[1] Ахметова В.Р., Ахмадиев Н.С., Ибрагимов А.Г. // Известия АН. Серия химическая. 2016. № 7. С. 1653-1666.
[2] Ахмадиев Н.С., Ахметова В.Р., Бойко Т.Ф., Ибрагимов А.Г. // Химия гетероциклических соединений. 2018. Т. 54. С. 344-350.
[3] Maksimov V., Zaynullin R., Akhmadiev N.P., et al. // Medicinal Chemistry Research. 2016. V. 25. P. 1384-1389.
[4] Akhmadiev N.S., Mescheryakova E.S., Khisamutdinov R.A., et al. // Journal of Organometallic Chemistry. 2018. V. 872. P. 54-62.

Новые подходы к синтезу фармакологически ценных гетероциклических производных кумаринов

Липеева А.В., Захаров Д.О., Макаров А.Г., Шульц Э.Э.
Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова, Новосибирск, Россия
E-mail: mond_05@list.ru

Кумарины представляют собой класс гетероциклических соединений, встречающийся во многих природных и синтетических биологически активных молекулах. Введение гетероциклических заместителей в различные положения кумаринового остова приводит к разнообразной фармакологической активности, например, известна антиаллергическая, антидиабетическая, анальгетическая и противовирусная активности гетерозамещенных кумаринов[1,2].

Нами разработаны новые подходы к синтезу ранее неизвестных гетероциклических производных фурокумарина ореозелона **1** и 7-гидрокси-6-цианокумарина **2**, легко получаемых из доступного природного фурокумарина пеуцеданина [3].

С использованием последовательности реакций кросс-сочетания, внутримолекулярной гетероциклизации и циклоприсоединения указанных кумаринов нами был синтезирован широкий круг хромено[6',7':4,5]фуро[3,2-c][1,2]оксазинов (**2-4**), 2H-пирано[2,3-g]изохинолинонов (**5-9**), в том числе с триазольным линкером (**10-11**) и 6-циано-2-оксо-2H-хромениндолизинов (**12-16**).

2-4 *(36-42%)* **5-9** *(52-65%)* **10-11** *(65-69%)* **12-16** *(52-64%)*

В докладе будут представлена методология разработанных синтетических подходов, исследованные закономерности, а также результаты изучения биологических свойств полученных производных *in vivo, in vitro* и *in silico*.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ и Правительства Новосибирской области (проект №18-43-543014\19).

Список литературы

[1]. Medina F.G., Marrero J.G., Macías-Alonso M. // Nat. Prod Rep. 2015. V. 32. P. 1472-1507.

[2] Gaudino E.C., Tagliapietra S., Martina K., et al. // RSC Adv. 2016. V. 6. P. 46394-46405.

[3] Осадчий С.А, Шульц Э.Э, Шакиров М.М, Толстиков Г.А. // Изв. АН Сер. Хим. 2006. P. 362-365.

Секция 2

Получение и свойства стекол системы Ga-Ge-Te-I для инфракрасной волоконной оптики

Зернова Н.С.
Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Девятых РАН, Нижний Новгород, Россия
E-mail: nz_18@mail.ru

Стекла на основе теллуридов германия и галлия являются перспективными материалами для ИК оптики за счет широкой области прозрачности в диапазоне 2 – 25 мкм [1]. Это позволяет использовать стекла Ga–Ge–Te–I для анализа жидких и газовых сред методом НПВО спектроскопии [2]. Метод находит широкое практическое применение в промышленности, медицине и экологическом мониторинге. Для практического использования стекол системы Ga-Ge-Te-I в качестве оптических элементов необходимо установить составы, обладающие высокой устойчивостью к кристаллизации.

Целью работы были поиск оптимальных составов стекол системы Ga-Ge-Te-I и разработка методики их получения с низким содержанием поглощающих примесей. Критериями оптимизации состава были низкая склонность к кристаллизации, высокая оптическая прозрачность и химическая устойчивость. Получены стекла составов $Ge_{25-x}Ga_xTe_{75-y}I_y$ с содержанием галлия 5–15 ат.% и йода 0–6 ат.%. В системе $Ge_{15}Ga_{10}Te_{75-y}I_y$кристаллизационная устойчивость стекол экстремально зависит от состава, принимая максимальное значение при $y = 2$; для систем $Ge_{10}Ga_{15}Te_{75-y}I_y$ и $Ge_{25-x}Ga_xTe_{69}I_6$ характерно монотонное повышение устойчивости к кристаллизации с увеличением содержания йода и галлия. По совокупности свойств оптимальными для вытяжки оптического волокна являются стекла $Ge_{15}Ga_{10}Te_{73}I_2$ и $Ge_{10}Ga_{15}Te_{69}I_6$. С использованием оригинальной методики синтеза были получены особо чистые образцы этих стекол. Вытяжкой из штабика изготовлены волоконные световоды и измерены оптические потери в них.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 18-03-00408).

Список литературы

[1] Danto S., Houizot P., Boussard-Pledel C., et al. // Adv. Funct. Mater. 2006. V. 16. P. 1847–1852.
[2] Raichlin Y., Katzir A. // J. Applied spectroscopy. 2008. V. 62. P. 55–72A.

Секция 4

Фотохимия супрамолекулярных комплексов 18-краун-6-стильбена с аммониопропильными производными стириловых красителей

Мартьянов Т.П.[1], Ушаков Е.Н.[1,2], Нуриев В.Н.[3], Александрова Н.А.[2], Сазонов С.К.[2], Громов С.П.[2,3]

[1]*Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия*

[2]*Центр фотохимии РАН, ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, Москва, Россия*

[3]*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия*

E-mail: martyanov.t@gmail.com

В работе было показано, что краунсодержащий стильбен (*E*)-**1** способен образовывать с *N*-аммониоалкильными производными стириловых красителей (*E*)-**2** псевдодимерные комплексы в ацетонитриле. Ненасыщенные фрагменты двух молекул в этих комплексах располагаются друг над другом благодаря стэкинг-взаимодействиям.

Было установлено, что селективное фотооблучение красителей в составе комплексов (*E*)-**1**·(*E*)-**2** приводит не только к реакции *E*–*Z*-фотоизомеризации первых, но и к реакции [2+2]-кроссфотоциклоприсоединения (*кросс*-ФЦП). В результате последней образуются производные циклобутана **3**. В работе были измерены квантовые выходы обеих фотореакций для серии комплексов (*E*)-**1**·(*E*)-**2**.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 19-73-00357).

Секция 6

Разработка и исследование универсального сорбента на основе сферического галлуазита

Аликина Ю.А., Калашникова Т.А., Голубева О.Ю.
Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, Санкт-Петербург, Россия
E-mail: morozowa_u_a@mail.ru

Галлуазит, пористый алюмосиликат группы каолинита, вызывает интерес ввиду своих уникальных свойств. В природе встречается в виде трех морфологий: трубчатая, сферическая и пластинчатая. Наибольшее распространение получил нанотрубчатый галлуазит благодаря бивалентной способности и наличию внутреннего пространства с диаметром, достаточным для улавливания химических веществ. В связи с этим представляется возможным использовать его в качестве сорбента тяжелых металлов, органических молекул. Тем не менее, наличие примесей, непостоянство состава и свойств, изменяющихся в зависимости от месторождения, а также токсическое влияние нанотрубчатого галлуазита при высоких концентрациях ограничивают его использование в медицине. Данных о других модификациях галлуазита в литературных источниках крайне мало, и они также как и нанотрубки, не были получены синтетическим путем. Использование гидротермального синтеза может позволить получать материалы с контролируемыми характеристиками для решения ряда задач экологии, медицины и катализа.

Целью представляемой работы является синтез и исследование сорбента со структурой галлуазита сферической морфологии для использования в медицинских и экологических целях.

В ходе выполнения исследования была изучена кинетика кристаллизации и превращения алюмосиликатов состава $Al_2Si_2O_5(OH)_4 \cdot nH_2O$ в гидротермальных условиях. Были установлены оптимальные параметры получения сферического сорбента: низкотемпературная ступенчатая обработка в диапазоне температур от 100 до 200°C в течение 9 суток при давлении 700 атм.

Сорбционная емкость полученных образцов была исследована с помощью красителей метиленового голубого и кармуазина (C = 0.1 г/л). Проведено сравнение с активированным углем в водной среде, а также с промышленным энтеросорбентом «Полисорб» в средах, имитирующих желудок (pH = 2) и кишечник (pH=7,5). В результате более высокие показатели, зафиксированы у синтезированного образца. Непосредственно природный галлуазит в водной среде показывает низкие значения сорбции: для метиленового голубого – 40.5 мг/г, в случае кармуазина - 12 мг/г. Однако результаты в имитирующих средах почти во всех случаях достаточно высокие, на уровне значений, характерных для синтетических образцов. Промышленный энтеросорбент «Полисорб» показывает достойные значения только при сорбции положительно заряженных ионов метиленового голубого.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта №19-33-90089.

СЕКЦИОННЫЕ ДОКЛАДЫ

СЕКЦИЯ 1

Органическая, биомедицинская, элементорганическая химия и химия высокомолекулярных соединений

Electrochemically induced multicomponent assembling of aldehydes, 3-aryl-isoxazol-5(4*H*)-ones and kojic acid

Anisina Y.E., Elinson M.N.
N. D. Zelinsky Institute of Organic Chemistry, Moscow, Russia
E-mail: julia4912@mail.ru

Nitrogen-containing heterocycles are among the most represented skeletons in complicated natural products and bioactive molecules. Isoxazole is a heterocyclic privileged scaffold with a broad spectrum of interesting biological activities.

Kojic acidhas a wide range of applications in the cosmetic, medicine, food, agriculture, and chemical industries.

Our recent research focuses on the new selective and efficient electrocatalytic multicomponent assembling of aldehydes **1a-c**, 3-arylisoxazol-5(4*H*)-ones **2a-d** and kojic acid into the earlier unknown substituted 4-((3-hydroxy-6-(hydroxymethyl)-4-oxo-4*H*-pyran-2-yl)(phenyl)methyl)-3-arylisoxazol-5(2*H*)-ones **3a-g** in alcohols in the undivided cell at 65-80 °C in 50-80% yields with 170-270% current efficiency (Scheme 1).

1a-c
a $R^1 = R^2 = H$
b $R^1 = OMe$, $R^2 = H$
c $R^1 = Br$, $R^2 = H$

2a-d
a $R^3 = H$
b $R^3 = F$
c $R^3 = Cl$
d $R^3 = Br$

3a-g
a $R^1 = R^2 = R^3 = H$
b $R^1 = OMe$, $R^2 = R^3 = H$
c $R^1 = Br$, $R^2 = R^3 = H$
d $R^1 = R^2 = H$, $R^3 = F$
e $R^1 = OMe$, $R^2 = H$, $R^3 = F$
f $R^1 = R^2 = H$, $R^3 = Cl$
g $R^1 = R^2 = H$, $R^3 = Br$

Scheme 1.

This new one-pot electrochemically induced multicomponent process is simple and efficient way to the earlier unknown substituted 4-((3-hydroxy-6-(hydroxymethyl)-4-oxo-4*H*-pyran-2-yl)(phenyl)methyl)-3-arylisoxazol-5(2*H*)-ones **3a-g**, containing 3-arylisoxazol-5(4*H*)-one and kojic acid fragments separated by *C*-aryl-substituted spacer, which are promising compounds for different biological applications.

This simple and efficient electrocatalytic procedure utilizes inexpensive reagents, it is easily carried out and the workup is simple. This new method is valuable from the viewpoint of environmentally benign diversity-oriented large-scale processes.

The reported study was funded by RFBR, project number 19-29-08013.

An approach to the synthesis of 2-(*tert*-butyl)-5-ethynyl-2*H*-tetrazole

Belousov G.K., Zuraev A.V.
Belarusian State University, Minsk, Republic of Belarus
Email: george.vusau@gmail.com

Being exemplified not widely enough, 2-alkyl-5-ethynyltetrazoles could be considered as fruitful area for research. Today 2-alkyltetrazole-containing acetylenes attract great attention because of its unique properties, which can be represented as combination of tetrazoles and acetylenes features. The fact allows use and explore them as biologically active compounds, monomers for preparation of conducting polymers, precursors for synthesis of tetrazole-containing heterocycles, etc.

2-alkyl-5-ethynyltetrazoles were originally synthesized as early as 1980 [1], nevertheless today only a small number of species belonging to this class of substances are known to have been obtained in pure form. This is caused mostly by high reactivity of them with radical and electrophilic agents.

In the present work, we synthesized 2-(*tert*-butyl)-5-ethynyl-2*H*-tetrazole for the first time and characterized it recording NMR, IR and GC-M spectra [2]. The general method to prepare 2-alkyltetrazole-containing acetylenes is 2-alkyl-5-vinyltetrazole halogenation followed by dehydrohalogenation. It should be noted, that acid- as well as basic-catalyzed alkylation of acetylenes is complicated by oligo- and polymerization. That is why we carried out the synthesis according the following reaction scheme (Fig. 1).

Fig. 1. Synthesis steps of obtaining 2-(*tert*-butyl)-5-ethynyl-2*H*-tetrazole.
Reagents: **i** – 1) NaOH, 2) Me_2SO_4, 3) HCl; **ii** – Br_2; **iii** – t-BuOH/$HClO_4$ (65%); **iv** – t-BuOK/t-BuOH.

Structures of obtained compounds in intermediate reactions were evaluated by IR and NMR spectroscopy.

Tetrazoles alkylation by alkyl halides or alcohols is rather simple procedure, but it often leads to mixture of products due to the ambident character of the tetrazole ring. We found that the large volume of 1,2-dibromethyl as well as *tert*-butyl groups allow the process to proceed regioselectively as 2-site-alkylation for **iii**.

References

[1] Buzilova S.R., Shul'gina V.M., Gareev G.A., et al. // CHEM HETEROCYCL COM+. 1980. V. 16. P. 658-663.
[2] Belousov G.K., Zuraev A.V. // Tetrahedron Letters. 2019. 151217.

Modification of block copolymers with amphiphilic silica derivatives

Faizulina.Z.Z., Dzhabbarov I.M., Iskhakov A.F., Davletbaeva I.M.
Kazan National Research Technological University,
Kazan, Russia
E-mail: faizulina.alin@yandex.ru

Amphiphilic macromolecules with different affinities for polar and nonpolar solvents have recently attracted the interest of researchers. The presence of hydrophobic and hydrophilic branches in the composition of the amphiphilic compound leads to the possibility of their self-organization in various solvents and to enhance the microphase separation of polymers [1-2].

One of the methods for the synthesis of amphiphilic compounds is the high-temperature gel-sol synthesis with alkoxysilanes [3].

The aim of this work is to study amphiphilic branched silica derivatives (ASiP) associated with an oligomeric medium as a modifier of microporous block copolymers obtained from 2,4-toluene diisocyanate and anionic macroinitiator.

It is shown that at the phase boundary of thermodynamically incompatible macrochains, ASiP is a connecting link and the reason for a significant increase in the processes of microphase separation in modified microporous block copolymers and an increase their physical and mechanical properties. It was found that the modification leads to an increase in the sorption capacity of polymers and a change in the spectral characteristics of the sorbed Rhodamine 6 G dye. A decrease in the density of microporous polymers at low modifier concentrations is a consequence of ASiP active influence on the processes of their supramolecular organization.

This work was supported by the the RFBR (Project No.19-03-00280).

References

[1] Zhao W., Fonsny P., Fitzgerald P., et al. // Polymer Chemistry. 2013. V. 4. P. 2140–2150.
[2] Wang J., Yao K., Wang C., et al. // Journal of Materials Chemistry B. 2013. V. 1. P. 2324–2332.
[3] Zhang L., Zhang F., Dong W.F., et al.. // Chem Comm. 2011. V.47. P. 1225–1227.

Alkilince complex lantanida, connecting of dichenylmethyline ligand - synthesis and catalytic activity

Fayuomi A.[1], Lyubov D.M.[1], Trifonov A.A.[1,2]
[1]*Institute of Organometallic Chemistry RAS, Nizhny Novgorod, Russia*
[2]*Institute of Organoelement Compounds RAS, Moscow, Russia*

Tridentate pincer ligands are widely used in coordination and organometallic chemistry of d-transition metals due to their robust tridentate coordination to the metal centres providing high thermal and kinetic stability of their complexes along with high catalytic activity in various transformations.

The goals of our investigation were synthesis of rare-earth metal complexes with substituted diphenylmethyl ligands and investigation of their reactivity and catalitic activity. Imidazolyl substituted diphenyl methane $[4\text{-tBu-2-}(1\text{-MeC}_3H_2N_2)C_6H_3]_2CH_2$ (**1**) can be synthesized by a Stille cross coupling reaction of imidazole tin with aryl halogenides. Cross-coupling reaction of dibromo compound and imidazole tin was carried out in toluene solution in presence of molar 5% of tetra(triphenylphospino)palladium. The reaction was heated for 14 days at 140 C.

With the aim to prepare rare earth metal derivatives through CH-bond activation of the central methylene group CH_2 of diphenylmethane **1** the reactivity of rare earth metal tris(alkyl) precursors ($Ln(CH_2SiMe_3)_2(THF)_2$ Ln = Sc, Y) toward diphenylmethane **1** was investigated.

Scheme

Fig. 1. Molecular structure of $\{[4\text{-tBu-2-}(C_3H_2N_2Me\text{-}1)C_6H_3]_2CH\}Sc(CH_2SiMe_3)_2$ (**2**).

Catalytic activity in the polymerization of isoprene and of alkene hydrosilylation was studied for the mixed-alkyl complexes of lanthanide.

The study of color and optical characteristics of PVC filled films

Ganiev B.Sh., Sharipov M.S., Ikromov U.G., Salimov F.G.
Bukhara State University, Bukhara, Uzbekistan
E-mail: ximiya@mail.ru

The purpose of our work was to study the color and optical characteristics of polyvinyl chloride films filled with Navbahor bentonite.

Micrographs of the studied materials were obtained by the methods of light field in reflected light and polarization contrast.

It is well known that irregularities on the surface of a material arise, first of all, due to the resulting deformations of the upper layer of the film during processing. In the general case, the surfaces of the obtained polymer bentonite-filled polyvinyl chloride films have a small roughness, which increases on average by 1.5–3 times with an increase in the proportion of filler in the composite.

Figs. 1 and 2 show micrographs of PVC films without filler and with bentonite concentration of 5 wt.% obtained in different modes.

Fig. 1.
Photo of PVC film
without filling.

(a) (b) (c)

Fig. 2. Photos of the surface of PVC films with bentonite
a concentration of 5 wt.% obtained by:
a) lumen; b) reflection; c) the reflection with polarizer.

As can be seen from micrographs when natural Navbakhor bentonite is introduced into PVC, agglomerates with sizes from 30 to 230 micrometers are formed, which leads to a less homogeneous and more rough surface of polymer films. Such PVC-filled films strongly scatter light. That is why the used inorganic filler-bentonite can be used as anti-blocking in the creation of PVC composite, giving less adhesion of the films to each other.

As can be seen from micrographs when natural Navbakhor bentonite is introduced into PVC, agglomerates with sizes from 30 to 230 micrometers are formed, which leads to a less homogeneous and more rough surface of polymer films. Such PVC-filled films strongly scatter light.

According to the conclusion of our work, we can say that the inorganic filler-bentonite of Navbakhor Deposit can be used as an anti-blocking in the creation of PVC composite, giving less adhesion of the films to each other.

Synthesis and investigation of metal-polymer complexes based on copolymers of polyethylene (propylene) glycolmaleates with acrylic acid and their catalytic properties

Burkeev M.Zh., Khamitova T.O., Kudaibergen G.K., Zhumanazarova G.M.
Karaganda State University named after Academician E.A.Buketov, Karaganda, Kazakhstan
E- mail: khamitova.t@inbox.ru

The increased interest of researchers in nanoparticles of metals stabilized by polymers is due to the ability to control the growth kinetics, distribution, size, stability of nanoparticles, which ultimately determines their catalytic, magnetic, electrical, optical, medical and biological properties [1].

The immobilization of metal particles into the substrates of the copolymers was carried out by the reduction of metals Ag^{+1}, Ni^{+2} to Ag^{0}, Ni^{0} with sodium hypophosphite in a solution of their nitrates, in the presence of a catalyst - ammoniacal chloride solution. Structures and compositions of the complexes, obtained by spectroscopy, calorimetry, microscopy and chromatography, are discussed. Catalytic activity was studied in model reaction of pyridine hydrogenation.

By immobilizing metal particles in the substrates of polyethylene- (propylene) - glycol-maleate with acrylic acid (p-EGM (PGM)) copolymers: AA, new mono- and bimetallic polymer complexes of p-EGM have been synthesized: p-EGM: AA/Ni, p-EGM: AA/Ag-Ni, p-PGM: AA/Ag, p-PGM: AA/Ni, p-PGM: AA/Ag-Ni, which exhibit catalytic activity in the hydrogenation reaction.The reaction can be carried out under mild conditions, with a high yield, using 0.9% (Me) of n-EGM catalyst: an AA / Ag-Ni catalyst, the reuse of which a slight loss of activity.

Further research will focus on the use of synthesized complexes in medicine and on the effect of current density, temperature on the rate of electrocatalytic hydrogenation of unsaturated oil compounds.

The work was carried out in the Research Institute of Chemical Problems of the KSU named after Academician E.A. Buketova (Karaganda, Kazakhstan) and on the basis of the analytical and inorganic chair of Charles University (Czech Republic).

References

[1] Pomogailo A.D., Rozenberg A.N, Ufland V.K. Nanoparticles of metals in the polymers. 2000. Moscow. 672 p. (in Russian).

BODIPY fluorescent sensors for uracil detection

Kharitonova N.V., Ksenofontov A.A., Antina E.V., Antina L.A., Berezin M.B.
G.A. Krestov ISC RAS, Ivanovo, Russia
E-mail: kharitonovanadya@mail.ru

Nucleic acids are the most important of all biomolecules. Uracil is a part of antitumor drugs that suppress enzymes (thymidine synthetase), DNA synthesis, leads to the formation of structurally incompatible RNA in tumor cells [1]. Among the numerous fluorophores, 4,4-difluoro-4-bora-3a,4a-diaza-s-indacene (BODIPY) and its derivatives have been considered as favourable fluorescent sensors due to their outstanding characteristics and photophysical properties including high excitation coefficients, fluorescence efficiencies and photostabilities, very low photo-toxicities, and negligible cytotoxicities[2]. BODIPY derivatives have been used as fluorescent probes for studying the interactions between ligands and their receptors, eg. for DNA sequencing and as fluorescent probes for metal ion detection [2]. The sensor for purine and pyrimidine bases detection has a great significance in the analysis of deoxyribonucleic acid in living organisms.

The self-assembly, structure and properties of the supramolecular complexes of uracil and various BODIPY are presented in the report. Quantum chemical calculations of the tautomeric forms of uracil in the gas phase and in the solvent medium (def2-TZVP basis) were performed. It is shown that uracil has six stable tautomer forms in organic media (DMSO, PrOH). Diketo form is the most stable tautomer in the condensed phase. Uracil form supramolecular complexes with structure complementary compounds by intermolecular interactions of various types (hydrogen bonds, donor-acceptor, π-π- interaction).

BODIPY

Uracil

Spectrophotometric and fluorescent titration show that BODIPY involve in the reaction of supramolecular complexation with uracil. The composition of the formed complexes is determined. Analysis of the influence of the molecular structure features of the BODIPY on complexation with uracil was carried out.

Our gratitude to the JSCC RAS for the provided resources on the MBC 100-K cluster.

References

[1] https://www.rlsnet.ru/mnn_index_id_4479.htm.
[2] Bi J., Ji X., Guo M., et al. // New J. Chem. 2019. V. 43. P. 5890-5896.

Influence of structural features on the stability of spiropyran forms

Kozlenko A.S., Pugachev A.D., Lukyanov B.S., Ozhogin I.V.
Southern Federal University, Rostov-on-Don, Russia
E-mail: lab811@ipoc.sfedu.ru

Spiropyrans are widely known type of organic photochromic compounds, which are useful for creating of different kinds of dynamic materials [1]. Cationic derivatives of spiropyrans have a special interest due to the possibilities of design of molecular photomagnets based on them [2], which can be used for constructing of new generation of the storage information devices.

It is good known that substituents in the benzopyran moiety of the spiropyrans have a huge effect on the properties of molecules [3]. In this work, another example of such effect is shown. Two spiropyrans **1** and **2** with the ester fragment in benzene ring of 2H-chromene moiety were obtained. The NMR spectra of this compounds show completely different stabilities of their opened forms. While the first exists in the closed form only, the other one is in a mixture of closed and opened forms in the ratio 5:1.

This example shows the significant effect of minimal changes in the structure of molecules on the relative stability of its isomeric forms.

This work was supported by the Russian Federation President Council on Grants for governmental support for young Russian scientists and leading scientific schools (grant MK-1721.2019.3).

References

[1] Klajn R. // Chem. Soc. Rev. 2014. V.43. P. 148-184.
[2] Aldoshin S.M., Sanina N.A. // Russ. Chem. Rev. 2016. V. 85. No. 11. P. 1185-1197.
[3] Frolova L.A., Rezvanova A.A., Lukyanov B.S., et al. // J. Mat. Chem. C. 2015. V. 3. No. 44. P. 11675-11680.

Ultrasonic synthesis of water-soluble polymer-metal(oxide) magnetic nanocomposite based on cross-linked calcium/sodium alginate and maghemite nanoparticles

Kuznetsov V.[1], Spiridonov V.[1], Sybachin A.[1], Afanasov M.[1], Makarova L.[1], Alyokhina Y.[1], Shtykova E.[2], Zezin S.[1], Yaroslavov A.[1]
[1]*Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia*
[2]*Shubnikov Institute of Crystallography, Federal Scientific Research Centre «Crystallography and Photonics» RAS, Moscow, Russia*
E-mail: valik-kuzia@mail.ru

Synthesis of metal/organic materials containing magnetic nanoparticles is one of the actual tasks. Being combined with biological objects, magnetic nanoparticles can be used for such medical problems as controlled drug delivery, and magnetic-induced cancer therapy [1, 2]. Maghemite (γ-Fe_2O_3) represents an important class of magnetic transition metal oxide materials. To reduce the possible toxic effects of the magnetic phase, and to increase their physico-chemical stability, as well as create the possibility of immobilizing additional drugs, magnetic nanoparticles must be isolated. This problem can be solved by encapsulating the nanoparticles in some matrix materials [3].

In this work, we used UltraSonication approach for the direct synthesis of hybrid non-toxic metal (oxide)–polymer magnetic nanocomposite. As a stabilizing matrix, a microgel based on Na-Alginate, preliminarily cross-linked by Ca^{2+} ions (Na/Ca-Alginate), was used. It was established that in the presence of the Na/Ca-Alginate microgel, maghemite nanoparticles stabilize into magnetically ordered structures which demonstrate the high magnetic properties. It was shown that the linear polysaccharide (Na-Alginate) cannot keep the nanoparticles from aggregation in the same conditions. The structural characterization of magnetic nanocomposite (Na/Ca-Alginate– Maghemite) were performed by X-ray diffraction (XRD) as well as Small Angle X-Rays Scattering (SAXS). Möessbauer spectroscopy was used too. The physicochemical properties of magnetic nanocomposite the were studied by techniques of Infrared spectroscopy (IR), Dynamic Light Scattering (DLS), laser microelectophoresis. The morphological analysis was performed by transmission electron microscopy (TEM). The magnetic behavior of organo-metal(oxide) magnetic nanocomposite (Na/Ca-Alginate–Maghemite) was studied by means of magnetization.

This work was supported by RFBR Project № 18-03-01024 A.

References

[1] Huang Y., Mao K. // Materials Science and Engineering:C. 2017. V. 70(1). P. 763.
[2] Häring M. // J. Schiller, Gels. 2015. V. 1(2). P. 135.
[3] Arruebo M., Ho W. // Chem. Mater. 2008. V. 20(2). P, 486.

Electrocatalytic ‘one-pot’ multicomponent assembling of aldehydes, pyrazoline-5-ones and kojic acid

Leonova N.A.[1,2], Anisina Y.E.[1], Elinson M.N[1].
[1]*N. D. Zelinsky Institute of Organic Chemistry, Moscow, Russia*
[2]*D. I. Mendeleev University of Chemical Technology, Moscow, Russia*
E-mail: natasch.leonova@yandex.ru

The introduction both pharmacology active 2-pyrazolin-5-one and kojic acid medicinally priviledged scaffolds in one molecule could combine and enhance their pharmacology activity.

We report now the data on the new selective and efficient electrocatalytic multicomponent assembling of aldehydes **1a-e**, 2-pyrazolin-5-ones **2a,b** and kojic acid into the earlier unknown substituted 4-[[3-hydroxy-6-(hydroxymethyl)-4-oxo-4*H*-pyran-2-yl](phenyl)methyl]-5-methyl-2,4-dihydro-3*H*-pyrazol-3-ones **3a-g** in alcohols in the undivided cell in 75-95% yields with 250-320% current efficiency (Scheme 1).

1a-e
a $R^1 = R^2 = H$
b $R^1 = Me$, $R^2 = H$
c $R^1 = H$, $R^2 = OMe$
d $R^1 = H$, $R^2 = Cl$
e $R^1 = Br$, $R^2 = H$

2a,b
a $R^3 = H$
b $R^3 = Ph$

3a-g 75-95%
a $R^1 = R^2 = R^3 = H$
b $R^1 = R^2 = H$, $R^3 = Ph$
c $R^1 = Me$, $R^2 = H$, $R^3 = H$
d $R^1 = H$, $R^2 = OMe$, $R^3 = H$
e $R^1 = H$ $R^2 = Cl$, $R^3 = Ph$
f $R^1 = Br$, $R^2 = H$, $R^3 = H$
g $R^1 = CO_2Me$, $R^2 = H$, $R^3 = Ph$

Scheme 1.

This new one-pot electrochemically induced multicomponent process is simple and efficient way to the earlier unknown substituted 4-[[3-hydroxy-6-(hydroxymethyl)-4-oxo-4*H*-pyran-2-yl](phenyl)methyl]-5-methyl-2,4-dihydro-3*H*-pyrazol-3-ones **3a-g**, containing 2-pyrazolin-5-one and kojic acid fragment separated by C-aryl-substituted spacer, which are promising compounds for different biomedical applications, among them anticonvulsant, anti-AIDS agents and anti-inflammatory remedies.

This procedure utilizes simple equipment, an undivided cell; available starting compounds, it is easily carried out and isolation procedure is not complicated. Thus, this new method is valuable from the viewpoint of environmentally benign diversity-oriented large-scale processes.

The reported study was funded by RFBR, project number 19-29-08013.

Polymerization with borane chemistry. Tributylborane – *p*-quinone system as a new method of reversible-deactivation radical copolymerization of styrene

Ludin D.V.
Minin university, Nizhny Novgorod, Russia
E-mail: dymass@rambler.ru

We report a reversible-deactivation radical copolymerization of styrene and methyl acrylate in the presence of tributylborane and different p-quinones. p-Quinones, such as naphthoquinone-1,4, 2,3-dimethylbenzoquinone, 2,5-di-tert-butylbenzoquinone, and duroquinone, added with a catalytic amount of tributylborane, impart control to styrene/methyl acrylate copolymerization. The process proceeds in a controlled manner according to the reversible homolytic dissociation of the active macromolecules with terminal boronaryloxy-groups. The rate of styrene/methyl acrylate copolymerization depends on inhibition constants of quinones. The molecular weight and molecular weight distribution of copolymers are directly dependent on inhibitory abilities of the quinones. Naphthoquinone-1,4 and 2,3-dimethylbenzoquinone-1,4 act as the most effective mediators of chain propagation. Also, the molecular weight and molecular weight distribution of copolymers are defined by inhibitory abilities of the quinones. Using MALDI-TOF mass-spectrometry it has been showed that macromolecules contains internal fragments of p-quinone. Also, the terminal boronaryloxy-groups has been detected by MALDI-TOF. On realization of the “living” mechanism of copolymerization, the structure of copolymers obtained at high conversions can be considered as close to the gradient structure. Stereo-regularity of the copolymers differs from conventional radical copolymerization. The glass-transition temperature (T_g) of gradient copolymer differ from T_g of random compositional heterogeneous copolymer. The effect of the macromolecular structure on the mechanical properties of the copolymers was studied.

The formation of interpolymer complexes of polydiallyldimethylammonium chloride - carboxymethyl cellulose

Mustakimov R.A., Bazunova M.V., Bakirova E.R., Khlobystova E.S.
Bashkir State University, Ufa, Russia
E-mail: robmust@mail.ru

The study of interpolymer complexes (IPC) and the development of biomedical materials based on them are an urgent task today. This is due to the fact that IPCs possess unique properties, such as: biocompatibility, high swelling in water, selectivity of ion sorption, and the possibility of directional modification. These properties open up a wide range of possibilities for their use as means of targeted drug delivery, systems for encapsulating biological substances, substrates for gene therapy, etc.

In this work, we use polydiallyldimethylammonium chloride (PDADMAC) polymers and carboxymethyl cellulose sodium salt (CMC). The choice of these polymers is due to the possibility of their use for biomedical purposes. The aim of this work is to study the formation and stability of the IPC CMC- PDADMAC.

The turbidimetric titration method was used to study the process of IPC formation. The task of turbidimetric titration was to determine the molar ratio of the PDADMAC and CMC components, in which a sufficiently stable disperse system is formed that is not subjected to aggregation for 4 days. Fig. 1 shows a turbidimetric curve.

Fig. 1. Turbidimetric titration curve. CMC- PDADMAC system. C (polymers) = 0.1g/dl.

Three areas can be distinguished on the titration curve of the IPC. The initial portion of the turbidimetric titration curves corresponds to a homogeneous system. In the entire composition range at $z \leq z_{min}$ the system remains homogeneous. A further increase in the amount of polymer in the system leads to the appearance of visually observed opalescence. In the range from z_{min} to z_{lim}, an insoluble stoichiometric complex coexists with a soluble non-stoichiometric complex. For values of $z \geq z_{lim}$.

Thus, for each concentration in the CMC and PDADMAC polymers (0.08% and 0.1%), the molar ratio range was found (Δz = 0.45 for 0.08%, Δz = 0.4 for 0.1 % solutions) in which stable aqueous dispersions of IPC PDADMAC-CMC are formed. Moreover, the mixing order does not affect the formation and stability of the IPC.

Investigation of polyurethane ionomers based on organoelement compounds

Sazonov O.O., Dulmaev S.E., Zakirov I.N., Fazlyev A.R., Davletbaeva I.M.
Kazan National Research Technological University, Kazan, Russia
E-mail: sazonov.oleg2010@gmail.com

Over the past decades, polymers of ionomer nature have attracted researchers. Ionic fragments are included in these polymers in the form of cationic, anionic or Zwitterionic particles. The resulting polymer network also causes strong changes in the mechanical properties of ionomers compared to the original nonionic polymers [1-2].

To obtain polyurethane ionomers, the synthesis of polyols carrying ionic structural elements is promising [3].

In this work, the esterification of ortho-phosphoric acid with triethanolamine and polyoxypropylene glycol was studied. The reaction process is accompanied by the formation of branched hydroxyl groups of branched aminoethers of ortho-phosphoric acid (AEPA). A feature of the chemical structure of the obtained compounds is the existence of ion pairs separated in space in their structure. The esterification of ortho-phosphoric acid with glycols is made possible by the use of tertiary amines.

Fig. 1. Synthesis scheme of AEPA.

This work was supported by the Russian Science Foundation (grant no. 19-19-00136).

References

[1] Wu S., Guo Q., Kraska M., et al. // Macromolecules. 2013. V. 46. P. 8190-8202.
[2] Kim Y.J., Yoo S., Lee J. // Colloid Polym. Sci. 2013. V. 281. P. 461-471.
[3] Davletbaeva I.M., Dulmaev S.E., Sazonov O.O., et al. // RSC Advances. 2019. V. 9. P. 23535-23544.

Determination of possible mechanism of antibacterial action of 1,4- and 1,4,5-substituted 1*H*-1,2,3-triazoles by docking study

Verbilo C.M., Zuraev A.V., Ivashkevich O.A.
Belarusian State University, Minsk, Belarus
E-mail: cyril.verbilo@gmail.com

Here we report results of a search for a possible target of antibacterial action of 1,4- and 1,4,5-substituted 1*H*-1,2,3-triazoles and structure-activity relationship (SAR) of these compounds, derived from docking study in AutoDock 4.2.6 program [1].

Inhibitors of UDP-N-acetylenolpyruvoylglucosamine reductase (MurB) share structure similarities with 1,4-disubstituted-1*H*-1,2,3-triazoles, so this protein was recognized as possible target for tested compounds. Docking of tested compounds to MurB proteins of *E.coli* and *S.aureus* revealed distinct mechanism of action of 1,4-disubstituted 1*H*-1,2,3-triazoles, but not for 1,4,5-trisubstituted ones, as there are only 2 members of these compound class in test set. Calculated binding energy of tested compounds was found to be in a good correlation with their activity (R^2=0.862 for *E.coli;* R^2=0.680 for *S.aureus*), those indicating reliability of target protein and obtained mechanism of action.

Triazole ring forms up to 2 hydrogen bonds with arginine residue (ARG) that is crucial to substrate binding (fig. 1). SAR of tested compounds revealed that oxygen atoms in α- or β-position to a triazole ring enhance affinity to protein as they form extra hydrogen bonds to ARG residue. Substituted aromatic rings of tested compounds forms more nonpolar contacts to active site of the protein. Those, further derivatization of tested compounds should be carried out in order to increase nonpolar surface of aromatic substitutes and number of hydrogen bonds-acceptor atoms.

Fig. 1. Structure of one of tested compounds (methyl-2-(4-phenyl-1*H*-1,2,3-triazole-1-yl) acetate) inside an active site of MurB (brown). Hydrogen atom that could be substituted for nonpolar groups to boost the activity are colored in green.

This work was supported by the Ministry of Education of Belarus (Project No. 20190977).

References

[1] Morris G. M., Huey R., Lindstrom W., et al. // J. Comput. Chem. 2009. V. 16. P. 2785-2791.

Design and synthesis of BET-inhibitors with improved solubility

Voitovich Yu.V.[1,2], Fedorov A.Yu.[1], Morelli X.[2], Combes S.[2]
[1]*Lobachevsky University, Nizhny Novgorod, Russia*
[2]*Aix-Marseille University, Marseille, France*
E-mail: voitovich_25@mail.ru

Small molecules modulators to become a 'chemical probe' have to match a number of stringent qualities. Typical criteria proposed by Structural Genomics Consortium (SGS) include biochemical and cellular potency, selectivity and target engagement as well as several chemical matter criteria [1].

Whereas the major chemical matter and target-related criteria were fulfilled for the lead BET-inhibitor **1**, synthesized by our group [2], there was still a lack of cell efficiency due to a low aqueous solubility. Two strategies for improving compounds solubility have been used: 1/ an introduction of hydrophilic group and 2/ a disruption of molecular planarity.

The undertaken program allowed identifying the molecule **2** demonstrating improved solubility (Fig.1), while maintaining high affinity to BRD4(BD1) (IC_{50} = 84 nM) and 10 to 22- folds preferential binding toward the BD1 *vs* BD2. The cellular activity was also improved (EC_{50} = 2.4 µM, c-Myc HTRF, Jurkat) [3].

Fig. 1. Improvement of compound solubility. [a]

[a] *Solubility of compounds was determined by HPLC according to Beer–Lambert relationship.*

This molecule is, to date, the most selective inhibitor of a single domain, and has the necessary and sufficient criteria to further evaluation as a probe in more complex biological systems.

References

[1] Müller S. *et al.* // Elife. 2018. V. 7. P. e34311.
[2] Hoffer L., Voitovich Yu. *et al.* // Journal of Medicinal Chemistry. 2018. V. 13. P. 5719-5732.
[3] Betzi S., Voitovich Yu. *et al.* // WO2019/086712 A1.

Determination of the molecular weight of polypropylenefumaratephthalates

Burkeev M.Zh., Zhumanazarova G.M., Kudaibergen G.K.,
Aukadieva S.B., Khamitova T.O.
Ye.A. Buketov Karaganda State University, Karaganda, Kazakhstan
E-mail: gaziza.zhumanazarova@mail.ru

Unsaturated polyesters are interesting for theoretical and practical research, because along with the simplicity and economics of production, they contain unsaturated double bonds, which makes it possible to obtain polymers with a spatially cross-linked structure on their basis [1]. An important factor affecting the properties of the synthesized products is the molecular weight of the starting unsaturated polyesters. There are conflicting data in the literature on the molecular weights of unsaturated polyesters. In this regard, it was interesting to compare the molecular weights obtained by various methods.

The Debye method (light scattering) was used to estimate the weight average molecular weight. The turbidity of polymer solutions was determined by light scattering using a HACH 2100 AN nephelometer at λ = 5460 Å. To confirm the correctness of the use of the light scattering method for assessing the molecular weights of polypropylene fumarate phthalates, the weight average molecular weight was additionally determined by gel permeation chromatography.

As follows from the results, polypropylene fumarate phthalate has a weight average molecular weight calculated by light scattering of the order of 2272 a.m.u., the weight average molecular weight by gel permeation chromatography is 2394 a.m.u. respectively.

It was shown that the methods of light scattering and gel permeation chromatography give good convergence and have a high degree of correlation with the volume of released water during the synthesis of oligomeric polypropylene fumarate phthalates molecules. The set of experimental results on the establishment of weight average molecular masses obtained by light scattering and gel permeation chromatography, indicate the oligomeric nature of p-PFF. Thus, the correctness of the application of the light scattering method for assessing the molecular masses of polypropylene fumarate phthalate is shown.

References

[1] Kandelbauer A., Tondi G., Goodman S.H. In *Handbook of Thermoset Plastics, 3rd eidtion*. Hanna Dodiuk, Sydney H Goodman (eds.). San Diego: William Andrew Publications. 2014. P. 111-172.

Полиарилендифталиды – полимерные прекурсоры для получения искусственных наноалмазов

Абдуллин Б.М., Крайкин В.А.
Уфимский институт химии УфИЦ РАН, Уфа, Россия.
E-mail: bulat.abdullin@bk.ru

В последние десятилетия все больший научный интерес вызывают тонкие пленки из алмазоподобного углерода, полученные методом химического осаждения углеродосодержащего пара при высоких температурах и давлениях. Благодаря высокой твердости и теплопроводности, химической инертности, низкому коэффициенту трения, оптической прозрачности и полупроводниковой проводимости, находят все большее применение в электронике и медицине. Для получения твердых форм углерода, содержащих повышенное количество *sp3*-гибридизованного атома углерода, в научной литературе сообщается о трех прекурсорах - это поли(фенилкарбина), поли(гидридокарбина) и поли(алкиленкарбин) [1]. Нами был получен и изучен четвертый тип полимерных прекурсоров – полиарилендифталидов, из которых при термической деструкции в инертной среде образуются пенококс, способный царапать кварц с твердостью по шкале Мооса равную 7. На рис. 1 представлены рамановские спектры полученного пенококса при различных длинах волн, в которых присутствуют пик характерный для алмаза (D band) и графита (G band).

Рис. 1. Рамановские спектры.

Список литературы

[1] Sun Z., Shi X., Wang X., Sun Y. // Journal of the Diamond and Related Materials. 1999. V. 8. P. 1107-1113.

Синтез аренхромрикарбонильных производных 1,4-дигидро-2Н-3,1-бензоксазинов и 1,4-дигидро-2Н-1,4-бензоксазинов

Аксенова Н.А., Тимофеева А.А., Артемов А.Н., Сазонова Е.В.
Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
Нижний Новгород, Россия
E-mail: ohmyglobnat@gmail.com

Синтез комплексов переходных металлов с N,O-гетероциклическими лигандами, такими как 1,3-оксазациклоалканы, представляет интерес, как для прикладной, так и фундаментальной области химии. Наиболее удобным методом синтеза такого рода π-комплексов является прямая реакция 1,4-дигидро-2Н-3,1- и 1,4-дигидро-2Н-3,1-бензоксазинов с $(NH_3)_3Cr(CO)_3$. Однако, как известно, некоторые гетероциклические соединения с карбонилами реагируют с раскрытием гетероцикла и образованием координационных соединенений n-донорного типа. Мы обнаружили, что данный процесс все же осуществим в случае, когда атом азота связан, например, с фениленовым заместителем, что, за счет π-р-сопряжения, снижает нуклеофильность гетероатома. Таким образом, в случае 1,4-дигидро-2Н-3,1-бензоксазинов и 1,4-дигидро-2Н-1,4-бензоксазинов реакция комплексообразования с $(NH_3)_3Cr(CO)_3$ проходит с высокими выходами, давая π-ареновые производные.

R^3 = H, Me, Ph, $PhCr(CO)_3$

Полученные продукты, после выделения и очистки были охарактеризованы с помощью ВЭЖХ, УФ-, ИК-, ЯМР ^{1}Н- спектроскопии, масс-спектрометрии и РСА.

Исследование кристаллической структуры и полиморфизма соединения $[La(Gly)_3 \cdot 2H_2O](ClO_4)_3$

Алахмад Али К., Князев А.В.
Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н. И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия
E-mail: aalahmad.87@gmail.com

Химия лантаноидов широко изучалась в течение последних двух десятилетий, и было обнаружено, что данные элементы обладают рядом уникальных характеристик [1, 2] и могут найти применение в различных сферах, таких например, как компоненты: смартфонов, компьютеров, аккумуляторов, солнечных элементов, ветряных турбин, лазеров и оптических приборов. Кроме того они могут быть использованы в медицине для диагностики рака и лучевой терапии, в качестве радиофармацевтических препаратов и контрастных агентов магнитно-резонансной томографии (МРТ).

В рамках данного исследования было проведено изучение механизма образования соединения лантана с глицином следующего состава $[La(Gly)_3 \cdot 2H_2O(ClO_4)_3$, (Gly = NH_3^+ -CH_2- COO^-), который был получен в виде монокристалла. Определение структуры проводили с помощью монокристалльного дифрактометра «XtaLAB Pro MM003 diffractometer» (MoK_α, λ=0.71073Å, ω-scans). Кроме этого, было установлено наличие фазового перехода в данном соединении (рис. 1).

Рис. 1. ДСК-кривая соединения $[La(Gly)_3 \cdot 2H_2O](ClO_4)_3$.

Список литературы

[1] Solomon E. I. // Comments Inorg. Chem. 1984. V. 3. P. 227–320.
[2] Cotton S. // Lanthanide and Actinide Chemistry. 2006.

Металлофталоцианины кобальта с антрахиноновыми хромофорами

Алексеева А.А., Ткаченко М.А., Румянцева Т.А.
Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия
E-mail: aksenova_yo97@mail.ru

Фталоцианины (Pc) вызывают повышенный интерес из-за многообразия своих полезных свойств и широких областей применения [1]. Введение в молекулу Pc заместителей, имеющих собственную хромофорную систему, позволяет решить один из недостатков Pc – узость цветовой гаммы.

В связи с этим целью данной работы является синтез и исследование физико-химических свойств фталоцианинов с остатками антрахиноновых красителей различного строения.

Получение металлофталоцианинов осуществлялось «нитрильным» методом. Замещенный фталонитрил тщательно растирали с безводным ацетатом кобальта и полученную смесь нагревали при 220-230 °С в течении 60 минут в присутствии мочевины и хлорида аммония.

Очистка полученных комплексов проводилась колоночной хроматографией на силикагеле М 60, элюент- ДМФА.

Полученные фталоцианины кобальта – темно-зеленые порошкообразные вещества, растворимые в ДМФА и ДМСО. Для идентификации полученных фталоцианинов использовали данные элементного анализа, ИК- и электронной спектроскопии, масс-спектров (MALDI-TOF).

Список литературы

[1] Шапошников Г.П., Кулинич В.П., Майзлиш В.Е. // Под ред. О.И. Койфмана. - М.: КРАСАНД, 2012. 480 с.

Малеимидзамещенные порфирины и хлорины: синтез, превращения и биологические свойства

Алпатова В.М.[1,2], Зайцев А.В.[1], Петрова А.С.[3], Штиль А.А.[4], Ольшевская В.А.[1]
[1]*Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва, Россия*
[2]*Российский технологический университет, Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия*
[3]*Университет РУДН, Москва, Россия*
[4]*Национальный медицинский научно-исследовательский центр онкологии им. Н.Н. Блохина, Москва, Россия*
E-mail: vika.alpatova@gmail.com

Химические модификации тетрапиррольных соединений, таких как порфирины, хлорины и бактериохлорины, направлены на улучшение их характеристик в качестве противоопухолевых фото- и радиосенсибилизаторов для ФДТ и БНЗТ.

Серия новых *β*- и *мезо*-малеимидзамещенных порфиринов и хлоринов получена при ацилировании аминогруппы в тетрапирролах малеиновым ангидридом с последующей циклизацией синтезированных моноамидов малеиновой кислоты. Синтезированные малеимидзамещенные порфирины и хлорины способны легко реагировать с S-нуклеофилами (меркаптокарбораны, цистеин) по реакции Михаэля с образованием соответствующих сукцинимидных производных.

Исследуемые соединения не обладали темновой токсичностью, тогда как освещение клеток линии HCT116, нагруженных низкими микромолярными концентрациями синтезированных соединений, вызывает быстрый фотонекроз.

Список литературы

[1] Ol'shevskaya V.A., Alpatova V.M. et all // Dyes and Pigments. 2019. V. 171. P. 107760- 107774.
[2] Ol'shevskaya V.A., Kononova E.G., Zaitsev A.V. // Beilstein Journal of Organic Chemistry. 2019. Vol. 15. P. 2704–2709.

Синтез полиметилметакрилата в присутствии сопряженных динитронов

Алыева А.Б., Колякина Е.В., Гришин Д.Ф.
Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия
E-mail: alisa.ssr@mail.ru

Разработка новых и совершенствование традиционных методов синтеза макромолекул в последние десятилетия привели к возможности получения полимеров самого разнообразного химического строения. Среди развиваемых технологий контролируемая радикальная полимеризация в последние десятилетия занимает ключевые позиции в создании полимеров с определенной архитектурой.

В связи с этим, целью нашей работы является разработка нового подхода контролируемого синтеза полиметилметакрилата (ПММА) в присутствии небольших количеств сомономеров акрилонитрила (АН), винилацетата (ВА) и стирола (СТ) и источников стабильных нитроксильных радикалов: N,N-диметилглиоксаль динитрона (МДН), N,N-ди-трет.-бутилглиоксаль динитрона (БДН), N,N-дифенилглиоксаль динитрона (ФДН). Проанализировано влияние природы второго мономера, стерических факторов заместителей динитронов, а также температурного режима на закономерности синтеза ПММА.

Установлено, что в случае гомополимеризации ММА в температурном интервале 70–110ºС введение динитронов как источников нитроксильных радикалов приводит к регулированию кинетических параметров, снижению молекулярных масс и полидисперсностей ПММА. Однако индекс полидисперсности составляет порядка 2.0, что обусловлено превалированием реакций диспропорционирования между радикалами роста и нитроксильными радикалами.

Для снижения вклада реакций диспропорционирования процесс полимеризации ММА осуществляли в присутствии небольших количеств вторых сомономеров (АН, ВА, СТ) в соотношении 91:9 мол.%, что позволяет улучшить молекулярно-массовые характеристики полиметилметакрилата. Показано, что строение нитронов, являющихся источниками стабильных нитроксильных радикалов in situ, играет первостепенную роль в синтезе узкодисперсного ПММА. Так, в случаи наиболее пространственного фенильного заместителя значение M_w/M_n не ниже 2.0. При наличии метильного и трет-бутильного фрагментов в структуре динитронов синтезированы образцы с полидисперсностью 1.48.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 20-03-00150).

Полный синтез энантиомерных 15-дезокси-$\Delta^{12,14}$-простагландинов J_2

Альмухаметов А.З., Гимазетдинов А.М., Мифтахов М.С.
Уфимский институт химии УФИЦ РАН, Уфа, Россия
E-mail: aydar.almuhametov@gmail.com

Работа посвящена полному асимметрическому синтезу энантиомерных 15-дезокси-$\Delta^{12,14}$-простагландинов J_2. В качестве исходного соединения был выбран хиральный бициклический лактон **2**, полученный из циклопентадиена **1** по оригинальной методике (схема 1). Первым ключевым моментом является восстановительное расщепление лактонного цикла **2** и последующее моносилилирование, позволяющее дифференцировать гидроксиметильные группы в **4** и **5**.

Схема 1. Получение ключевого монозащищенного диола **3.**

Следующим ключевым моментом является спонтанная миграция TBS-группы с первичной гидроксильной группы на аллильную в ходе реакции Виттига альдегида **6** с фосфониевой солью бромпентановой кислоты (схема 2).

Схема 2. Миграция силильной защитной группы в реакции Виттига альдегида **6.**

Завершение синтеза заключалось в подготовке и введении нижней цепи, мезилировании, десилилировании и итоговом окислении с образованием метилового эфира 15-дезокси-$\Delta^{12,14}$-простагландина J_2 **9** (схема 3). Аналогичные результаты были получены и в энантиомерном варианте.

Схема 3. Построение ω- цепи и завершение полного синтеза.

Влияние цистеина и его производных на восстановительную активность диоксида тиомочевины в водных растворах

Аманова А.В., Покровская Е.А.
Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия
E-mail: anastasiya-amanova@mail.ru

Диоксид тиомочевины (ДОТМ) $(NH_2)_2CSO_2$ находит широкое применение в различных областях химии и химической технологии в качестве восстановителя. В щелочных водных растворах он обладает сильными восстановительными свойствами благодаря образованию сульфоксилат-иона SO_2H^- (SO_2^{2-}). Восстановительная активность ДОТМ в кислых и нейтральных средах существенно ниже, чем в щелочных. В последние годы использование ДОТМ значительно расширилось. Он применяется при получении сульфидов металлов, в синтезе гуанидинов, фторорганических соединений, серо-, селен-, теллур- и азотсодержащих веществ; для металлизации волокон; в органокатализе [1].

Ранее было исследовано взаимодействие ДОТМ с глицином [2]. Однако взаимодействие ДОТМ с серосодержащими аминокислотами не изучалось. В настоящей работе рассмотрено взаимодействие ДОТМ с L-цистеином и N-ацетилцистеином в водных растворах.

Влияние цистеина и его производных на восстановительную активность ДОТМ исследовалось спектрофотометрическим методом на примере реакции с красителем Orange II. Проанализировано влияние концентрации реагентов, pH, температуры. Определено, что введение добавок серосодержащих аминокислот в водный раствор ДОТМ существенно увеличивает его восстановительную активность в слабокислой среде, но не оказывает влияния в щелочных средах. Установлено, что в слабокислой среде цистеин оказывает большее влияние на восстановительную активность ДОТМ, чем N-ацетилцистеин. Данные сопоставлены с результатами, полученными ранее для реакции ДОТМ и его глицинового производного с красителем Orange II. Показано, что эффект добавок цистеина и его производных значительно превосходит таковые в случае аминокислот, не содержащих тиольный фрагмент.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 19-33-90019).

Список литературы

[1] Makarov S. V., Horvath A. K., Silaghi-Dumitrescu R., Gao Q. / World Scientific. London-Singapore. 2016.
[2] Макаров С.В., Кузнецова А.А., Сальников Д.С., Киселева А.Г. // Журнал общей химии. 2018. Т. 88. С. 561-565.

Влияние строения алкоксиолиго(этиленгликоль)метакрилатов на их радикальную сополимеризацию

Ананьина О.С., Сидоркин С.А., Орехов Д.В.
Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева, Нижний Новгород, Россия
E-mail: mitriy07@mail.ru

Классическими характеристиками сополимеризационных систем являются константы сополимеризации (коэффициенты относительных активностей) сомономеров. Были проведены серии экспериментов по сополимеризации метокси- (МОЭГМ) и высших алкоксиолиго(этиленгликоль)метакрилатов (АОЭГМА) в толуоле.

Рис. 1. Структурная формула алкоксиолиго(этиленгликоль)метакрилатов.

В ходе исследований использовались АОЭГМ с различными концевыми алкильными группами R (C_{12}-C_{14} или C_{16}-C_{18}), варьировалась степень оксиэтилирования n МОЭГМ и АОЭГМ. На основе данных по составу сополимеров, образующихся при невысоких (до 10 %) суммарных конверсиях мономеров, были определены константы сополимеризации с использованием метода Файнмена-Росса.

Таблица 1. Значения констант сополимеризации.

МОЭГМ	АОЭГМ	r_1	r_2	r_1/r_2	$r_1 \cdot r_2$
C_1E_7M	$C_{12\text{-}14}E_7M$	1,193±0,140	0,763±0,052	1,56	0,9103
C_1E_7M	$C_{12\text{-}14}E_9M$	1,269±0,113	0,782±0,059	1,62	0,9924
C_1E_7M	$C_{16\text{-}18}E_{12}M$	1,200±0,007	0,762±0,006	1,57	0,9144
$C_1E_{12}M$	$C_{16\text{-}18}E_{12}M$	1,216±0,149	0,813±0,081	1,50	0,9886

Во всех случаях МОЭГМ активнее АОЭГМ, для всех пар сомономеров разница в константах сомономеров находится в интервале 1,50-1,62. Произведение $r_1 \cdot r_2$ имеет значение менее 1, однако весьма близко к этому значению. Следовательно, в ходе сополимеризации высших и низших АОЭГМ идет преимущественное образование сополимеров, которые можно отнести к статистическим, но характер распределения звеньев в которых достаточно близок и к случайному.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект №18-73-00297).

Синтез 5’-[2-адамантил]-2,2’,5,2”-тертиофена

Андреева А.В., Юдашкин А.В.
Самарский государственный технический университет, Самара, Россия
E-mail: ayudashkin@mail.ru

Известно, введение 1-адамантильного радикала в оптически активное поглощение биарильной системы приводит к тушению люминесценции [1].

Антивирусные и противораковые свойства проявляют некоторые производные адамантан, имеющего арильный заместитель в метиленовом мостике.

Одним из известных методов построения 2-адамантилтиофена является литий или магнийорганический синтез, в котором в качестве исходных реагентов используется галоидоароматика и 2-адамантанон:

Существующие методы восстановления третичных спиртов на основе адамантана водородом на палладии или никелем Ренея приводит к раскрытию тиофенового фрагмента [3].

Восстановление 5’-[2-гидрокси-2-адамантил]-2,2’,5,2”-тертиофена боргидридом натрия с использованием трифторуксусной кислоты в среде эфира проходит с выходом до 60%.

Адамантилтертиофены 3 и 4 высвечиваются в зеленой области видимого спектра.

Список литературы

[1] Болотникова Т.Н., Тенлицкая Т.А., Романов А.В., Схиртладзе Н.Н. // Изв. АН Груз. ССР. Серия химическая. 1980. Т. 6. № 3. С. 25-256.
[2] Власова З.В., Беленькая Р.С., Липкин А.Е. и др. // ХФЖ. 1982. № 8. Р. 1128-1130.
[3] Литвинов В.П., Шведов В.И., Дермугин В.С. // ХГС. 1982. № 9. С. 1228-1232.

Исследование взаимодействия эпоксидированных производных подсолнечного масла с некоторыми аминами

Арников М.Ю., Столповская Н.В.
Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия
E-mail: mihaarnikov@rambler.ru

В настоящее время растительные масла и их производные используют в различных отраслях промышленности. Их используют в качестве лубрикантов, пластификаторов, биодизелей. Главным достоинством таких соединений является биоразлагаемость. Гидрогенизация, трансэтерификация, эпоксидирование, алкилирование и другие комбинированные методы могут быть использованы для улучшения свойств продуктов [1-2].

Цель данного исследования заключается в изучении процессов модификации эпоксидированных метиловых эфиров жирных кислот (МЭЖК) подсолнечного масла под действием алкиламинов для получения новых функциональных материалов.

Рис. 1. Схема модификации эпоксидированных МЭЖК подсолнечного масла.

На основании данных ГХМС-анализа, ИК- и ЯМР ^{1}H-спектроскопии установлено, что в реализуется два процесса: раскрытие эпоксидного цикла с образованием α-гидроксиаминов и реакция амидирования. В результате получены вязкие светло желтые вещества, которые могут найти применение в качестве эмульгаторов, загустителей, пеностабилизаторов и т.д.

Список литературы

[1] Randles S. J., Wright M. // J. Synth. Lubr. 1992. V. 9. P.145-161.
[2] Smith P.C., Ngothai Y., Nguyen Q.D., O'Neill B.K. // Fuel. 2009. V. 88. Iss. 4. P. 605-612.

Исследование влияния сополимера этилена с винилацетатом на адгезионные и прочностные свойства герметизирующих композиций на основе бутадиен-нитрильного каучука

Ахмедгораева А.Р., Сергеева Д.Р., Музафаров А.Р.,
Закирова Л.Ю., Хакимуллин Ю.Н.
Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия
E-mail: a_akhmedgoraeva@mail.ru

Для герметиков, которые наносятся на субстрат при повышенных температурах (Hot-melt герметики) в состав должны быть включены регуляторы вязкости. Такие свойства могут придавать вещества термопластичного характера, в том числе полиолефины. Кроме улучшения вязкостных свойств при переработке, они способны улучшить физико-механические и адгезионные свойства, теплостойкость, химическую стойкость [1-2].

В качестве объектов исследования были выбраны бутадиен-нитрильный каучук (БНК) марки БНКС-18 АМН и сополимер этилена с винилацетатом (СЭВА) отечественных производителей. Характеристики исследованных марок СЭВА приведены в табл. 1.

В качестве термопласта был выбран сополимер этилена и винилацетата, т.к. он широко используется как клеи-расплавы или в качестве основы липкого слоя.

Таблица 1. Характеристика использованных СЭВА.

Марка СЭВА	11104-030	12306-020	11607-040	11808-340
Содержание ВА*, %	5-7	15-20	17-21	26-30
* ВА – винилацетат				

Было оценено влияние различных дозировок СЭВА и содержание винилацетата в самом сополимере на прочностные и адгезионные свойства герметизирующих композиций на основе БНК.

Установлено, что когезионная и адгезионная прочности композиций повышаются при увеличении содержания сополимера. Адгезия к дюралюминию увеличивается с увеличением ВА в сополимере.

Определены оптимальные содержание и марка сополимера этилена с винилацетатом (Сэвилен 11607-040, 11808-340) для герметизирующих композиций на основе бутадиен-нитрильного каучука.

Список литературы

[1] Термоплавкие герметики [Электронный доступ] // URL: https://www.newchemistry.ru.
[2] Строилов С.В., Люсова Л.Р. // Вестник МИТХТ. 2009. Т. 4. № 2. С.24-27.

Влияние природы противоиона на антимикробную активность гуанидин целлюлозы

Ахмедов О.Р.
Институт Биоорганической химии АН Республики Узбекистан, Ташкент, Узбекистан
E-mail: ibchem@uzsci.net

Катионные полиэлектролиты являются довольно широко изученным и распространенным классом антимикробных полимеров. Считается, что эффективность антимикробного действия поликатионов прежде всего зависит от плотности и распределения положительных зарядов в макромолекулярной цепи, гидрофильно-липофильного баланса и молекулярных характеристик. В дополнение к этим факторам, в [1] было обосновано, что антимикробное действие и токсичность синтезированных поликатионов может изменяться в зависимости от природы противоиона, которая оказывает непосредственное влияние на степень делокализации положительного заряда в макромолекулярной цепочке.

В наших исследованиях было также обнаружено, что природа противоиона существенно влияет на уровень антимикробного действия гуанидин целлюлозы, который по свойствам относится к полимерным катионам. Так, соли гуанидин целлюлозы, полученные путем нейтрализации основной группы сильными неорганическими кислотами (HCl, HNO_3, HF и HI) обладали практически одинаковым антимикробным действием в отношении патогенных бактерий. Однако, замена ионов Cl^-, NO_3^-, F^-, I^- на анионы органических кислот (CH_3COO^- и $HOCH_2$-$CH(OH)_4COO^-$) приводила к уменьшению эффективности антимикробного действия гуанидин целлюлозы.

Вероятно, при нейтрализации молекул гуанидина неорганическими кислотами образуется катион, в котором положительный заряд равномерно распределен между тремя атомами азота аминогрупп гуанидина, расположенных в цепи природного полимера. В этом случае перераспределение электронной плотности в гуанидиновой группировке создает напряжение по всей макромолекуле полисахарида. Благодаря резонансной делокализации заряда, образующейся при протонировании гуанидина минеральными кислотами, весь полимер заряжается положительным зарядом и проявляет наиболее высокий уровень антимикробного действия. Анионы органических кислот, напротив, предоставляют электронную плотность молекулам гуанидина, уменьшая их положительный заряд. Инициированное анионами органических кислот перераспределение электронной плотности в молекуле гуанидина распространяется вдоль полимерной цепи и понижает уровень активности гуанидин целлюлозы.

Список литературы

[1] Sharma S. K., Chauhan G. S., Gupta R., Ahn H. // Journal of Materials Science: Materials in Medicine. 2009. V.21(2). P. 717-724.

Синтез и биологическая активность фосфорилированных тиазоло[3,2-*a*]пиримидинов

Бабушкина А.А., Егоров Д.М., Питерская Ю.Л.
Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Санкт-Петербург, Россия
E-mail: babushkina.nastya@yandex.ru

Тиазоло[3,2-*a*]пиримидины известны в фармакологии как соединения, обладающие широким спектром биологической активности.

Ранее была установлена высокая эффективность использования хлорэтинфосфоната для синтеза конденсированных структур в реакциях с гетероциклическими N,S-бинуклеофилами. Нами было показано, что реакция диэтилхлорэтинфосфоната с 5-циано-6-арил-2-тиоурацилами протекает с высокой хемо- и региоселективностью:

R = Ph, 2-Cl, 3-Cl, 4-Cl, 2,4-diCl, 3,4-diCl, 2-F, 3-F, 2-Br, 4-Br, 3-NO_2, 4-NO_2, 2-CH_3, 4-CH_3, 4-iPr

Рис.1. Молекула диэтил (5-оксо-7-(4-изопропилфенил)- 5H- тиазоло[3,2-*a*]пиримидин-3-ил)фосфоната

Структура полученных соединений установлена по данным спектроскопии ЯМР на ядрах ^{1}H, ^{13}C, ^{15}N, ^{19}F, ^{31}P гетероядерной корреляционной спектроскопии HMBC ^{1}H-^{15}N, а также однозначно подтверждена результатами рентгеноструктурного анализа (рис.1).

Таблица 1. Молекулярный докинг полученных соединений в отношении фермента ацетилхолинэстеразы (АХЭ)

АХЭ	Ph	2-Cl	3- Cl	4- Cl	3,4-Cl	2-Br	2-F	2-CH_3	4-CH_3	4-*i*Pr	4-NO_2
2xud*	-8,0	-7,4	-7,6	-8,2	-7,7	-7,6	-7,2	-8,4	-8,2	**-9,1**	-8,0
2w6c*	-8,7	-9,0	-8,4	-9,1	**-9,6**	-8,5	-9,3	-9,3	-9,4	-8,9	-9,4
1qon*	-9,2	-7,9	-9,4	-8,3	-8,5	-7,3	-8,9	-8,0	-9,5	**-9,6**	-8,9

2xud*, 2w6c*, 1qon* – код АХЭ, полученной из мышц мыши, гнюса и дрозофилы соответственно.

Работа выполнена в рамках базовой части государственного задания Министерства образования (№4.554.2017/8.9) с использованием оборудования ИЦ СПбГТИ (ТУ) при финансовой поддержке РФФИ (грант № 18-33-00430).

Влияние степени наполнения природными компонентами и условий совмещения на теплофизические свойства полимерных композитов на основе вторичного полипропиленового сырья

Базунова А.А., Смирнов А.В.
Башкирский государственный университет, Уфа, Россия
E-mail: annushka030898@gmail.com

В настоящее время формируется новый подход к разработке полимерных материалов, состоящий в получении полимеров, которые сохраняют эксплуатационные характеристики только в течение периода потребления, а затем претерпевают физико-химические и биологические превращения под действием факторов окружающей среды и легко включаются в процессы метаболизма природных биосистем. Проблема разлагаемости синтетических полимерных материалов может быть решена введением в материал природных наполнителей (древесная мука (ДМ), лузга гречихи, рисовая солома и др.). Однако, большинство синтетических полимеров, в том числе и полиолефины, гидрофобны, а природные наполнители растительного происхождения имеют гидрофильную поверхность, что может вызвать затруднения при получении композитов на их основе. Следовательно, к условиям совмещения компонентов при создании полимерных композитов на основе полиолефинов и растительных наполнителей предъявляются особые требования. К тому же, условия совмещения влияют на некоторые структурные характеристики композитов, в том числе степень кристалличности, что должно отразиться на теплофизических свойствах материалов.

В данной работе для совмещения компонентов композитов на основе вторичного полипропилена (ПП) «ПП 350 белый Мастербач 22» и наполнителей ДМ и рисовой шелухи (РШ) выбраны 2 способа: использование реометра крутящего момента или пластографов Брабендера с последующим прессованием и экструзия с последующим литьём под давлением. Установлено, что независимо от способа переработки полимерные образцы без растительного наполнителя имеют близкие значения температуры плавления $T_{пл}$ (166,0-170,2°С) и кристаллизации $T_{кр}$ (116,0-116,8). Указанные значения температур близки к соответствующим значениям для исходного вторичного ПП ($T_{пл}$ =168,8°С; $T_{кр}$=116,7°С). Более низкую температуру плавления (166,0°С), по сравнению с другими, имеют образцы, полученный после переработки в смесительной камере пластографа. Введение природного наполнителя растительного происхождения в состав композиции на основе вторичного ПП не приводит к заметному изменению температур плавления и кристаллизации полимерной фазы в композите вплоть до содержания наполнителя 10 массовых частей. Большее изменение параметров $\Delta H_{пл}$ и $\Delta H_{кр}$ (в 1,48 раза) наблюдается для композитов, содержащих РШ, переработанных смешением в камере пластографа.

Условия формирования и свойства полиэлектролитных комплексов на основе карбоксиметилцеллюлозы и полидиаллилдиметиламмоний хлорида

Бакирова Э.Р.
Башкирский государственный университет, Уфа, Россия
E-mail: elina_bakirova@mail.ru

Исследования полиэлектролитных комплексов (ПЭК) на фундаментальном и прикладном уровне не утратили своей актуальности. Прежде всего, это связано с тем, что на основе ПЭК водорастворимых полимеров можно создавать различные материалы биомедицинского назначения[1-2].

Целью работы является исследование условий получения ПЭК на основе поликатиона полидиаллилдиметиламмоний хлорида (ПДАДМАХ) и и полианиона натрий карбоксиметилцеллюлозы (КМЦ) и изучение их свойств. Для получения ПЭК образцы полиэлектролитов КМЦ и ПДАДМАХ растворяли в дистиллированной воде при различных концентрациях (0.02 – 0.2%) и смешивали в различных соотношениях. Процесс формирования ПЭК изучали методом турбидиметрии. Размеры частиц определяли методом спектра мутности.

Установлено, что с повышением концентраций исходных растворов КМЦ и ПДАДМАХ сужается область существования водорастворимых комплексов. Размеры частиц с увеличением концентрации от 0,02% до 0,1% возрастают от 80 до 160 нм. На рисунке 1 представлены результаты определения размера частиц ПЭК при значении мольного соотношения компонентов входящего в интервал устойчивых комплексов и различном времени выдержки. В течение 4 суток с момента получения средние размеры частиц для обеих систем изменились на ~10%.

Рис. 1. Зависимость размеров частиц ПЭК ПДАДМАХ-КМЦ от времени при различных мольных соотношениях z. Концентрации исходных растворов ПДАДМАХ и КМЦ равны 0,1 % мас.

Таким образом, определены условия существования ПЭК для системы ПДАДМАХ-КМЦ, что позволит определить область их применения и разработать способы получения различных материалов на их основе.

Список литературы

[1] Паламарчук И.А., Бровко О.С., Боголицын К.Г., и др. // Журнал прикладной химии. 2015. Т. 88. С. 109-115.

[2] Волкова И.Ф., Горшкова М.Ю., Изумрудов В.А. // Высокомолекулярные соединения. 2008. Т. 50А. С.1648-1655.

Исследование реакции Принса между формальдегидом и изобутиленом на отечественных цеолитах структуры MFI и BEA

Беденко С.П., Третьяков В.Ф.
Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва, Россия
E-mail: bedenko@ips.ac.ru

Реакция Принса – один из наиболее эффективных методов получения диеновых углеводородов и их прекурсоров. Традиционными катализаторами данной реакции являются неорганические кислоты (H_2SO_4, H_3PO_4) и кислоты Льюиса ($ZnCl_2$, $SnCl_4$), применение которых связано как с технологическими недостатками, так и с негативным воздействием на окружающую среду [1]. Цеолиты являются перспективной заменой традиционных катализаторов в данной реакции [2, 3].

Данная работа была посвящена изучению каталитической активности протонных форм отечественных цеолитов ИК-17-1 (H-MFI) и Цеолита бета (H-BEA) в реакции Принса между изобутиленом и формальдегидом. Испытания проводились в реакторе-автоклаве в среде 1,4-диоксана, при мольном соотношении изобутилен:формальдегид 5:1 и температуре 150°C.

Таблица 1. Результаты испытания активности.

Катализатор	Время реакции, ч	Конверсия формальдегида, %	Селективность образования изопренола, %	Селективность образования изопрена, %
H-MFI	0.5	23.3	96.9	0.5
	1	32.1	95.8	0.7
	2	45.1	94.6	0.9
H-BEA	0.5	56.3	17.4	54.8
	1	64.6	15.3	47.7
	2	80.5	9.7	36.9

Было установлено, что оба образца обладают высокой каталитической активностью в реакции Принса (таблица 1). Основным продуктом реакции на H-MFI является изопренол (3-метилбут-3-енол-1), который может быть использован в качестве прекурсора изопрена. В тех же условиях, использование цеолита H-BEA позволяет получать изопрен в одну стадию с выходом до 30%. Данный цеолит может быть рассмотрен в качестве основы для создания эффективного катализатора одностадийного синтеза изопрена по реакции Принса.

Список литературы

[1] Платэ Н.А., Сливинский Е.В. Основы химии и технологии мономеров. М.: Наука, 2002. 696 с.
[2] Vasiliadou E.S., et al. // Chemcatchem. 2017. V. 9. P. 4417-4425.
[3] Vasiliadou E.S., et al. // Catal. Sci. Technol. 2018. V. 8. P. 5794-5806.

Молекулярно-массовые и комплексообразующие характеристики пектина, выделенного из разных субстратов

Белая Т.А., Митин А.В., Кулешова Н.В., Семенычева Л.Л.
Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия
E-mail: llsem@yandex.ru

Пектины являются биологически активными полисахаридами растительного происхождения, которые широко используются в медицине, пищевой промышленности и сельском хозяйстве. Наряду с известными желирующими свойствами они являются универсальными, эффективными и, при этом, безопасными сорбентами [1-3]. Способность пектинов к адсорбции и выведению токсичных веществ, радионуклидов, тяжелых металлов и.т.п. стала объектом пристального внимания ученых.

Целью работы стала разработка удобных методов выделения пектина из растений разной природы (яблок, сахарной свеклы, хвои, лимона), получить сравнительные данные о молекулярно-массовых характеристиках (ММХ) и сорбционной способности пектина из разных субстратов.

Выделение пектина проводили методом кислотного гидролиза, оценку ММХ – методом ГПХ в слабо-кислых водных растворах, комплексообразующую способность рассчитывали по связыванию ионов меди пектином в водном растворе.

Проведенные исследования показали, что выход конечного продукта зависит от природы кислоты, продолжительности процесса и его температуры. Подобраны оптимальные параметры для субстратов разной природы.

Основная масса пектина (более 90%) имеет невысокие значения молекулярной массы и коэффициент полидисперсности близкий к единице.

Сорбционная способность по отношению к ионам меди зависит от природы субстрата, из которого выделен пектин, и имеет значения в области 40-70 % от исходной концентрации металла. Выявлено, что сорбционная способность зависит не только от вида растения, но и его части. Например, пектин из ядрышек яблок сорбирует 15% ионов меди больше, чем таковой из кожуры.

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП «Новые материалы и ресурсосберегающие технологии» НИИХ ННГУ.

Список литературы

[1] Оводова Р.Г., Головченко В.В., Попов С.В., Оводов Ю.С. // Коми НЦ УрО РАН. 2010. № 3. С. 25-30.
[2] Harholt J., Suttangkakul A., Scheller H.V. Biosynthesis of pectin // Plant Physiol. 2010. V. 153. P. 384-395.
[3] Михеева Л.А., Февралева М.А., Брынских Г.Т., Тры А.В. // Ульяновский медико-биологический журнал. 2017. Т. 2. С. 111-116.

Трёхкомпонентная конденсация амидинотиомочевины, бензальдегида и ацетоуксусного эфира

Беспятов В.Э., Кружилин А.А., Столповская Н.В., Асеева Ю.В.
Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия
E-mail: bespiatov.vladislav@yandex.ru

На сегодняшний день одним из основных способов получения тетрагидропиримидин-2-тионов является трёхкомпонентная конденсация Биджинелли. В качестве исходных реагентов используют β-дикарбонильное соединение, альдегид и мочевину (или тиомочевину). Подобное превращение с участием амидинотиомочевины по-прежнему не было изучено, в связи с чем наш интерес привлекло данное взаимодействие [1-2].

Наиболее вероятным механизмом протекания реакции представляется вариант, заключающийся в нуклеофильном присоединении аминогруппы амидинотиомочевины к альдегиду с образованием N1-бензилиденамидинотиомочевины. В дальнейшем происходит реакция с ацетоуксусным эфиром с образованием конечного продукта реакции. Молекулярный йод, по-видимому, катализирует дегидратацию после замыкания гексагидропиримидинового цикла, а также йодирует небольшую часть ацетоуксусного эфира с выделением йодистого водорода, который дополнительно катализирует реакцию.

РиРис. 1. Конденсация амидинотиомочевины с бензальдегидом и ацетоуксусным эфиром.

Мониторинг ВЭЖХ/МС показал, что спустя 6-7 часов реакции большая часть интермедиатов в системе расходуется с образованием в качестве мажорного продукта реакции веществ **2a-d**.

Список литературы

[1] Cochran J.C., et al. // Journal of Biological Chemistry. 2005. V. 280. № 13. P. 12658-12667.
[2] Alvim H.G.O., et al. // The Journal of organic chemistry. 2014. V. 79. № 8. P. 3383-3397.

Влияние экзометаболитов цианобактерии *Fisherella muscicola* на развитие патогенных микромицетов

Благодатских Я.Ю.
Вятский государственный университет, Киров, Россия
E-mail: blagodatskih.yana@gmail.com

Цианобактерии (ЦБ) вырабатывают смесь веществ широко спектра биологической активности. Спектр веществ широк и интересен, как с точки зрения фармации, так и экологии и сельского хозяйства. В том числе в ситуациях, когда выращивание сельскохозяйственных культур сопровождается их заражением почвенными микромицетами рода *Fusarium* и, как следствие, проникновением высокоопасных токсинов, например: цианотоксины, боротоксины, микотоксины, продуцируемых этими фитопатогенами, в продукты питания. Для почвенных ЦБ рода *Fisherella* установлено, что они способствуют подавлению развития фитопатогенов и т. д. Поэтому целью работы было исследовать возможность использования культуры цианобактерии *Fisherella muscicola* и ее культуральной жидкости для подавления действия грибных инфекций.

Использовали культуральную жидкость (КЖ) ЦБ *Fisherella muscicola* и смыв стерильной дистиллированной водой с газона *Fusarium culmorum*. Опыт проводили рулонным методом в четырех повторностях. Через шесть суток отмечали всхожесть ячменя (%) и вычисляли индекс роста. Органические вещества, входящие в состав культуральной жидкости *Fisherella muscicola* и смыве с газона *Fusarium culmorum,* определяли с помощью высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ). В корнях и листьях определяли содержание малонового диальдегида (МДА).

В смыве *Fusarium culmorum* обнаружен Т-2 токсин, вомитоксин, зеараленон. В культуральной жидкости ЦБ были найдены: лютеин, ликопин, фитоин. В ходе определения МДА получается так, что вариант, где растения выращивали в рулонах на смыве с газона микромицетов и добавлением культуральной жидкости ЦБ, самый благоприятный из всех для роста и развития ячменя. Не следует забывать, что микромицеты рода *Fusarium* вырабатывают не только токсины, но и вещества – стимуляторы роста, вызывающие вытягивание проростков и корней в длину. Установлено, что добавление к среде, содержащей *F. culmorum* культуральной жидкости цианобактерии *F. muscicola* приводит к оптимизации условий для роста и развития ячменя сорта «Изумруд» на начальных этапах онтогенеза и снижению содержания МДА как в листьях, так и в корнях.

Синтез звездообразных термочувствительных поли(2-алкил-2-оксазолин)ов на основе триангламина

Блохин А.Н., Разина А.Б., Кирилэ Т.Ю., Смирнова А.С., Теньковцев А.В.
Институт высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург, Россия
E-mail: 44stuff44@gmail.com

Поли(2-алкил-2-оксазолин)ы – амфифильные биосовместимые полимеры, которые могут быть получены катионной полимеризацией 2-оксазолинов с раскрытием цикла. Живой характер полимеризации 2-оксазолинов позволяет легко синтезировать блок-сополимеры, а также полимеры сложной архитектуры. В частности, большой интерес представляют звездообразные поли(2-оксазолин)ы с макроциклическим центром ветвления, которые могут найти применение в системах контролируемой доставки лекарственных препаратов.

В настоящей работе выполнен синтез звездообразных шестилучевых поли(2-алкил-2-оксазолин)ов нового типа с использованием в качестве инициатора N-алкилгалогенидного производного макроциклического гексаамина, известного в иностранной литературе, как “trianglamine”. Макроциклический инициатор алкилбромидного типа синтезирован на основе опубликованной ранее методики [1]. Исследована кинетика полимеризации 2-этил-2-оксазолина с использованием полученного инициатора. Синтезированы образцы звездообразных поли(2-алкил-2-оксазолин)ов на основе 2-этил- и 2-изопропил-2-оксазолинов и полученного инициатора. Структура макроинициатора и полимеров установлена методом ^{1}H ЯМР спектроскопии. Показано, что синтезированные полимеры проявляют термочувствительные свойства в водных растворах. Молекулярно-массовые характеристики полимеров определены методом седиментационно-диффузионного анализа.

Рис. 1. Схема синтеза звездообразных поли(2-алкил-2-оксазолин)ов.

Работа выполнена при финансовой поддержке фонда РНФ (проект № 19-73-00175).

Список литературы

[1] Gawronski J. et. al. // Chem. Eur. J. 2006. V. 12. P. 1807-1817.

Получение и реакции 1,1-дихлоро-2-метил-2-винилциклопропана

Мусин А.И., Борисова Ю.Г., Мухьярова Г.Ф., Раскильдина Г.З.
Уфимский государственный нефтяной технический университет, Уфа, Россия
E-mail: yuilanna_borisova@mail.ru

Одной из актуальных проблем современной нефтехимической промышленности является рациональное использование сырьевых ресурсов и переработка продуктов нефтехимического и органического синтеза [1].

Нами предложена схема использования доступного крупнотоннажного продукта нефтехимии - 2-метил-1,3-бутадиена (изопрена).

На основе изопрена **1** с количественным выходом образуется 1,1-дихлоро-2-метил-2-винилциклопропан **2**, который является ценным реагентом для многих синтезов [2].

Наличие двойной связи в молекуле олефина **2** способствует окислению с образованием дихлорциклопропанкарбоновой кислоты **3**. Образование кислоты протекает с количественным выходом.

Цеолиты SAPO-34, HY и Цеокар – 600 катализируют изомеризацию олефина **2** при 280°С, при этом наибольший выход наблюдается в присутствии SAPO-34 (≥ 90 %). При этом продуктах реакции не обнаружены изомерные циклопентену **4** 5,5-дихлорпроизводные [3].

Таким образом, используя доступное нефтехимическое сырье, возможен синтез разнообразных продуктов, которые представляют интерес в плане получения биологически активных соединений [4].

Список литературы

[1] Rees M, Howkins C., Davies M. // J. Amer. Chem. Soc. 2003. V. 125. № 4. P. 13719.

[2] Раскильдина Г.З, Борисова Ю.Г., Яныбин В.М., Злотский С.С. // Нефтехимия. 2017. Т. 57. № 2. С. 220-225.

[3] Раскильдина Г.З, Борисова Ю.Г., Злотский С.С. // Доклады академии наук. 2019 Т. 487. № 3. С. 266-269.

[4] Злотский С.С., Богомазова А.А., Михайлова Н.Н.,, Казакова А.Н. // Вестник академии наук РБ. Т. 17. № 4. 2012. С.30-34.

Синтез и спектрально-люминесцентные свойства комплексов *f*-металлов с фталоцианиновыми лигандами

Ботнарь А.А., Тихомирова Т.В., Вашурин А.С.
Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия
E-mail: anna.filippova96@gmail.com

Синтез молекул, обладающих заданными, практически полезными свойствами, является одним из перспективных направлений в современной химии. Наибольший интерес вызывают комплексы, сочетающие в себе тетрапиррольный макроцикл и ион редкоземельного металла, которые могут найти применение, например, в молекулярной фотонике. Так, высшие гетероцилические соединения – фталоцианины – обладают значительной термической и фото-стабильностью, высокими значениями коэффициентов экстинкции. Выбор редкоземельного иона не случаен: они характеризуются высокими координационными числами, а также способностью к люминесценции в ближней ИК-области. На сегодняшний момент количество имеющихся экспериментальных данных по подобным комплексам не позволяет точно спрогнозировать их физико-химические свойства, хотя имеет в себе значительный потенциал для этого. В связи с этим, установлении основных закономерностей изменения свойств таких структур в зависимости от природы заместителей, входящих в молекулы, а также разработка методов структурного регулирования их физико-химических свойств представляется весьма необходимым.

Рис. 1. Схема объектов исследования.

В этой целью работе получен ряд бифенилокси-производных фталоцианинатов с редкоземельными ионами как планарного, так и сэндвичевого строения (рис. 1). Для полученных макромолекул выявлена зависимость структура-свойство на процесс поглощения и испускания квантов света в различных по природе растворителях. Установлено влияние природы лантанида на процесс восстановления нейтрально-радикальных форм до анионных, заключающееся в упрощении реакции при переходе от Lu^{III} к Gd^{III}, т.е. при увеличении ионного радиуса.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, проект 17-73-20017.

Синтез новых функциональных производных 2-аминотриазина с гидрофобными алкильными группами

Брылева Ю.С., Столповская Н.В., Потапов А.Ю.
Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия
E-mail: julia_ly333@icloud.com

1,3,5-Триазины имеют широкий спектр практически полезных свойств, а также обладают различными видами биологической активности. Производные 1,3,5-триазинов хорошо известны как гербициды, противотуберкулезные препараты, антиоксиданты, фунгициды, отбеливатели, антипирены и термостабилизаторы. Введение в молекулу сим-триазинов гидрофобных групп приводит к проявлению эмульгирующих свойств. [1,2]

Цель данной работы состояла в разработке и оптимизации методов синтеза триазинов, содержащих в своей структуре длинные алкильные заместители и исследование их эмульгирующих и антикоррозионных свойств.

Синтез исследуемых соединений проводили по следующей схеме:

1 **2**

R = C_7H_{15} (a); C_9H_{19} (b); остатки жирных кислот пальмового масла (c); остатки жирных кислот подсолнечного масла (d); остатки жирных кислот гидрированного подсолнечного масла (e).

В результате выполнения работы, были исследованы реакции гидроксиэтилбигуанида с метиловыми эфирами каприловой, каприновой кислот, а также с метиловыми эфирами полученными на основе жирных кислот растительных масел (пальмового и подсолнечного). Структура полученных соединений подтверждена методами ИК- и ЯМР ^{1}H спектроскопии, также методом ВЭЖХ/МС анализа. Для полученных аминотриазинов было исследовано эмульгирующее и антикоррозионное действие. Выявлено, что полученные соединения обладают хорошей эмульгирующей способностью, которая возрастает с увеличением длины цепи. А также доказана достаточно высокая антикоррозионная активность синтезированных триазинов в отношении коррозии стали в кислых средах.

Список литературы

[1] Solankee A., et al. // Eur. J. Med. Chem. 2010. V. 5. № 2. P. 510-518.
[2] Sączewski F. // European Journal of Medicinal Chemistry. 2015. V. 41. N. 2. P. 97-102.

Функционализация мезоионных 1,3-диалкил-5-иминотетразолов

Будевич В.А.[1], Войтехович С.В.[1], Ивашкевич О.А.[2]
[1]*Учреждение Белорусского государственного университета «Научно-исследовательский институт физико-химических проблем», Минск, Республика Беларусь*
[2]*Белорусский государственный университет, Минск, Республика Беларусь*
E-mail: vl.budevich@gmail.com

Несмотря на перспективность использования производных тетразола в качестве энергоемких материалов, катализаторов и биологически-активных соединений [1, 2], синтезу и исследованию свойств мезоионных 5-иминотетразолов до настоящего времени в литературе должного внимания не уделялось. Настоящая работа посвящена исследованию методов функционализации мезоионных 1,3-диалкил-5-иминотетразолов хлорангидридами некоторых кислот.

5-Иминотетразолы (**1a-c**) получали алкилированием доступных 5-аминотетразолов согласно ранее показанной нами методике [3]. В настоящей работе предложен новый подход, позволивший получить мезоионные 1,3-диалкил-5-иминотетразолы **2a-c**, **3a-c** и **4a-c** в мягких условиях и с относительно высокими препаративными выходами (60–90%) (Рис. 1).

Рис. 1. Схема функционализации мезоионных 1,3-диалкил-5-иминотетразолов хлорангидридами некоторых кислот.

Идентификация полученных соединений проводилась с использованием методов ^{1}H и ^{13}C ЯМР-спектроскопии и рентгеноструктурного анализа.

Список литературы

[1] Ostrovskii V.A., Popova E.A., Trifonov R.E. // Adv. Heterocycl. Chem. 2017. Vol. 123. P. 1–62.
[2] Moderhack D. // Heterocycles. 2016. Vol. 92. P. 185–233.
[3] Voitekhovich S.V., Gaponik P.N., Lyakhov A.S., Ivashkevich O.A. // Tetrahedron. 2008. Vol. 64. P. 8721–8725.

Макроинициаторы на основе полистирола и *п*-хинонов в процессах реинициирования

Бурдюкова Т.О., Вавилова А.С.
Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
Нижний Новгород, Россия
E-mail: tat9na94@mail.ru

Макроинициаторы (МИ) синтезировали полимеризацией стирола при 125°С, в присутствии 0.25 мол.% *п*-хинонов: нафтохинона, бензохинона, дурохинона, 2,5-дитретбутилхинон. Полимеризация протекает по механизму SFRP по данной схеме:

Полученный полистирол с конверсией 18.6 – 37.9%, Mn = 21×10^3 – – 115×10^3 и Mw/Mn = 1.62 – 2.53 использовали в качестве МИ пост-полимеризации и блок-сополимеризации.

Все использованные МИ проявляют способность к реинициированию, о чем свидетельствует увеличение процента конверсии и молекулярной массы в пост-полимеризации и блок-сополимеризации с метилметакрилатом. В случае пост-полимеризации наблюдается сдвиг молекулярно-массового распределения (ММР) в сторону больших молекулярных масс, с ростом глубины превращения полидисперсность уменьшается. В случае блок-сополимеризации с ростом глубины превращения в ММР наблюдается расходование и сдвиг моды МИ, а также накопление моды блок-сополимера. Во всех случаях удается достичь конверсии близкой к 100 %. При концентрации МИ 5 мас. % во всех случаях наблюдается практически полное расходование МИ. При концентрации 20 мас. % МИ расходуется медленнее.

Синтез и свойства двухъядерных диаминов на основе 1,3,4-тиадиазола с различными спейсерами

Бутина Ю.В., Петухова Е.А., Данилова Е.А.
Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия
E-mail: butina@isuct.ru

Двух- и полиядерные диамины представляют интерес в качестве прекурсоров для синтеза макрогетероциклических соединений (Мс) с увеличенной координационной полостью, которые потенциально могут использоваться для лечения и диагностики онкологических заболеваний методом фотодинамической терапии, а также в качестве анионных рецепторов.

Исходные диамины проявляют антибактериальную активность [1], поэтому могут найти применение в медицинской химии и фармакологии для создания новых лекарственных препаратов.

В литературе известно несколько способов синтеза бис(5-амино-1,3,4-тиадиазол-2-ил)алканов [1], однако воспроизвести известные методики нам не удалось. В связи с этим, нами с использованием квантово-химических расчетов на уровне DFT (гибридный функционал B3LYP5, базисный набор 6-31G(d,p)) был предложен механизм образования модельного соединения – 5-амино-2-метил-1,3,4-тиадиазола [2] – и усовершенствован способ синтеза бис(5-амино-1,3,4-тиадиазол-2-ил)алканов [3].

Использование бистиадиазолалканов для синтеза Мс приводит к получению соединений с прерывающейся системой сопряжения, что лишает соединение возможности поглощать свет в длинноволновой области спектра. Для получения Мс с более глубоким цветом и полосой поглощения в области 500-600 нм необходимо использовать двухъядерные диамины со спейсером, содержащим двойную(ые) связь(и). Поэтому нами был синтезирован новый бис(5-амино-1,3,4-тиадиазол-2-ил)этен, строение которого подтверждено данными ИК, электронной, ЯМР спектроскопии и масс-спектрометрии.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ №19-03-00888.

Список литературы

[1] Ashutosh B., Ankur J., Kumar N.R., et al. // International Journal of Pharmaceutical Sciences and Drug Research. 2009. V. 1. N 3. P. 207-210.
[2] Бутина Ю.В., Данилова Е.А., Исляйкин М.К. // Сборник статей VIII Всероссийской молодежной школы-конференции «Квантово-химические расчеты: структура и реакционная способность органических и неорганических молекул». Иваново. 24–26 апреля 2017. С. 96-100.
[3] Butina Yu.V., Danilova E.A., Kudayarova T.V. // Macroheterocycles. 2016. V. 9. Iss. 2. C. 206-210.

Синтез низкосимметричных фталоцианинов цинка, содержащих нитро- и фенилфеноксигруппы

Бычкова А.Н., Федотова А.Е., Тихомирова Т.В., Футерман Н.А., Майзлиш В.Е., Вашурин А.С., Марфин Ю.С.
Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия
E-mail: tararjkina@mail.ru

Реакцией кросс конденсации 4,5-дифенилфеноксифталонитрила (компонент А) (**1**) и 4-нитрофталонитрила (компонент В) (**2**) с безводным ацетатом цинка в кипящем изо-амиловом спирте и присутствии ДБУ получили смесь низкосимметричных фталоцианинов цинка AB_3 (**3**), AABB (**4**) и ABAB (**5**) типа (схема). Разделение полученных продуктов проводили с привлечением колоночной хроматографии.

Схема

Подтверждение состава и структуры синтезированных соединений проводили с привлечением современных физико-химических методов анализа.

Полученные фталоцианины (**3-5**) обладают растворимостью в хлороформе и ДМФА, что позволило изучить их спектральные характеристики в данных растворителях.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, соглашение 19-73-10107 с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ФГБОУ ВО «ИГХТУ».

Радикал Блаттера в полимеризации стирола

Вавилова А.С., Бурдюкова Т.О.
Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия
E-mail: nyutabuzina@yandex.ru

Исследована полимеризация стирола в присутствии 1,3-дифенил-1,4-дигидро-1,2,4-бензотриазинильного радикала – радикала Блаттера (рис. 1, радикал А). При использовании 0.25 и 0.4 мол. % радикала Блаттера процесс полимеризации сопровождается индукционным периодом (около 4 и 2 часов соответственно), далее скорость полимеризации ниже скорости неингибированной полимеризации стирола, что не свойственно традиционным ингибиторам радикальных процессов. Олигомеры, накапливающиеся во время индукционного периода, выступают макроинициаторами контролируемой радикальной полимеризации по механизму обратимого ингибирования или stable free radical polymerization (SFRP) (рис. 1). Скорость полимеризации увеличивается при повышении концентрации радикала Блаттера с 0.25 до 0.4 мол. %, так как образуется большее количество макроинициатора.

Использование 0.1 мол. % радикального инициатора динитрила азоизомасляной кислоты (ДАК) совместно с радикалом Блаттера позволяет проводить полимеризацию стирола без индукционного периода. Эквимольные (0.1 мол. %) количества ДАК и радикала Блаттера позволяют довести процесс полимеризации стирола до высоких конверсий без гель-эффекта. Тенденция к сужению молекулярно-массового распределения наблюдается при уменьшении концентрации радикала Блаттера и усиливается в случае использования радикального инициатора.

Методами УФ-спектроскопии и МАЛДИ масс-спектрометрии показано, что уже к 10 % конверсии мономера весь радикал Блаттера встраивается в полимерную цепь. Основная часть полимеризационных цепей содержит на концах радикал Блаттера, доля «мертвого» полимера незначительна. Образцы полистирола, полученные в присутствии радикала Блаттера, а также в его сочетании с ДАК, инициируют пост-полимеризацию и блок сополимеризацию с метилметакрилатом.

Рис. 1. Контролируемая радикальная полимеризация стирола по механизму SFRP.

Исследование гипохлорит-индуцированной окислительной модификации фибриногена методом масс-спектрометрии высокого разрешения

Васильева А.Д.[1], Юрина Л.В.[1], Азарова Д.Ю.[1], Иванов В.С.[1], Беляева А.А.[1], Бугрова А.Е.[1], Индейкина М.И.[1,2], Кононихин А.С.[2,3], Николаев Е.Н.[4], Розенфельд М.А.[1]

[1] *Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН, Москва, Россия*

[2]*Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н Семенова РАН, Институт энергетических проблем химической физики им. В.Л. Тальрозе РАН, Москва, Россия*

[3]*Московский физико-технический институт (государственный университет), Долгопрудный, Россия*

[4]*Сколковский институт науки и технологий, Сколково, Россия*

E-mail: alexandra.d.vasilyeva@gmail.com

Известно, что фибриноген является в 20 раз более чувствительным к окислительной модификации по сравнению с другими основными белками плазмы крови (альбумины, иммуноглобулины, трансферрин, церулоплазмин и т.д.), а также является белком острой фазы для широкого ряда заболеваний сопровождающихся окислительным стрессом (сердечно-сосудистые заболевания, нарушения тромбообразования, нефрологические и нейродегенеративные заболевания и т.д.). Посттрансляционные окислительные модификации фибриногена вызывают нарушения функциональных свойств белка и, как следствие, приводят к сборке фибрина с аномальной архитектурой, сниженной прочностью и эластичностью.

При изучении окислительной модификации фибриногена с помощью масс-спектрометрии проанализировали контрольные неокисленные образцы фибриногена и окисленные образцы, которые были обработаны гипохлоритом (50 мкмоль/мг белка). Методом масс-спектрометрии было обнаружено, что множество аминокислотных остатков, локализованных во всех трех полипептидных цепях и основных структурных элементах фибриногена, участвуют в окислении. Также обнаружили, что: область E была наименее восприимчивой к окислению по сравнению с другими структурными элементами белка. В то время, как структуры hole «a» и knob «A» остались не окисленными, химическая структура knob «B» была полностью сохранена, а в структуре hole «b» был изменен только Met367. Ни один из тромбинсвязывающих остатков не подвергся химическому изменению, заключающемуся в том, что тромбинсвязывающие свойства фибриногена сохраняются во время окисления, что обеспечивает один из ключевых этапов образования фибрина.

Исследование выполнено при поддержке РФФИ, исследовательский проект № 18-04-01313_а. Данные масс-спектрометрии получены при поддержке Российского научного фонда № 16-14-00181.

Новые варианты *кросс*-рециклизации замещенных 2,6-диаминотио(селено)пиранов

Волынец А.В., Галова С.В., Наливкина О.П., Рыльская Т.А., Дяченко В.Д.
Луганский национальный университет имени Тараса Шевченко, Луганск, Украина
E-mail: dyachvd@mail.ru

Рециклизация и *кросс*-рециклизация замещенных 4-алкил(арил, гетарил)-2,6-диамино)-3,5-дициано-4*H*-тио(селено)пиранов **1** обычно протекает в кипящем этаноле и катализируется алифатическими аминами [1]. Обнаружено, что использование ДМФА в качестве растворителя в этих реакциях позволяет осуществлять рециклизацию и *кросс*-рециклизацию халькогенопиранов **1** при комнатной температуре (рис. 1).

При взаимодействии соединений **1** с алкилгалогенидами **2** получены тио(селено)эфиры **3** как результат рециклизации и последующего алкилирования образующихся в ходе реакции интермедиатов. Дальнейшее алкилирование замещенных пиридинов **3** протекает по аминогруппе образуя вторичные амины **4**. Введение в реакцию с халькогенопиранами **1** α-галогенкарбонильных соединений **5** приводит к замещенным акрилонитрилам **6** в результате реализации *кросс*-рециклизации. Соединения **6** можно рассматривать в качестве активированных алкенов, что подтверждается вступлением их в реакцию Михаэля с 1,3-дикарбонильными соединениями **7** и образованием конденсированных 4*H*-пиранов **8**.

Строение синтезированных гетероциклов **3**, **4**, **6**, **8** находится в соответствии с данными ИК-, масс-, ЯМР^{1}Н- и ^{13}С-спектрометрии.

R, R^2 = H, Alk, Ar, Het. R^1 = Alk, Ar, Het. R^3 = H, Me. Hal = Cl, Br, I. X = S, Se.
Рис. 1. Новые варианты *кросс*-рециклизации 2,6-диаминохалькогенопиранов.

Список литературы

[1] Дяченко В.Д., Дяченко А.Д. // Журнал органической химии. 2008. Т. 44. С. 415-422.

Синтез производных - 8-арилимидазо[2,1-d][1,2,5]оксазина

Воробьева Т.Ю., Данилова Д.В., Мантров С.Н.
Российский химико-технологический университет им. Д.И.Менделеева, Москва, Россия
E-mail: mantrovsn@yandex.ru

1,2-имидазоконденсированные шестичлененые гетероциклы проявляют разнообразную биологическую активность. Среди имидазо[1,2-a]пиридинов обнаружены селективные агонисты дофаминовых рецепторов [1]. Имидазо[1,2-c]пиридины представляют интерес в качестве препаратов, влияющих на сердечно-сосудистую систему [2]. В ряду 5,6,7,8-тетрагидроимидазо[1,2-a]пиразинов найдены ингибиторы дипептидил-пиптедазы, способствующие лечению и профилактике диабета [3]. В настоящей работе представлен синтез производных новой неописанной ранее гетероциклической системы - имидазо[2,1-d][1,2,5]-оксадиазинов **3**:

1: R = H (25.2%), Cl (23.1%), Br (15.1%)
2: R = H (59.2 %), Cl (62.4%), Br (44.3%)
3: R = H (60.9 %), Cl (52.8%), Br (55.6%)

Соединения 2 получаются в виде смеси E/Z изомеров из которых последующую циклизацию претерпевает только Z-изомер.

При взаимодействии бензимидазол-2 илгидроксилокиимино-ацетонитрила [4] с диметиацетилендикарбоксилатом продуктов циклизации не образуется. Из реакционной массы удается выделить лишь продукты присоединения по тройной связи:

Такое различие в реакционной способности обусловлено заниженной нуклеофильностью атома азота в бензимидазоле за счет акцепторных свойств конденсированного бензольного кольца и нитрильной группы. Строение всех соединений подтверждено методами ^{1}H и ^{13}C ЯМР-спектроскопии.

Список литературы

[1] Cecile E-G. et al. // J. Med. Chem. 2006. V. 49. No. 13. P. 3938-3947.
[2] Takahashi Y. et al. US Patent 2004/82781A1. 2004.
[3] Linda L. et al. WO2003082817A2. 2003.
[4] Ilkun O.T. et al. // J. T. R. Society of Chem. 2008. V. 42. P. 5715 – 5729.

Радикально инициируемая сополимеризация метакриловых мономеров в присутствии металлокомплексных соединении железа

Галимуллин Р.Р., Сигаева Н.Н., Колесов С.В.
Уфимский Институт химии УФИЦ РАН, Уфа, Россия
E-mail: galimullin.ruslan2011@yandex.ru, gip@anrb.ru

Было показано, что использование ферроцена (ФЦ) и цирконоцендихлорида в составе радикальной инициирующей системы оказывает влияние на процесс сополимеризации метилметакрилата (ММА) и стирола [1]. В данной работе изучено влияние ФЦ, дикарбонила димера циклопентадиенил железа (ДДЦЖ) и трикарбонила циклооктатетраена железа (ТЦЖ) на процесс сополимеризации ММА и *н*-бутилметакрилата (БМА), инициированноого пероксидом бензоила (ПБ).

Были рассчитаны значения констант сополимеризации ММА и БМА. Активности ММА и БМА высоки, при этом активность БМА незначительно превышает активность ММА. В случае сополимеризации, инициированной только ПБ, значения относительных активностей сомономеров примерно одинаковы [2]. Введение ФЦ, ДДЦЖ и ТЦЖ в состав инициирующей системы оказывает влияние на значения констант относительных активностей мономеров при варьировании температуры сополимеризации, а в классической радикальной сополимеризации они практически не изменяются [2]. Полагаем, что это связано с участием в процессе сополимеризации, кроме радикальных, еще и координационных активных центров, формирующихся в присутствии металлокомплексных соединении железа (МК) [3].

С помощью анализа ЯМР-спектроскопии было определено количество синдио-, изо- и гетеро- структур. Сополимеры, полученные в присутствии ФЦ, ДДЦЖ и ТЦЖ характеризуются повышенным содержанием синдио- структур, по сравнению с сополимерами, полученными только в присутствии ПБ. Это также может свидетельствовать об участии стереоспецифических координационных активных центров в процессе сополимеризации.

Таким образом, в работе показано, что присутствие МК оказывает некоторое влияние на активности ММА и БМА и микроструктуру полученных сополимеров. Это влияние связывается с участием в процессе сополимеризации как радикальных, так и координационных активных центров.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-33-90095.

Список литературы

[1] Yumagulova R.Kh., Kolesov S.V., Monakov Yu.B. // Russian Journal of Applied Chemistry. 2005. V. 78. P. 291–294.
[2] Brar A.S., Kapur G.S. // Polymer Journal. 1988. V. 20. P. 811–817.
[3] Колесов С.В. Сигаева Н.Н., Глухов Е.А. и др. // Успехи современного естествознания. 2016. С. 33–38.

Синтез и применение металлоорганических каркасных соединений на основе октакарбоксифталоцианинатов

Елисеева А.С., Головашова Е.С.
Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия
E-mail: *alen6283@mail.ru*

Металлоорганические каркасные структуры (МОКС) в последнее время вызывают живейший интерес исследователей как перспективные сорбенты и одновременно катализаторы реакций различного типа со множеством применений. Например, в электронной и микроэлектронной промышленности, в очистке воды и воздуха от органических примесей, в создании самоочищающихся стекол и покрытий, создание не запотевающих стекол и зеркал, катализаторы реакций окисления и т.д. [1]

МОКС представляют собой высокопористые материалы, которые состоят из катионов металлов, связанных с помощью органических полидентатных лигандов, например, терефталевой кислоты.

Несмотря на преимущества металлоорганических каркасов, синтез соединений с активными металлическими центрами является серьезной проблемой, поскольку металлические кластеры часто имеют тенденцию к координации с органическими лигандами [2].

В данной работе были получены комплексы на основе октакарбоксифталоцианинатов меди, алюминия, цинка и кобальта с варьированием линкера. В качестве линкеров использовались соли таких металлов как марганец и алюминий, а так же остатки терефталевой кислоты.

МОКС могут быть исключительно хорошими каталитическими материалами благодаря наличию активных металлических центров и пористой структуры. При этом катализаторы демонстрируют высокую стабильность в условиях реакций. Важным преимуществом новых материалов, является тот факт, что они могут быть регененерированы для повторного использования достаточно простыми методами. В данной работе показано, что комплексы на основе октакарбоксифталоцианинатов меди и кобальта могут быть использованы в качестве строительных блоков для получения высокопористых наноматериалов, представляющих интерес в качестве доступных гетерогенных катализаторов реакций окисления органических соединений кислородом воздуха, таких как моносахариды, аскорбиновая кислота и природные красители.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 18-33-00456 мол_а).

Список литературы

[1] Gao W.-Y., Chrzanowski M., Ma S. // Chem. Soc. Rev. 2014. V. 43. P. 5841-5866.
[2] Gascon J. // The Royal society of chem. 2013. P. 237-263.

Многокомпонентный синтез сложных молекул, инициируемый реакцией Кнёвенагеля

Грабович В.Ю., Назарова Е.Г., Буханцова Н.А., Дяченко В.Д.
Луганский национальный университет имени Тараса Шевченко, Луганск, Украина
E-mail: dyachvd@mail.ru

Многокомпонентные конденсации в последнее время становятся всё более популярными и привлекательными для синтеза сложных молекул в мягких условиях, что объясняется доступностью исходных реагентов, количественным выходом конечных продуктов и простотой лабораторного оформления [1, 2].

Конденсация ароматических альдегидов **1** с цианотиоацетамидом **2** реализуется в этаноле при комнатной температуре в присутствии алифатического амина в качестве катализатора. Образовавшиеся алкены Кнёвенагеля **3** вступают далее в реакцию с α-галогенкарбонильными соединениями **4**, что приводит к тиазолам Ганча **5**. Последние легко алкилируются 1,3-дибромпропаном **6** в расворе ДМФА в щелочной среде, давая эфиры Вильямсона 7 (рис. 1). Весь процесс осуществляется в одном реакционном сосуде, что приближает данный синтез к «зеленой химии». Сложные структуры **7** пригодны в качестве акцепторов Михаэля, что позволяет и дальше усложнять синтезированные молекулы и надеяться на открытие их новых полезных свойств. Строение синтезированных соединений **3**, **5**, **7** подтверждено данными ИК-, масс-, ЯМР^{1}H- и ^{13}C-спектрометрии.

R = H, MeO, EtO. R^1 = Alk, Ar, Het.

Рис. 1. Многокомпонентный синтез сложных молекул, инициируемый реакцией Кнёвенагеля.

Список литературы

[1] Дяченко И.В., Дяченко В.Д., Полупаненко Е.Г. и др. // Журнал органической химии. 2018. Т. 54. С. 1263-1273.

[2] Дяченко И.В., Дяченко В.Д., Дороватовский П.В. и др. // Журнал органической химии. 2018. Т. 54. С. 1423-1433.

Синтез и применение олигоэфирдиацильных производных полифункционального назначения

Грачева Ю.Г., Константинова Е.П.
Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия
E-mail: gracheva_julll@mail.ru

В настоящее время известно большое количество поверхностно-активных веществ (ПАВ), однако синтез новых соединений полифункционального назначения, является актуальной задачей. Димерные ПАВ (бис- ПАВ, ПАВ-близнецы, сдвоенные или Gemini-детергенты) синтезируются нами для применения в пигментированных лакокрасочных композитах (ПЛКМ). Модифицированные ортофосфорной кислотой эпоксидные соединения (олигомеры) в нейтральной форме применялись в качестве диспергаторов в различных ПЛКМ. Молекулы таких веществ можно представить, как два амфифильных, подобных мономерному ПАВ, фрагментов, связанных гидрофобным мостиком-спейсером. Для димерных ПАВ критическая концентрация мицеллообразования (ККМ) ниже, чем ККМ традиционных ПАВ, что обуславливает их высокую эффективность в процессах создания организованных микрогетерогенных систем с наноразмерными частицами дисперсной фазы.

В процессе синтеза олигоэфирдиацильных производных (олигоэфифосфатов (ОЭФ)) в среде реакционноспособных растворителей образуются не только фосфатные, но и концевые 1,3- диоксолановые структуры. Наличие этих структур в молекуле обуславливает их термореактивность. ОЭФ получали по реакции фосфатирования в среде органических растворителей, т.к синтез в массе реагентов непригоден ввиду высокой экзотермичности процесса и высокой вязкости продуктов реакции. В качестве растворителя нами был выбран циклогексанон. Методом газожидкостной хроматографии и масс-спектрометрией показано, что кетоны, а в нашем случае циклогексанон в кислой среде подвергается гомопревращениям. В таком случае образуются димеры, обладающие хорошими пленкообразующими веществами.

Схема солевой формы ОЭФ, полученной по реакции нейтрализации представлена ниже:

Показана эффективность применения ОЭФ при диспергировании пигментной водно-дисперсионной пасты и составов органорастворимых красок, а также в качестве антикоррозионной добавки.

Самоорганизация амфифильных блок-сополимеров на основе фтор(мет)акрилатов и акриловой кислоты

Григорьева А.О., Зайцев С.Д.
Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия
E-mail: alexx.grigoreva@gmail.com

Связь науки о полимерах с наукой о материалах требует синтеза различных полимерных структур для получения материалов с новыми свойствами. Эти свойства возникают из-за способности сложных архитектур демонстрировать существенно отличающееся поведение, а также способность к самоорганизации в структуры более высокого порядка. В основе самоорганизующихся структур часто лежат амфифильные блок-сополимеры. На способность к организации в водных растворах может оказывать влияние природа как гидрофильной, так и гидрофобной части макромолекулы.

В данной работе рассмотрено влияние строения гидрофобных звеньев фтор(мет)акрилатов и их содержания в блок-сополимерах на поведение на границе раздела фаз вода/воздух, а также на поверхностные свойства мономолекулярных пленок.

Узкодисперсные амфифильные блок-сополимеры 2,2,3,3,4,4,5,5-октафторпентилакрилата (ОФПА), 2,2,3,3-тетрафторпропилметакрилата (ТФПМА) и 1,1,1,3,3,3-гексафторизопропилакрилата (ГФИПА) и акриловой кислоты были получены методом псевдоживой радикальной полимеризации с обратимой передачей цепи, протекающей по механизму присоединения-фрагментации (RAFT-полимеризация). Поведение на межфазной границе было исследовано путем анализа изотерм Ленгмюра. Наличие надмолекулярных структур подтверждено методом АСМ. На рис. 1. представлено АСМ-изображение мономолекулярной пленки, образованной амфифильным сополимером на основе ОФПА и акриловой кислоты с F_1(АК) = 50%.

Рис. 1. АСМ-изображение мономолекулярной пленки, образованной сополимером ПОФПА-*блок*-ПАК с содержанием АК 50%.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 19-03-00843).

Использование имидазолинов, конденсированных с оксазепиновым фрагментом, в синтезе циклов средних размеров

Гринцевич С.А.
Санкт-Петербургский государственный университет,
Санкт-Петербург, Россия
E-mail: sergeytennis199709@yandex.ru

В последние годы в медицинской химии наметился серьёзный интерес к исследованиям в области методов получения и изучения свойств циклов средних размеров (ЦСР). Такие циклические системы способны принимать чётко определённые конформации, позволяющие им более эффективно связываться с рецепторами-мишенями по сравнению с обычными циклами и линейными молекулами.

К сожалению, в современных скрининговых библиотеках ЦСР практически не представлены. Это объясняется трудностью формирования больших циклических систем ввиду наличия трансаннулярного напряжения. В этой связи, исследования, направленные на создание новых методов синтеза ЦСР с использованием в качестве прекурсоров доступных соединений, представляют высокий интерес.

Ранее в нашей научной группе был разработан подход к получению 10-членных лактамов, в основе которого лежала реакция раскрытия гидратированного имидазолинового фрагмента (далее HIRE - Hydrated Imidazoline Ring Expansion) в конденсированных системах [1-2]. В данной работе был предложен альтернативный подход к формированию ЦСР, заключающийся во введении в реакцию с хлорпроизводными оксазепинов *N*-замещённых аминоэтанолов (рис.1).

Рис. 1. Раскрытие гидратированного имидазолинового фрагмента.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 18-03-01081).

Список литературы

[1] Sapegin A., Osipyan A., Krasavin M. // Organic & biomolecular chemistry. 2017. Т. 15. №. 14. С. 2906-2909.

[2] Osipyan A. et al. // The Journal of organic chemistry. 2018. Т. 83. №. 17. С. 9707-9717.

Кристаллическая структура продуктов циклоприсоединения производных ди(2-пиридил)диселенида

Гришина М.М.[1], Лукьянова Ю.М.[2], Мацулевич Ж.В.[2], Хрусталев В.Н.[1], Борисов А.В.[2]
[1]*Российский университет дружбы народов, Москва, Россия*
[2]*Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева, Нижний Новгород, Россия*
E-mail: mmgri@yandex.ru

Синтез селеноорганических соединений представляет значительный интерес, поскольку присущие им уникальные свойства позволяют использовать их в различных областях. Многие селеноорганические соединения проявляют широкий спектр высокой биологической активности [1,2].

Ранее в работе [3] был описан продукт бромирования ди(2-пиридил)диселенида в хлористом метилене, которому была приписана структура 2-пиридилселененилбромида.

Однако в результате выполненных нами многократных экспериментов в аналогичных условиях был получен более низкоплавкий продукт. И только после перекристаллизации его из метанола выделено соединение **1** с температурой плавления, совпадающей с [3]. Оказалось, что это соединение - 1*H*-пиридин-2-селененилдибромид.

При взаимодействии указанного соединения с циклопентеном было получено соединение **2**, чья структура была установлена методом РСА (рис. 1).

Рис. 1. Молекулярная структура соединения **2**.

Список литературы

[1] Banerjee B., Koketsu M. // Coord. Chem. Rev. 2017. V. 339. P. 104-127.
[2] Ninomiya M., Garud D. R., Koketsu M. // Coord. Chem. Rev. 2011. V. 255. P. 2968-2990.
[3] Todress Z. V. Chalcogenadiazoles: Chemistry and Applications, CCR Press—Taylor & Francis, London, 2012.

Сравнительное исследование животного и растительного белка методом ИК-спектроскопии НПВО

Громова Д.А., Нечипоренко А.П.
Национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики, Санкт-Петербург, Россия
E-mail: 16adianay@gmail.com

Методом инфракрасной спектроскопии нарушенного полного внутреннего отражения (ИКС НПВО) проведено сравнительное исследование кинетики сушки в приборе при 20°С белков растительного и животного происхождения. Исследовались: белковый концентрат из семян льна, белки бычьей сыворотки, яичного альбумина и сыворотки крови человека. Полученные данные показали, что спектры животных белков представлены парой полос Амида-I и Амида-II, типичными для белковых структур, интенсивность которых закономерно растет в процессе сушки. При исследовании кинетики сушки белкового концентрата из жмыха семян льна отмечен экстремальный характер изменения интенсивности обеих белковых полос (рис. 1 "а" и "б") со смещением их максимумов и формированием структурированной полосы в области поглощения белковых структур типа Амида-I, что обусловлено присутствием полипептидных компонентов, наличие которых регистрируется преимущественно в семенной оболочке.

а) б)

Рис. 1. Сушка белкового концентрата семян льна: а) Фрагменты ИК-спектров в области поглощения С=О-группировок белковых структур Амида-I и Амида-II; б) Изменение характеристических полос в процессе сушки образца: 1 – 3250, 2 – 1620, 3 – 1540, 4 – 2927 см$^{-1}$.

Экстремальный характер зависимостей на рисунке "б" объясняется началом "сшивки" белковых компонентов по связям С=О...HN по мере удаления из системы воды. До этого момента наблюдается увеличение интенсивности белковых полос (1620 и 1540 см$^{-1}$), освобождающихся от воды. Характер полосы 3250 см$^{-1}$, за которую ответственны NH-группы, говорит о том, что они вступают во взаимодействие с карбонилами по мере их освобождения. К 23–25 минутам система стабилизируется, представляя собой тонкую хрупкую пленку.

Гидродинамические характеристики термочувствительных сополимеров на основе алкоксиолиго(этиленгликоль)метакрилатов

Губанова О.В., Орехов Д.В.
Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева, Нижний Новгород, Россия
E-mail: gubanovaov98@mail.ru

Методами классической и контролируемой (RAFT) радикальной полимеризации синтезированы новые амфифильные сополимеры метоксиолиго(этиленгликоль)метакрилатов гидрофобномодифицированные звеньями алкоксиолиго(этиленгликоль)метакрилатов с алкильными группами С12-С18. Методами ГПХ, статического и динамического рассеяния света исследованы их молекулярно-массовые и гидродинамические характеристики. Установлено, что синтезированные сополимеры с молекулярной массой 10-50 кДа образуют в водных растворах устойчивые полимерные мицеллы, способные выполнять функции наноконтейнеров для гидрофобных модельных соединений – аналогов цитостатиков, используемых при химиотерапии онкозаболеваний. Показано, что значения критических температур фазовых переходов зависят от соотношения гидрофобных и гидрофильных звеньев, молекулярной массы и микроструктуры сополимеров (определяемой способом их получения) и могут быть довольно близки к температуре человеческого тела. Для примера на рис. 1 представлены данные по температурной зависимости гидродинамического радиуса мицелл и интенсивности рассеянного света для одного из сополимеров с температурой фазового перехода 39°С.

Рис. 1. Структурная формула и термочувствительные свойства исследованного сополимера.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект №18-73-00297).

Особенности взаимодействия пентафенилсурьмы с 2,5 и 2,6-пиридиндикарбоновыми и 3-гидроксибензойной кислотами

Губанова Ю.О., Шарутин В.В., Шарутина О.К.
Южно-Уральский государственный университет,Челябинск, Россия
E-mail: ulchik_7757@mail.ru

Известно, что строение продуктов реакции пентафенилсурьмы с ароматическими дикарбоновыми и гидроксикислотами зависит от таких факторов, как природа кислоты (например, расположение функциональных групп относительно друг друга в ароматическом кольце), мольное соотношение, растворитель, температура проведения реакции.

При взаимодействии пентафенилсурьмы с 2,5- и 2,6-пиридиндикарбоновыми кислотами в толуоле вне зависимости от мольного соотношения реагентов происходит замещение атома водорода в карбоксильной группе на фрагмент Ph_4Sb и образование 2,5- и 2,6-пиридиндикарбоксилатов *бис*(тетрафенилсурьмы) (**1** и **2**) соответственно.

Взаимодействие пентафенилсурьмы с 3-гидроксибензойной кислотой в диоксане при нагревании сопровождается замещением атома водорода на фрагмент Ph_4Sb в карбоксильной и гидроксильной группе и образованием соединения **3**. Следует отметить, что в других условиях проведения реакции получены другие продукты: сольват 3-гидроксибензоата тетрафенилсурьмы и 3-тетрафенилстибоксибензоата тетрафенилсурьмы (толуол, нагревание); 3-гидроксибензоат тетрафенилсурьмы (диоксан, 20°C) [1].

Строение продуктов реакции установлено методом рентгеноструктурного анализа. Особенностью строения **1** является дополнительная координация атома азота пиридинового цикла на один из атомов сурьмы.

Рис. 1. Молекулярные структуры соединений **1−3.**

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-33-90061.

Список литературы

[1] Шарутин В.В., Шарутина О.К., Губанова Ю.О., Ельцов О.С. // Журнал неорганической химии. 2019. Т. 64. С. 1−8.

Синтез модифицированных пектинов и их флокулирующие свойства

Губочкина Д.В., Кашина Е.С., Проскурина В.Е., Галяметдинов Ю.Г.
Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия
E-mail: gubochkina97@mail.ru

С быстрым развитием индустриализации и урбанизации остро встает вопрос о разработке экономичных и экологичных способов и методов очистки многокомпонентных дисперсных систем. Относительно новыми флокулянтами являются природные полисахариды, в частности пектин, обладающие уникальными свойствами, такими как биоразлагаемость, нетоксичность, доступность из возобновляемых ресурсов и низкая стоимость сырья. В последние годы актуальны исследования, направленные на модификацию природных полимеров.

В режиме свободного оседания проведен сравнительный анализ концентрации и флокулирующего поведения модифицированных яблочного и цитрусового пектинов на процесс седиментации модельной дисперсной системы – суспензии SiO_2 ($\overline{R} = 1{,}9 \cdot 10^{-6}$ м, $\rho = 1{,}92 \cdot 10^3$ кг/м^3) в водной и водно-солевой (NaCl) средах. Исходными образцами для модификации служили природные полисахариды: высокоэтерифицированный яблочный пектин (М 40000, степень этерификации 10%) и низкоэтерифицированный цитрусовый пектин (М 23000, степень этерификации 10%). Модифицированные образцы были получены методом химического взаимодействия исходных пектинов с катионным мономером – (1,2-эпоксипропил) триэтиламмоний хлоридом в щелочной среде [1]. Синтезированные модифицированные пектины были охарактеризованы по молекулярной массе М и концентрации ионогенных звеньев β, равных соответственно: М 20000 и β = 5 мол. % для модифицированного яблочного пектина и М 38000 и β = 45 мол. % для цитрусового.

При сопоставлении эффективности действия индивидуальных природных полимеров и модифицированных образцов на суспензии SiO_2 в водной и в водно-солевой средах флокулирующие свойства отмечены в основном у модифицированного яблочного пектина. Модифицированный образец цитрусового пектина во всей концентрационной области характеризовался низкими значениями флокулирующей активности в водной среде, а в водно-солевой отмечены отрицательные значения флокулирующего параметра.

Полученные новые флокулирующие системы могут быть использованы для регулирования седиментационной устойчивости сложных многокомпонентных дисперсных систем.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ (№ 18-03-00099).

Список литературы

[1] Проскурина В.Е., Шаброва Е.С., Рахматуллина А.П., Галяметдинов Ю.Г. // Журнал прикладной химии. 2017. Т. 90. С. 1378-1384.

Синтез, строение и реакционная способность новых диалкильных комплексов редкоземельных металлов в амидопиридинатном лигандном окружении

Гурина Г.А.[1], Кисель А.А.[2], Любов Д.М.[1], Трифонов А.А. [1, 2], Лукони Л.[3], Джамбастиани Дж.[3]

[1]*Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН, Нижний Новгород, Россия*

[2]*Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва, Россия*

[3]*Институт химии металлоорганических соединений, Флоренция, Италия*

E-mail: live_love_peace@mail.ru

По реакции элиминирования алкана были получены и структурно охарактеризованы новые диалкильные производные иттрия и скандия.

В зависимости от используемого углеводородного растворителя в случае иттрия образуются два различных соединения. Проведение обменной реакции в толуоле с последующей перекристаллизацией продукта из охлажденного толуола способствует образованию пятикоординационного комплекса иттрия. При использовании гексана в качестве растворителя для данной реакции и перекристаллизации продукта из смеси ТГФ/гексан (1/4) удается выделить диалкильный комплекс иттрия в виде ТГФ-аддукта. Присутствие молекулы тетрагидрофурана повышает координационное число атома иттрия до 6.

В случае скандия, имеющего меньший ионный радиус, происходит образование пятикоординационного комплекса вне зависимости от используемых растворителей.

Рис. 1. Молекулярные структуры диалкильных комплексов.

С целью исследования области приложения полученных соединений были проведены каталитические тесты полимеризации изопрена, гидрофункционализации стирола и восстановления диоксида углерода. Установлено, что в большинстве случаев полученные соединения проявили высокую активность и селективность, проявив себя универсальными прекурсорами в катализе превращений непредельных субстратов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект № 17-73-20262).

Кристаллическая и супрамолекулярная структура новых производных урацила и тиоурацила

Гусейнов М.Г.[1], Сайфина А.Ф.[2], Файзуллин Р.Р.[2]
[1]*Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань, Россия*
[2]*ИОФХ им. А.Е. Арбузова – обособленное структурное подразделение ФИЦ КазНЦ РАН, Казань, Россия*
E-mail: murggus@ya.ru

Урацил и его производные являются основными составляющими генетического материала и играют важнейшую роль в биологических процессах. В свою очередь производные 2-тиоурацила обладают широким спектром биологической активности: антитиреоидной [1], противоопухолевой, противовирусной активностью [2]. Для этих соединений наиболее характерно комплементарное связывание за счет водородных связей N-H…O и N-H…S типа. Одним из факторов, влияющих на проявляемую биологическую активность и возможность участия во взаимодействиях донорно-акцепторных центров молекулы, являются заместители при атомах C5 и C6.

Анализ 5,6-дизамещенных производных тиоурацилов, сведения о кристаллическом строении которых содержатся в КБСД, показал, что несмотря на различные заместители при атомах углерода 5 и 6, формирование супрамолекулярных структур в кристаллах этих соединений идет за счет совокупного влияния водородных связей N-H…O и N-H…S типа.

Методами порошковой рентгеновской дифракции и рентгеноструктурного анализа, ДСК и ИК-спектроскопии нами был изучен ряд новых производных тиоурацила, содержащих ацетиленовый фрагмент при атоме C5. Было обнаружено, что основной супрамолекулярный мотив в кристаллах этих соединений образуется только за счет водородных связей N-H…S типа, тогда как карбоксильный кислород не участвует в классических водородных связях. Природа этих взаимодействий была изучена методом квантово-химических расчетов.

Список литературы

[1] Hutzler W., Egert E. // Acta Crystallographica Section C: Structural Chemistry. 2014. V. 70(2). P. 241-249.
[2] Dikmen G. // Journal of Molecular Structure. 2019. V. 1182. P. 95-99.

Фотолиз 2-азидофенола с получением 2-амино-3Н-феноксазин-3-она

Давыдов Д.А., Будруев А.В., Пронина А.Л.
Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия
E-mail: ddavydov1995@gmail.com

Квестиомицин А, выделяемый из экстрактов грибов *Calocybe gambosa, Agaricus bisporus Imbach, Penicillium expansum* и др., проявляет антибактериальную, противовирусную и противораковую активность [1]. Хорошо изученный метод синтеза 2-амино-3Н-феноксазин-3-она (2АРО) заключается в окислении 2-аминофенола различными реагентами [2] или с использованием катализаторов [3].

В данной работе представлен фотохимический метод синтеза этого соединения из 2-азидофенола.

Схема 1. Синтез 2-амино-3Н-феноксазин-3-она.

Таблица 1. Выходы продукта в различных растворителях.

Растворитель	Выход 2АРО, %	Растворитель	Выход 2АРО, %
Диоксан	38	Диоксан : вода = 1 : 1	70
Тетрагидрофуран	50	Тетрагидрофуран : вода = 1 : 1	76
Ацетонитрил	55	Ацетонитрил : вода = 1 : 1	76
Этанол	73	Этанол : вода = 1 : 1	78
Этанол : вода = 1 : 2	76		
Метанол	80	Метанол : вода = 1 : 1	76

Из таблицы видно, что добавки воды в реакционную смесь повышают селективность реакции.

Список литературы

[1] Nakachi T., Tabuchi T., Takasaki A., et al. // Oncology reports. 2010. V. 23. №. 6. C. 1517-1522.
[2] Giurg M., Wiech E., Piekielska K., et al. // Polish Journal of Chemistry. 2006. V. 80. №. 2. C. 297.
[3] Horváth T., Kaizer J., Speier G. // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. 2004. V. 215. № 1-2. C. 9-15.

Новые аценафтен-1,2-диимины с электроноакцепторными заместителями

Автамонова Н.С., Дектерева Н.В.
Нижегородский государственный педагогический университет им. К. Минина, Нижний Новгород, Россия
E-mail: an.br.braun@gmail.com

Получение новых аценафтен-1,2-дииминов и их комплексов с различными металлами, с последующим изучением строения, свойств и реакционной способности этих соединений является актуальной задачей, поскольку данные соединения находят применение в качестве катализаторов полимеризации различных мономеров и в качестве люминесцирующих соединений.

Цель данной работы – осуществление многостадийного синтеза новых аценафтен-1,2-дииминов с электроноакцепторным заместителем в форме нитрогруппы на основе n-нитроанилина и карбоксильной группы на основе 4-аминобензойной кислоты (PABA, витамин B_{10} или витамин B^1).

В качестве исходного вещества для отработки методик синтеза n-нитроанилина и PABA был выбран анилин, поскольку он дешевле, чем 2,6-диизопропиланилин.

Синтез n-нитроанилина осуществлялся с защитой аминогруппы и последующим её снятием с целью предотвращения окисления анилина:

Синтезированный n-нитроанилин был использован в апробации методики, заключающейся в получении комплекса цинка, при взаимодействии которого с оксалатом натрия или калия образуются оксалат цинка и 1,2-[(4-нитрофенил)имино]аценафтен.

Для синтеза PABA в лабораторных условиях было отобрано 3 методики многостадийного синтеза, в каждой из которых исходным соединением является 4-броманилин, полученный в результате бромирования анилина в присутствии уксусной кислоты. Дальнейший синтез целевого продукта был осуществлен 3 способами:

Все известные соединения идентифицированы по температуре плавления, а новые - ИК- и ЯМР-спектроскопией.

Синтез 5”-карбнитрил-5’-[2-адамантил]-2,2’,5,2”-тертиофена

Делибожко Н.В., Юдашкин А.В.
Самарский государственный технический университет, Самара, Россия
E-mail: ayudashkin@mail.ru

Соединения, структурным фрагментом которых является нитрильная группа обладают высокой реакционной способностью, свойствами синтонов; проявляют антибактериальные свойства, кардиотоническую и сосудорасширяющую активность [1].

Одним из распространенных и безопасных методов синтеза нитрильной группы является нуклеофильное взаимодействие альдегидной группы с гидроксиламином хлоргидратной формы с образованием оксима, который далее дегидратируется пропионовым ангидридом. В качестве исходных продуктов использовались 5’-[2-адамантил]-2,2’,5,2”-тертиофен и его 2-гидроксипроизводного по адамантильному радикалу.

Формилированием в условиях реакции Вильсмейера-Хаака N,N-диметилформамидом в присутствии хлорокиси фосфора в среде дихлорэтана выделены оксопроизводные базовых тертиофенов 1 и 1-О с высокими выходами.

Дальнейшая дегидратация образующихся оксимов альдегидов 2 и 2-О пропионовым ангидридом сопровождалась только образованием карбнитрила 3. Присутствие гидроксизаместителя, по-видимому, сопровождается образованием диацетатной формы оксима и гидроксигруппы, способной к осмолению.

Список литературы

[1] Зильберман Е.Н. // Реакция нитрилов. 1972. М.: Химия. 448 с.

Синтез 2-гидроксиизопропилакрилата

Демидова Ю.В.[1], Демидов П.А.[2]
[1]*Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Санкт-Петербург, Россия*
[2]*АО «Химтэк Инжиниринг», Санкт-Петербург, Россия*
E-mail: demidova@technolog.edu.ru

2-Гидроксиизопропилакрилат (HIPA) находит широкое распространение в синтезе акриловых сополимеров, используемых в производстве термореактивных покрытий, клеев и волокон, а также добавок в смазочные материалы.

В промышленности HIPA получают оксипропилированием акриловой кислоты; продукт представляет собой смесь изомеров (2–гидроксипропилакрилат – 80% и 1-метил-2-гидроксиэтилакрилат – 20%):

Помимо целевого продукта в результате последовательно-параллельных реакций образуются акриловый эфир дипропиленгликоля и диакриловый эфир монопропиленгликоля.

К катализаторам, используемым при оксипропилировании акриловой кислоты, предъявляются высокие требования по активности и селективности.

В настоящей работе были испытаны в качестве катализаторов оксипропилирования соединения различной химической природы. Процесс проводился в интервале температур 80-150°С в присутствии ингибитора полимеризации (фенотиазин) при различном содержании исходных реагентов и катализатора. Состав реакционной смеси контролировался методом газожидкостной хроматографии.

С использованием полученных результатов были определены оптимальные условия ведения процесса: соотношение исходных реагентов, концентрация катализатора и температурный режим.

Временная пластификация сополимеров акрилонитрила летучими пластификаторами, облегчающими переработку из расплава

Деревнин И.А.[1], Гребенева Т.А.[2], Серегина Т.С.[1], Мендруль В.В.[1], Ивановская Е.В.[1], Дятлов В.А.[1]
[1]*Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева, Москва, Россия*
[2]*АО «Препрег-СКМ», Москва, Россия*
E-mail: shroom2207@yandex.ru

Волокна из полиакрилонитрила широко используется при производстве тканей и нетканых материалов различного назначения, включая высокомодульные углеродные нити для изготовления углепластиков. Гомополимер весьма реакционноспособен. При повышенной температуре он сшивается раньше, чем плавится, его температура стеклования превышает температуру начала химических превращений.

Настоящая работа посвящена изучению возможности применения временных пластификаторов для облегчения и переработки сополимеров полиакрилонитрила в волокна расплавными методами фильерного прядения. В качестве сополимера использовали частично гидролизованный ПАН, содержащий помимо нитрильных, амидные и карбоксильные. Такой сополимер является значительно более гидрофильным и способен удерживать более 100 весовых процентов воды. Остаточная влага играет роль временного пластификатора, позволяющего избежать химической сшивки на стадии формования волокна, однако не мешающего его дальнейшей карбонизации после удаления из волокна остаточной влаги на стадии сушки.

Рис. 1. ^{13}C ЯМР-спектр гидролизованного ПАН со степенью гидролиза 52%.

Состав сополимера регулировали путем изменения условий щелочного гидролиза и определяли комбинацией методов ИК- и ЯМР ^{13}C-спектроскопии. Процесс формования изучали с применением лабораторного экструдера, при этом определяли остаточное содержание воды в полимере, достаточное для снижения температуры плавления сополимера ниже 120°С.

Таким образом, опробован подход к изготовлению волокон из сополимеров ПАН расплавным методом с использованием методов фильерного прядения без существенной сшивки высокомолекулярных цепей на стадии формования.

Список литературы

[1] Гребенева Т.А., Дятлов В.А., Прудсков Б.М. и др. // Пластические массы. 2011. №12. С. 19-22.

Синтез производных циклофосфазенов, модифицированных моно-β-кетоаминовыми группами, и комплексов на их основе

Дерновая Е.С., Филатов С.Н., Чистяков Е.М.
Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия
E-mail: dernovaya_es@mail.ru

Производные циклофосфазенов, содержащие в структуре β-дикето- и β-кетоамино группы, обладая высокой функциональностью и комплексом уникальных свойств, представляют значительный интерес в качестве объектов исследования в различных областях науки и техники: координационной химии, материаловедении, медицине, микроэлектронике.

Однако, не смотря на возрастающий интерес исследователей к данному классу соединений, циклофосфазены, содержащие моно-β-кетоамино группы, и их комплексы, остаются малоизученной областью исследований.

В данной работе взаимодействием фосфазендикетона **1** с н-гексил-β-аминоэтиловым эфиром в среде хлороформа по схеме, изображенной на рис. 1, получен модифицированный моно-β-кетоаминовыми группами фосфазен **2**. Строение промежуточных соединений **1** и **2** подтверждено данными ^{1}H ЯМР-спектроскопии. Установлено строение моно-β-кетоаминового производного фосфазена **2** - к каждой β-дикето группе соединения **1** присоединяется одна молекула н-гексил-β-аминоэтилового эфира, при этом наблюдается тройная таутомерия: кето-, ено-, енамино- форм.

Комплекс иттрия с лигандом **2** получен в две стадии: на первом этапе при комнатной температуре в среде ДМФА синтезирован натриевый комплекс моно-β-кетоамина **3,** на втором этапе, минуя стадию выделения комплекса **3**, добавлением раствора хлорида YCl_3 в ДМФА получен комплекс **4.** Выделение продукта осуществляли центрифугированием и осаждением в ацетоне.

где L= $N_3P_3(OC_6H_4CH_2CH(CCH_3O)(CCH_3NCH_2CH_2OC_6H_{13})$

Рис. 1. Схема получения модифицированных циклофосфазенов и комплексов на их основе.

Полиэлектролитные комплексы на основе хитозана и фосфата декстрана

Дмитрук Е.И.[1,2], Соломевич С.О.[1], Юркштович Т.Л.[1], Бычковский П.М.[1,2], Небытов А.Е.[1,2], Черкасова А.В.[1], Кохан А.В.[1]
[1] *Белоруссий государственный университет, Минск, Беларусь*
[2]*«УНИТЕХПРОМ БГУ», Минск, Беларусь*
E-mail: egor.dmitruk.97@gmail.com

Полиэлектролитные комплексы (ПЭК) являются удобной и перспективной формой доставки различных лекарственных веществ, способной пролонгированно высвобождать активные вещества. Целью работы было изучение синтеза ПЭК фосфат декстрана (ФД) – хитозан (ХИТ), нахождение оптимальных условий гелеобразования и исследование физико-химических свойств образующихся продуктов.

В работе использовались ФД с различным содержанием фосфорных групп и молекулярной массой (табл. 1), полученные в системе декстран – ортофосфорная кислота – мочевина [1]. Для получения ПЭК смешивали водные растворы ФД с растворами ХИТ в 0,1 М уксусной кислоте при постоянном перемешивании при 298 К. Было установлено, что при определенном массовом соотношении образуется прозрачный раствор, лишенный избытка реагентов, что свидетельствует об оптимальном соотношении исходных полисахаридов.

Таблица 1. Условия синтеза и свойства ФД, а также оптимальные соотношения ФД : ХИТ.

№ ФД	Мольное соотношение Декстран:H_3PO_4:$CO(NH_2)_2$	t, мин	M_w, Да	Содержание фосфора, ммоль/г	Массовое соотношение ФД:ХИТ
1	1 : 0,6 : 4	30	20760	2,08	1 : 2,05
2	1 : 0,6 : 4	60	34900	2,22	1 : 2.00
3	1 : 0,6 : 4	90	258000	2,39	1 : 1,95
4	1 : 1,2 : 4	60	21200	2,94	1 : 1,43

Набухание полученных лиофильно высушенных гидрогелей было исследовано в различных средах. Установлено, что набухание ПЭК в фосфатных буферных растворах с pH = 7,4 и pH = 2,0 практически не отличается по абсолютному значению, составляет 100÷500% в зависимости от используемого образца ФД и достигается в течение 30 мин. Показано, что степень набухания гидрогелей уменьшается с возрастанием молекулярной массы ФД, но увеличивается с повышением содержания фосфорных групп. Ввиду наличия двух типов функциональных групп в формирующихся гидрогелях, отсутствия токсичности у полисахаридов и способности к биодеградации ПЭК на основе ФД и ХИТ являются перспективными кандидатами при создании полимерных матриц для содоставки лекарственных веществ, имеющих противоположно заряженные функциональные группы.

Список литературы

[1] Solomevich S.O. et al. // Carbohydrate polymers. 2019. Т. 226. С. 115308.

Влияние модифицированных углеродных наполнителей на свойства маслобензостойких термопластичных вулканизатов

Егоров А.С., Хасанова А.Д., Шабалина А.О., Газизуллин А.И., Сайфуллин И.Н., Хусаинов А.Д., Вольфсон С.И.
Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия
E–mail: andrejj-egorov6@rambler.ru

Одним из наиболее перспективных направлений развития современного полимерного материаловедения является создание термоэластопластичных материалов (ТЭП), в особенности – термопластичных вулканизатов (ТПВ), сочетающих свойства вулканизованных каучуков при эксплуатации и термопластов в процессе переработки [1]. Применение ТПВ дает возможность создания полностью автоматизированного производства, сокращения энергозатрат, утилизации отходов, а также возможность многократной переработки материала без ухудшения свойств, что обеспечивает значительное снижение себестоимости готовой продукции.

Основным недостатком ТПВ является, то что их невозможно наполнить значительными количествами наполнителей, что и ограничивает их применение. Введение небольших количеств наполнителей позволяет получать материалы с совершенно новыми технологическими или эксплуатационными свойствами и удешевлять полимерные материалы [2].

В связи с этим, вданной работе было проведено исследование влияние различных наполнителей на свойства термопластичных вулканизатов на основе бутадиен-нитрильного каучука и АБС-пластика. В качестве углеродных наполнителей использовали технический углерод модифицированный фуллереном (образец 1), фторированный технический углерод (образец 2, 3) Образцы модифицированных технического углерода предоставлены компанией ООО «ПКФ Альянс».

Результаты проведенных исследований позволяют утверждать, что введение модифицированных углеродных наполнителей, в оптимальных дозировках, может оказаться перспективным для повышения упруго-прочностных характеристик и эксплуатационных свойств термопластичных вулканизатов, при использовании данных наполнителей.

Список литературы

[1] Вольфсон, С.И. Динамически вулканизованные термоэластопласты: получение, переработка, свойства. М.: Наука. 2004. 170 с.
[2] Ю.С. Липатов и др. // Доклады АН СССР. 1984. Т. 276. № 2. С. 405 – 408.

Получение низкосимметричных димерных фталоцианиновых структур с циано- группами на периферии и изучение их свойств

Ерзунов Д.А., Тонкова С.С., Вашурин А.С.
Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия
E-mail: demon_erz@mail.ru

Одним из наиболее активно развивающихся в настоящее время направлений использования фталоцианиновых металлокомплексов является катализ. Катализаторы на основе данных соединений обладают рядом существенных преимуществ – непосредственно высокая каталитическая активность и оборачиваемость, простота выделения катализатора из реакционной смеси, возможность закрепления комплекса на подложку. Для увеличения эффективности катализатора проводят многочисленные исследования, связанные с подбором подходящих заместителей в структуре фталоцианинового макрокольца, а также центрального атома металла. Однако, лишь небольшое количество работ описывает возможность модификации структуры комплекса посредством введения дополнительного макроциклического фрагмента с целью усиления каталитического действия.

В работе описывается получение гомобиядерных металлофталоцианинатов и изучение их каталитических свойств в сравнении с моноядерными аналогами. Синтез проводился сплавлением замещенного фталодинитрила с солью металла в молярном соотношении 7 : 2 (Схема 1). При этом образовывалась смесь моно- и биядерногоо комплекса, впоследствии разделяемая посредством гель-проникающей хроматографии (Bio-Beads S-X1). Структуру соединений подтверждали используя масс-спектрометрический метод анализа, электронную абсорбционную, ЯМР и ИК спектроскопию, элементарный анализ. Для полученных димерных металлофталоцианинатов определили спектральные характеристики в органических средах. На примере модельной реакции окисления диэтилдитиокарбамата натрия рассчитали константы скорости реакции в присутствии катализатора, степени конверсии используемых комплексов в сравнении с моноядерными комплексами.

Схема 1. Получение димерных металлофталоцианинатов.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского Научного Фонда, проект №17-73-20017.

2,4-Диамино-1,3-тиазол и его гидрохлорид – прекурсоры синтеза макрогетероциклических соединений

Жилинская М.А., Данилова Е.А.
Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия
E-mail: zhilinskaia.isuct@gmail.com, danilova@isuct.ru

В настоящее время макрогетероциклы, содержащие фрагменты 1,3-тиазола остаются практически неизученными, что вызывает интерес к этим структурам в виду подобия с порфириновыми структурами.

2,4-Диамино-1,3-тиазол, являющийся прекурсором в синтезе макрогетероциклических соединений (Мс) чувствителен к действию кислорода воздуха, поэтому выпускается в виде гидрохлорида, который более стабилен.

2

3

Нами предложен метод получения макрогетероцикла на основе 2-амино-4-имино-2-тиазолин гидрохлорида (**1**), заключающийся во взаимодействии **1** и фталонитрила в растворе метанолята натрия в среде аргона без доступа солнечного света. Образовавшийся осадок отфильтровывали, очищали многократной экстракцией примесей в аппарате Сокслета органическими растворителями. Целевой продукт **2** растворяется только в ДМФА.

Известно, что введение объемных *трет*-бутильных групп приводит к повышению растворимости Мс. В этой связи нами предложен метод синтеза Мс с использованием *трет*-бутилфталонитрила.

Без доступа солнечного цвета к раствору бутанолята натрия при перемешивании добавили *трет*-бутилфталонитрил. После выдержки в реакционную массу вносили **1**, перемешивали при температуре кипения под слоем аргона. После отгонки растворителя полученный порошок очищали методом колоночной хроматографии на силикагеле.

Полученные соединения идентифицированы с помощью данных современных физико-химических методов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 19-03-00888).

Исследование растворимости 3 новых производных 5-амино-3-(2-аминопропил)-[1,2,4]тиадиазола как потенциальных нейропротекторов в модельных биологических растворах

Жирова Е.Д.[1], Шарапова А.В.[2]
[1]*Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия*
[2]*Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново, Россия*
E-mail: zhirowaekaterina@yandex.ru

На сегодняшний день во всем мире повышенный общественный интерес вызывает развитие патологий нервной системы. Особое место по своему негативному значению, среди различных нейродегенеративных заболеваний занимает болезнь Альцгеймера (БА). Производные 5-амино-[1,2,4]тиадиазола вызывают интерес ученых как потенциальные нейропотекторы для лечения БА. Параметр растворимости играет ключевую роль на начальных стадиях дизайна лекарственных соединений с точки зрения тестирования транспортных характеристик, а также оценки фармакологических и биофизических свойств.

Данная работа посвящена исследованию растворимости 3 новых биоактивных производных 5-амино-3-(2-аминопропил)-[1,2,4]тиадиазола (Рис. 1) в модельных биологических растворах.

Рис. 1. Структурная формула исследованных производных 5-амино-3-(2-аминопропил)-[1,2,4]тиадиазола I –III.

Классическим методом изотермического насыщения измерены температурные зависимости растворимости изученных веществ в солянокислом pH 2.0 (модель кислотности среды желудочно-кишечного тракта), фосфатном буфере pH 7.4 (модель плазмы крови человека), в гексане (компонент системы, моделирующей гематоэнцефалический барьер) и октаноле (модель фосфолипидной мембраны) в температурном интервале 293 – 313 K. Установлено, что производные 5-амино-3-(2-аминопропил)-[1,2,4]тиадиазола ограниченно растворимы в исследованных буферных растворах и имеют близкие значения растворимости, изменяющиеся в интервале 0.93 – $7.12 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Сделан вывод, что кислотность буферных растворов не влияет на процессы растворения изученных веществ, а, следовательно, молекулы вещества находятся в нейтральной форме.

Синтез амидов карбоновых кислот с циклоалкенильными и имидным фрагментами и исследование биологической активности методом *Allium*-тест

Закшевская В.М., Фирстова А.А., Кофанов Е.Р.
Ярославский Государственный Технический Университет, Ярославль, Россия
E-mail: vzakshievskaia@mail.ru

Амиды карбоновых кислот с циклоалкенильными и имидными фрагментами проявляют биологическую активность в области химии пестицидов.

Целью данной работы являлся синтез новых соединений, обладающих биологической активностью, а также поиск наиболее удобных методов синтеза.

Рис. 1. Схема опробованных методов.

Нами были опробованы различные методы получения соединений с амидным и имидными фрагментами (рис. 1). Данные методы наиболее эффективны и позволяют получать продукты с высокими выходами за короткий промежуток времени.

Так как полученные соединения могут найти применение в сельском хозяйстве, были оценены отдаленные биологические эффекты, такие как генотоксичность и мутагенность методом *Allium*-тест.

В результате проведенного исследования было выявлено, что соединения проявляют митоздодифицирующее действие, а именно увеличивают митотический индекс, и как следствие, всхожесть анализируемых культур. Подсчёт хромосомных аббераций и степени отставания хромосом показал, что для полученных соединений данные показатели находятся в пределах нормы.

По результатам исследования можно сделать вывод, что полученные соединения не токсичны и обладают рострегулирующими свойствами.

Каркасные фосфонаты – платформы для создания новых типов макроциклических структур

Залалтдинова А.В.[1], Садыкова Ю.М.[2], Трофимова Л.М.[3], Бурилов А.Р.[2], Пудовик М.А.[2]

[1]*Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия*

[2] *ИОФХ им. А.Е. Арбузова ФИЦ КазНЦ РАН, Казань, Россия*

[3] *Чувашский государственный университет имени И.Н. Ульянова, Чебоксары, Россия*

E-mail: azalaltdinova@mail.ru

Интерес к фосфорорганическим каркасным соединениям обусловлен возможностью использования их в качестве лигандов в металлокомплексном катализе, комплексообразователей, органокатализаторов, а также новых соединений, способных проявлять высокую биологическую активность.

Нами реализован синтез неизвестных ранее каркасных фосфонатов симметричного строения, полученных в результате новой каскадной реакции 2-этоксивинилдихлорфосфоната с различными фенолами, а также разработан подход к синтезу нового класса каркасных фосфонатов несимметричного строения [1] [2].

Рис. 1. Фосфорсодержащие каркасные фосфонаты симметричного и несимметричного строения.

Список литературы

[1] Sadykova Y.M., Sadikova L.M., Zalaltdinova A.V., et al. // Mendeleev Commun. 2018. V. 28. P. 655–656.

[2] Sadykova Y.M., Zalaltdinova A.V., Trofimova L.M., et al. // Chem. Heterocycl. Compd. 2019. V. 55(11). P. 1135–1138.

Тримерные продукты конденсации фталимида с уксусной кислотой

Захарова Е.Д., Галанин Н.Е.
Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия
E-mail: nik-galanin@yandex.ru

Комплексы металлов с тетрапиррольными макрогетероциклическими соединениями, например, порфиринами или фталоцианинами, перспективны для практического применения в различных областях науки и техники.

До настоящего времени одним из основных методов синтеза тетрабензопорфиринов является темплатная тетрамеризация фталимидов с источником метиленовой компоненты. Изучение химизма этого процесса в различных температурно-временных условиях показало, что процесс проходит через промежуточное образование двух-, трех-, четырехзвенных незамкнутых продуктов, которые затем превращаются в макроцикл. Эти продукты могут представлять практический интерес, но до настоящего времени среди них исследованы только двухзвенные, которые используются исключительно для синтеза несимметричных тетрабензопорфиринов и тетрабензоазапорфиринов.

В этой связи, в настоящей работе разработан метод синтеза и выделения в индивидуальном виде трехзвенного продукта конденсации 4-трет-бутилфталимида с ацетат-ионом (**1**), и его комплексов с переходными и непереходными металлами (**2 – 7**), исследованы свойства синтезированных соединений.

M = Al (**2**), Mg (**3**), Zn (**4**), Co (**5**), Cu (**6**), Fe (**7**)
L = Cl, OAc

Состав и строение синтезированных соединений подтверждали элементным анализом, масс-спектрометрией MALDI-TOF, ЯМР ^{1}H спектроскопией. Полноту превращения лиганда в реакции комплексообразования контролировали при помощи ТСХ.

Измерены электрохимические и электрокаталитические показатели для лиганда **1** и комплексов **5 – 7** в процессах окисления/восстановления в атмосфере аргона и кислорода. Установлено, что электрокаталитические свойства соединений в реакции восстановления кислорода близки к таковым для алкилзамещенных порфиринов [1].

Список литературы

[1] 1. Berezina N.M., Klueva M.E., Bazanov M.I. // Macroheterocycles. 2017. V. 10(3). P. 308-312.

Реакции аценафтендииминового комплекса иттербия с дициклогексилкарбодиимидом и тетраметилсилилазидом

Земнюкова М.Н., Додонов В.А.
Институт металлорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН, Нижний Новгород, Россия.
E-mail: dodonov@iomc.ras.ru

Присутствие в комплексах металлов главных подгрупп редокс-активного dpp-bian (1,2-бис[(2,6-диизопропилфенил)имино]аценафтен) лиганда придает им уникальную реакционную способность. Это обуславливает их большой синтетический потенциал и перспективы применения в органическом синтезе. Например, галлиевое производное dpp-bian – дигаллан [(dpp-bian)Ga–Ga(dpp-bian)] – оказался способен связывать оксид серы(IV) с образованием дитионитных комплексов [1], вступать в реакции циклоприсоединения изоцианатов [2], а также обратимо присоединять изотиоцианаты [3].

Данная работа была посвящена изучению реакционной способности. В работе сообщается о методиках синтеза и идентификации продуктов реакций [(dpp-bian)Yb(DME)$_2$] с 2,6-диизопропил-N-сульфиниланилином, тетраметилсилилазидом, тозилазидом, дициклогексилкарбодиимидом, дифенилкетоном. Так, по реакции [(dpp-bian)Yb(DME)$_2$] с TMSN$_3$, был получен первый гексаядерный комплекс dpp-bian (Схема 1).

Схема 1. Реакция [(dpp-bian)Yb(DME)$_2$] с TMSN$_3$.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект № 19-73-00294).

Список литературы

[1] Fedushkin I.L., Skatova A.A., Dodonov V.A., et al. // Inorganic Chemistry. 2016. V. 55. P. 9047-9056.
[2] Dodonov V. A., Chen W., Zhao Y., et al. // Chemistry – A European Journal. 2019. V. 25. P. 8259-8267.
[3] Zhang W., Dodonov V.A., Chen W., et al. // Chemistry – A European Journal. 2018. V. 24. P. 14994-15002.

Сравнительный анализ процесса акватермолиза в присутствии наночастиц железа

Зырянова П.И., Ешмуханова А.Д., Кривцова К.Б.
Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Томск, Россия
E-mail: polinazyr99@gmail.com

На сегодняшний день в ресурсной базе преобладают нетрадиционные источники углеводородного сырья: природные битумы и тяжелая нефть. Использование таких тяжелых углеводородов в качестве источника легких фракций представляет большой интерес на мировом энергетическом рынке. Тяжелое нефтяное сырье обогащено смолисто-асфальтеновыми веществами, которые обуславливают основные проблемы переработки. Вследствие чего возникает потребность в разработке новых и модернизации уже имеющихся процессов переработки нефти. Особый интерес вызывает экологически безопасный процесс акватермолиза – термодеструктивный процесс в среде критической и сверхкритической воды. В данных условиях вода обладает свойствами протонодонорного неполярного растворителя и активирует реакции гидролиза и окисления, что позволяет при невысоких температурах и давлениях на порядок улучшить физико-химические и реологические свойства, обеспечить глубокую деструкцию высокомолекулярных компонентов и удалить гетероатомные соединения. В качестве каталитической добавки, интенсифицирующей реакции гидрирования и окисления, выбраны наночастицы железа размером 10^{-8} м., полученные методом электрического взрыва.

Акватермолиз прямогонного мазута проводили в реакторе объёмом 13 см^3 в соотношении сырьё:вода, равном 1:2, катализатор вводили в реакционную среду в количестве 10 мас. %. Продолжительность воздействия – 3,5 часа при температуре 375°С (критические условия) и давлении 22 МПа. Вещественный анализ исходных образцов и продуктов процесса акватермолиза представлены в табл. 1.

Таблица 1. Характеристики исходных образцов и продуктов процесса акватермолиз.

Образец	Плотность, кг/м^3	Вязкость, мм^2/с	Сера, % мас.	Масла, % мас.	Смолы, % мас.	Асфальтены, % мас.
Исходный мазут	897,6	46,731	0,771	65,45	25,37	9,18
Мазут, H_2O	891,7	43,917	0,463	76,85	16,41	6,74
Мазут, H_2O, наночастицы Fe	889,4	37,846	0,358	91,36	6,46	2,18

Таким образом, при акватермолизе с использованием наночастиц железа эффективнее снижаются показатели плотности и вязкости, уменьшается содержание высокомолекулярный компонентов.

Список литературы

[1] Qiao P., Tchoukov P. // Energy and Fuels. 2017. V. 31. № 4. P. 3330-3337.

Исследование окислительных модификаций молекулы плазминогена, идентифицированные с помощью ВЭЖХ-МС / МС

Иванов В.С.[1], Юрина Л.В.[1], Васильева А.Д.[1], Азарова Д.Ю.[1], Бугрова А.Е.[1], Индейкина М.И.[1,2], Кононихин А.С.[2,3], Николаев Е.Н.[4], Розенфельд М.А.[1]
[1] *Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН, Москва, Россия*
[2]*Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н Семенова РАН, Институт энергетических проблем химической физики им. В.Л. Тальрозе РАН, Москва, Россия*
[3]*Московский физико-технический институт, Долгопрудный, Россия*
[4]*Сколковский институт науки и технологий, Сколково, Россия*
E-mail: ivvlad-95@yandex.ru

Белки являются основными мишенями для активных форм кислорода. Окислительные модификации белков могут привести к нарушению их структуры и функциональности. Плазминоген является предшественником плазмина, который, в свою очередь, играет важную роль во внутрисосудистом тромболизисе. Плазминоген является совершенно неисследованным белком плазмы в вопросах относительно его посттрансляционных окислительных модификаций.

Впервые с помощью высокоэффективной жидкостной хроматографии в сочетании с тандемной масс-спектрометрией (ВЭЖХ МС/МС) были проанализированы особенности индуцированных окислительных модификаций как плазминогена, так и плазмина. Также была изучена ферментативная активность плазмина, образованного из окисленного различным количеством гипохлорита плазминогена. Полученные данные ВЭЖХ-МС/МС показали, что умеренное количество окислителя вовлекало в окисление только домены KR-2, KR-4 и SP, тогда как при более высоком количестве окислителя все структурные области плазминогена и плазмина были окислены. Наибольшее количество сайтов окисления было обусловлено поврежденными химически остатками метионина и ароматическими аминокислотами, среди которых триптофаны, которые являются наиболее доступными для окислителя. Окисление плазмина привело к образованию дополнительных центров окисления, отсутствующих в окисленном плазминогене. Сделан вывод, что менее свернутая структура плазмина по сравнению с компактной структурой плазминогена становится более уязвимой для действия АФК. Обсуждается антиоксидантная роль метиониновых остатков в сохранении структурной целостности ключевых аминокислотных остатков плазминогена.

Данные масс-спектрометрии были получены при поддержке гранта Российского Научного Фонда (проект № 16-14-00181).

Влияние молекулярно-массовых характеристик и гидрофильно-гидрофобного баланса на мицеллобразование при синтезе амфифильных нанокорпускулярных носителей лекарств

Ивановская Е.В., Серегина Т.С., Деревнин И.А., Мендруль В.В., Лусс А.Л., Дятлов В.А.
Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева, Москва, Россия
E-mail: kivanovskaia27@gmail.com

Эндкепированный амфифильный поливинилпирролидон и поверхностно-активные олигомеры, получаемые гидролитической поликонденсацией аддуктов по двойной связи эфиров 2-цианоакриловой кислоты [1], применяются в качестве нанокорпускулярных носителей лекарств и генов. Их эффективность решающим образом зависит как от размера самоорганизующихся капсул, так и от молекулярной массы олигомеров, формирующих стенку.

Измерение молекулярно-массовых характеристик поверхностно-активных полимеров и олигомеров, образующих ассоциаты в растворах, остается труднорешаемой научной и практической задачей. В настоящей работе предложена методика определения молекулярно-массовых характеристик и размеров асоциатов поверхностно-активных олигомеров в органических растворителях с использованием комбинации комплекса физико-химических методов: динамического светорассеяния, статического многоуглового светорассеяния.

Рис. 1. Образование нанокапсул.

Исследованные полимеры образуют в растворе мицеллы двух типов (однослойные и двухслойные) однако в случае инкапсулирования гидрофобных веществ образуются только однослойные мицеллы.

Из всех исследованных методов определения молекулярно массовых характеристик и размеров мицелл для измерения молекулярной массы подходит метод концевых групп ЯМР и ГПХ в органическом растворителе. Статическое светорассеяние не пригодно для определения молекулярных масс и дает сильно завышенные результаты.

Список литературы

[1] Dyatlov V.A., Maleev V.I. // Int. Application No PCT/IE 94/000018. 1994. Int. Publication No WO95/026371. 1995.

Синтез и свойства комплексов двухпалубных тетра-4-[4-(1-метил-1-фенилэтил)фенокси]фталоцианинов с редкоземельными металлами

Казарян К.Ю., Налимова К.А., Тихомирова Т.В., Вашурин А.С.
Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия
E-mail: tararjkina@mail.ru

Настоящее сообщение посвящено синтезу и исследованию спектральных свойств металлокомплексов двухпалубного тетра-4-[4-(1-метил-1-фенилэтил)фенокси]фталоцианина с неодимом и лантаном.

Синтез осуществляли двумя способами: либо темпатной конденсацией 4-[4-(1-метил-1-фенилэтил)фенокси]фталонитрила (**1**) в *изо*-амиловом спирте с ацетатами/ацетилацетонатами лантана или неодима в присутствие ДБУ, либо металлированием солями лантана или неодима тетра-4-[4-(1-метил-1-фенилэтил)фенокси]фталоцианина в кипящем *о*-ДХБ в присутствии ДБУ. Контроль реакции осуществляли спектрально. Полученную реакционную массу обрабатывали смесью воды со спиртом, образовавшийся осадок отфильтровывали и высушивали. Очистку целевого продукта привлечением колоночной хроматографии. Строение всех полученных соединений подтверждали методами MALDI-TOF-спектрометрией, ИК и электронной спектроскопией.

Изучены спектральные свойства синтезированных комплексов в органических растворителях. Показано, что положение основной полосы поглощения батохромно сдвигается с увеличением ионного радиуса металла.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 17-73-20017) с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ФГБОУ ВО «ИГХТУ».

Влияние акридиновых красителей на полимеризацию метилметакрилата в условиях облучения светом УФ-А диапазона

Калинина А.А., Лизякина О.С., Ваганова Л.Б., Гришин Д.Ф.
Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия
E-mail: kalialex@mail.ru

Синтез полимеров с участием фотооблучения является перспективной альтернативой термической полимеризации. Благодаря простоте синтеза и снижению вероятности протекания побочных реакций, в последние годы воздействие света используется и при получении полимеров в контролируемом режиме [1]. В частности [2], йодорганические соединения в сочетании с некоторыми аминами при облучении светом видимой области спектра позволяют получать полимеры с заданными молекулярно-массовыми характеристиками.

9-Аминоакридин (1)

Риванол (2)

Акридиновый желтый (3)

Целью данной работы явилось изучение роли акридиновых красителей **1-3** в процессах фотополимеризации метилметакрилата (**MMA**) в участием йодистого цианизопропила (**CP-I**) в комбинации с пентаметилдиэтилентриамином (**PMDETA**) или триэтиламином (**Et_3N**).

Установлено, что в условиях облучения светом УФ-А диапазона даже в присутствии кислорода воздуха Et_3N и PMDETA являются эффективными комплексообразователями. Значение скорости полимеризации MMA с участием CP-I / PMDETA выше, чем CP-I / Et_3N. Однако для CP-I / Et_3N характерно лучшее соответствие теоретически возможным значениям молекулярных масс (**M_n**), а коэффициенты полидисперсности составляют ~1.5-1.8.

Введение красителей **1-3** незначительно изменяет выход полимера за заданный промежуток времени при использовании CP-I / PMDETA. При этом наблюдается увеличение скоростей полимеризации в случае CP-I / Et_3N. Линейный рост M_n полиMMA с увеличением конверсии сохраняется, а коэффициенты полидисперсности синтезированных образцов равны ~1.4-1.5.

Проведено сравнение молекулярно-массовых характеристик полиMMA, полученного с участием систем CP-I / амин / акридиновый краситель в присутствии и отсутствии кислорода.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 20-03-00150).

Список литературы

[1] Pan X. et al. // Progress in Polymer Science. 2016. V. 62. P. 73–125.
[2] Ohtsuki A., Goto A., Kaji H. // Macromolecules. 2013. V. 46. P. 96−102.

Синтез новых карборановых комплексов рутения (II), содержащих тридентатные триазотные лиганды

Кальтенберг А.А., Сомов Н.В., Гришин И.Д.
Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия
E-mail: a.a.kaltenberg@yandex.ru

Химия карборановых кластеров рутения – актуальное направление в области металлокомплексного катализа. К настоящему времени накоплен большой материал по синтезу и исследованию парамагнитных рутенакарборанов, содержащих бидентатные дифосфиновые лиганды. Указанные комплексы способны выступать в качестве катализаторов процессов радикальной полимеризации по механизму ATRP. В ходе процесса наблюдается линейный рост молекулярной массы, а образующиеся при этом полимеры имеют низкие коэффициенты полидисперсности. Особенностью полимеризации, катализируемой вышеописанными комплексами, является относительно низкая скорость процесса (конверсия/время) в отсутствии восстанавливающих агентов [1].

В данной работе представлен синтез новых карборановых комплексов рутения (II), содержащих тридентатные триазотные лиганды (схема 1). Так, в ходе реакции известного 3,3-бис(трифенилфосфин)-3-гидридо-3-хлор-3,1,2-*клозо*-дикарболлилрутения с bpta, bpipa и bpma образуются новые комплексы рутения **2-4** с выходами 66.4, 50 и 60% соответственно. Впервые полученные комплексы выделены в чистом виде и охарактеризованы физико-химическими методами анализа: ЯМР, ИК, масс-спектрометрии и рентгеноструктурного анализа. Проведены пробные эксперименты по катализу контролируемой радикальной полимеризации под действием систем на основе полученных соединений.

2. N-N-N = bpta = $(C_5H_4NCH_2)_2NBu^t$
3. N-N-N = bpipa = $(C_5H_4NCH_2)_2NPr^i$
4. N-N-N = bpma = $(C_5H_4NCH_2)_2NMe$

Схема 1. Синтез новых рутенакарборанов (II), содержащих триазотные лиганды.

Работа выполнена при поддержке РНФ (проект 18-73-10092).

Список литературы

[1] Гришин И.Д., Киселева Н.Е., Дьячихин Д.И. др. // Изв. АН. Сер.хим. 2015. Т. 8. С. 1942.

Сравнение каталитической активности металл-органических каркасных структур в реакции эпоксидирования метиловых эфиров жирных кислот

Канаков Е.А., Уварова В.Д., Чарыкова Т.А., Отопкова К.В., Есипович А.Л.
Дзержинский политехнический институт (филиал) НГТУ им. Р.Е. Алексеева, Дзержинск, Россия
E-mail: kan-evg@mail.ru

Металл-органические каркасы (МОК) представляют собой координационные полимеры, в которых ионы металлов связаны друг с другом с помощью полидентатных лигандов-линкеров. В последние годы большое количество исследований посвящено изучению возможности использования в качестве катализаторов нанесенных на МОК полиоксометаллатов (ПОМ).

В данной работе проведено сравнение каталитической активности фосфорновольфрамовой кислоты (PW12) и ее производных, встроенных в структуру МОК типа MIL-100 и MIL-101, в процессе эпоксидирования метиловых эфиров жирных кислот (МЭЖК) пероксидом водорода.

Синтезированы МОК PW12-Cr-MIL-100 и PW12-Cr-MIL-101, в которых соединяющими лигандами являются 1,3,5-бензолтрикарбоновая кислота и 1,4-бензолдикарбоновая кислота, соответственно. Полученные катализаторы дополнительно обрабатывались пероксидом водорода для перевода фосфорновольфрамовой кислоты PW12 в пероксокомплекс Venturello – $\{PO_4[WO(O_2)_2]_4\}^{3-}$ (PW4).

Полученные катализаторы были испытаны в реакции эпоксидирования МЭЖК (температура – 70 ºС, мольное соотношение МЭЖК:H_2O_2=1:8, растворитель – ацетонитрил, содержание катализатора – 15.5 г/л). Результаты каталитических испытаний представлены в таблице 1.

Таблица 1. Результаты каталитических испытаний через 1 час проведения процесса.

Катализатор	Конверсия МЭЖК, %	Селективность по эпоксидам, %	Конверсия пероксида водорода, %
PW12-Cr-MIL-100	23,1	16,9	48,2
PW12-Cr-MIL-101	61,0	10,6	69,0
PW4-Cr-MIL-100	89,2	51,4	96,9
PW4-Cr-MIL-101	71,4	22,9	90,8

Как видно из таблицы 1, при переводе фосфорновольфрамовой PW12 в PW4 значительно увеличивается каталитическая активность катализаторов. При этом наиболее предпочтительной структурой МОК является MIL-100. Это согласуется с результатами компьютерного моделирования, которые показали, что данная структура обладает меньшим кинетическим диаметром ячейки, 6Å против 12Å в MIL-101, что приводит к меньшему вымыванию ПОМ в процессе перевода PW12 в PW4.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-33-00550.

Термолиз 3-азидо-4-гетарилтиено[2,3-*b*]пиридинов: пиридотиено[3,2-*b*]индолы или 2,7-нафтиридины?

Канищева Е.А., Василин В.К., Строганова Т.А., Крапивин Г.Д.
Кубанский государственный технологический университет, Краснодар, Россия
E-mail: evelika25@mail.ru

Создание доступных методов синтеза новых гетероциклических систем, перспективных с точки зрения поиска и выявления веществ, обладающих биологической и фармакологической активностью – важная проблема синтетической гетероциклической химии. Последнее время исследования нашей группы ученных направлено на установление взаимосвязи между строением субстрата, условиями проведения процесса и направленностью протекающих превращений.

Ранее показано [1], что при термолизе 3-азидо-2-(нитрофенил)тиенопиридинов с алкильным радикалом в положении 4 тиенопиридинового каркаса формирование пиррольного кольца в ходе термолиза азидогруппы является единственным возможным направлением гетероциклизации.

Изучение направленности и селективности реакции на примере азидов **1а-в**, содержащих фурановый цикл в положении 4 тиенопиридинового фрагмента, наглядно демонстрирует, что, несмотря на возможность альтернативной циклизации (направление *b*), единственными выделенными продуктами термолиза соответствующих азидов являются пиридо[3',2':4,5]тиено[3,2-*b*]индолы **2а-в** (направление *a*).

1, 2 а *R = Fur; X = H [**20а** (54%)];*
б *R = Ph; X = H [**20б** (56%)];*
в *R = Ph; X = Me [**20в** (73%)].*

Схема 1

Работа выполнена при финансовой поддержке Федерального государственного бюджетного учреждения «Российский Фонд фундаментальных исследований» (РФФИ), договор №18-33-00184/18.

Список литературы

[1]. Kanishcheva E.A., Vasilin V.K., Kasimova D.R., et al. // Chem. Heterocycl. Compd. 2013. V. 48. P. 1883.

Синтез органических гибридов на основе модифицированных пектинов и их флокулирующие свойства

Кашина Е.С., Занина И.О., Голдобина С.С., Проскурина В.Е., Галяметдинов Ю.Г.
Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия
E-mail: shabrova.93@mail.ru

Использование природных полимеров в качестве альтернативы синтетическим флокулянтам имеет ряд преимуществ, однако, во многих случаях требуются более высокие концентрации для достижения эквивалентной флокулирующей способности. В связи с этим исследования, направленные на разработку новых продуктов на основе природных образцов в комбинации с синтетическими полимерами являются актуальными и позволяют увеличить функциональность в характере их воздействия на устойчивость дисперсных систем. В режиме свободного оседания проведен сравнительный анализ концентрации и флокулирующего поведения органических гибридов на основе модифицированных полисахаридов (яблочный и цитрусовый пектин) и катионного сополимера акриламида с гидрохлоридом диметиламиноэтилметакрилата (М $3{,}8\cdot10^6$ и β = 4 мол. %) на процесс седиментации модельной дисперсной системы – суспензии SiO_2 в водной и водно-солевой (NaCl) средах. Флокуляция изучена на суспензии диоксида кремния ($\overline{R} = 1{,}9\cdot10^{-6}$ м, $\rho = 1{,}92\cdot10^3$ кг/м^3). Модифицированные образцы на основе яблочного и цитрусового пектинов были получены методом химического взаимодействия исходного пектина с катионным мономером – (1,2-эпоксипропил) триэтиламмоний хлоридом в щелочной среде [1]. Органические гибриды были получены смешением водных растворов катионного сополимера акриламида и модифицированных образцов при комнатных условиях без проведения полимеризации в оптимальных соотношениях 1:3; 1:1 и 3:1. По данным седиментационного анализа в системах с участием гибридных образцов наблюдалось увеличение флокулирующей способности по сравнению с индивидуальными полимерами. Установлено различие по флокулирующим показателям органических гибридов в водной и водно-солевой средах, обусловленное влиянием ионов электролита Na^+ и Cl^- на электроповерхностные свойства частиц суспензии диоксида кремния.

Синтезированные органические гибриды могут быть использованы для оптимизации технологии направленного регулирования седиментационной устойчивости сложных многокомпонентных дисперсных систем.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ (№ 18-03-00099).

Список литературы

[1] Проскурина В.Е., Шаброва Е.С., Рахматуллина А.П., Галяметдинов Ю.Г. // Журнал прикладной химии. 2017. Т. 90. С. 1378-1384.

Влияние галогенных связей вещество•••растворитель на растворимость металлоорганических комплексов

Кашина М.В., Кинжалов М.А.
Санкт-Петербургский государственный университет,
Санкт-Петербург, Россия
E-mail: st040562@student.spbu.ru

Металлорганические соединения проявляют биологическую активность, могут входить в состав лекарств, а также быть катализаторами химических реакций. Эффективность их использования зависит от выбора растворителя, который должен хорошо растворять эти вещества и не реагировать с ними. Процесс растворения включает в себя различные типы межмолекулярных нековалентных взаимодействий между растворенным веществом и растворителем. Среди них наиболее исследован вклад водородных связей, в то время как влияние галогенных связей (ГС) редко учитывается и нуждается в детальном изучении.

Для исследования вклада ГС в растворимость комплексов синтезирован ряд изоцианидных комплексов Pd(II) и Pt(II) $[MX_2(CNC_6H_4X')_2]$ (**1**–**16**) в качестве модельных соединений и изучена их растворимость в галоалкановых растворителях. Установлено, что растворимость металлокомплексов растет с увеличением положительного электростатического потенциала на атоме галогена в молекуле растворителя (способности к образованию ГС) [1]. Так CH_2I_2 – растворитель с наибольшей потенциалом – растворяет в 2–15 раз лучше по сравнению с $CDCl_3$ – наиболее часто используемого в спектроскопии ЯМР. Данная тенденция продемонстрирована на более, чем 20 металлоорганических соединениях различного строения. Показано, что ГС вещество•••растворитель могут эффективно увеличивать растворимость соединений.

Рис. 1. Пример кристаллических структур индивидуального комплекса $[PdI_2(CNC_6H_4Br)_2]$ (слева) и его кристаллосольвата с CH_2I_2 (справа).

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (18-33-20073) и РНФ (17-73-10130). Исследования проведены с использованием оборудования ресурсного центра Научного парка СПбГУ «Рентгенодифракционные методы исследования», «Магнитно-резонансные методы исследования», «Методы анализа состава вещества».

Список литературы

[1] Kinzhalov M.A., Kashina M.V. et al. // Angew. Chemie Int. Ed. 2018. V. 57. 12785.

Применение карбоксилатов тетрафенилсурьмы в синтезе металлорганических сополимеров стирола

Кипелкин Е.В. [1], Гущин А.В.[2]
[1] *Школа юного исследователя Института прикладной физики РАН, Нижний Новгород, Россия*
[2]*Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия*
E-mail: kipelkin_e@mail.ru

Получение металлосодержащих полимеров – одно из активно развивающихся направлений химии высокомолекулярных соединений. Модифицирование полимеров соединениями металлов позволяет получать новые материалы с интересными свойствами, которыми сами органические высокомолекулярные соединения не обладают [1-3].

В качестве металлоорганических мономеров использованы метакрилат и кротонат тетрафенилсурьмы. Получены образцы с содержанием МОС до 5%. Они представляют собой прозрачные стекла, хорошо растворимые в органических растворителях, что обусловлено отсутствием сшивки. Полимеризацию проводили до глубоких степеней конверсии с использованием дополимеризации при повышенной температуре. В качестве инициатора использовался пероксид бензоила (0.3% масс.), стирол полимеризовали при 80°С в течение 30 ч с дополимеризацией при 100°С в течение 2 ч.

Выяснено, что полученные пластмассы действительно являются сополимерами. Количество остаточного мономера низкое и в образцах варьируется в пределах 0.1 – 0.5%. Изучены молекулярно-массовые характеристики полимеров и обнаружено, что введение металлорганики в полимер почти не влияет на среднюю молекулярную массу сополимера. Полученные сополимеры могут быть применены в качестве пластмассовых сцинтилляторов и обладают высокой радиационной стойкостью.

Список литературы

[1] Помогайло А.Д., Савостьянов В.С. / М.: Химия. 1988. 384 с.
[2] Захаров Л.Н. / Справ, изд. 2-е изд., перераб. и доп. Л.; Химия. 1991.
[3] Коллмен Дж., Хигедас Л., Нортон Дж., Финке Р. / Пер. с англ. под ред. Белецкой И. П. М.: Мир. 1989.

Производные фенотиазина и феноксазина как эффективные катализаторы фотоконтролируемой полимеризации метакриловых мономеров по механизму Metal-Free ATRP

Князева Н.А., Грушин П.Н., Гришин И.Д.
Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия
E-mail: knyaseva2012@yandex.ru

Актуальным методом получения высокомолекулярных соединений с заданными значениями молекулярных масс является фотоконтролируемая радикальная полимеризация по механизму с переносом атома, известная как Metal – Free Atom Transfer Radical Polymerization (Metal – Free ATRP). Ее принцип основан на использовании органических катализаторов, которые не содержат в своем составе металлов, что позволяет применять получаемые полимеры в электронике и медицине. Процесс основан на возбуждении катализатора под действием электромагнитного излучения и последующем обратимом переносе атома галогена между ним и растущим макрорадикалом, приводящим к пофрагментарному росту цепи (схема 1) [1].

Схема 1

Нами были изучены процессы полимеризации с использованием арильных производных фенотиазина и феноксазина в качестве катализаторов. Полимеризацию проводили в дегазированных ампулах при мольном соотношении реагентов [мономер]:[инициатор]:[катализатор] = 100 : 1 : 0,1. Возбуждение фотокатализатора осуществлялось с использованием источников излучения с длинами волн ~360 и ~400 нм. Исследования показали возможность протекания процесса полимеризации метакриловых мономеров в указанных условиях. Реализация механизма Metal – Free ATRP подтверждается наличием «живых» цепей, зафиксированных методов времяпролетной масс-спектрометрии с источником МАЛДИ. Исследовано влияние растворителя, природы инициатора и длины волны излучения на скорость полимеризации и полидисперсность образцов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект 18-73-10092).

Список литературы

[1] Fors B.P., Hawker C.J. // Angew. Chem. Int. Ed. 2012. V. 51. P. 8850-8853.

Пергалогенированные аналоги субфталоцианина как новые перспективные акцепторные материалы нефуллеренового типа для фотовольтаики

Ковкова У.П., Скворцов И.А.
Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия
E-mail: kovkova.ulya@mail.ru

Поиск оптимальной комбинации донор/акцептор является наиболее важной задачей для конструирования фотовольтаических ячеек с максимально эффективным преобразованием солнечной энергии. Среди Наиболее популярными акцепторами являются фуллерен и его аналоги, которые имеют ряд существенных недостатков, ограничивающих их использование [1]. В связи с этим, получение и изучение акцепторов нефуллеренового типа является актуальной темой. На данный момент в качестве таких акцепоторов исследуются пергалогенированные субфталоцианины (додека- и гекса-галогенированные как симметричного, так и несимметричного строения [2]).

При соконденсации тетрафторфталодинитрила и 5,6-дихлорпиразин-2,3-дикарбонитрила в присутствии хлорида бора в п-ксилоле, нами была получена серия пергалогенированных субпорфиразинов, содержащих дихлорпиразиновые и тетрафторбензольные фрагменты. Таким образом мы одновременно сочетаем в макроцикле два фактора, усиливающих акцепторные свойства макроцикла - электроотрицательность галогена и электроно-дефицитный характер пиразиновых колец. Строение полученных макроциклов было охарактеризовано с помощью MALDI-TOF масс-спектрометрии и ЯМР-спектроскопии (^{11}B, ^{13}C, ^{19}F). Изучены спектрально-люминесцентные характеристики и особенности электронного строения.

Работа поддержана Российским Научным Фондом (грант №17-13-01522).

Список литературы

[1] Chunhui Duan et. al. // Angew. Chem. Int. Ed. 2017. V. 56. P. 148 –152.
[2] Sullivan P. et. al. // J Phys Chem C. 2014. 118: 14813−14823.

Новый способ получения 9-цианоакридина

Козлов А.Ш., Кострюков С.Г.
Национальный исследовательский Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарёва, Саранск, Россия
E-mail: kozloff.artur2012@yandex.ru

9-Цианоакридин представляет собой перспективный синтон для получения различных функциональных производных акридина, которые интересны как исходные вещества для синтеза стабильных электроноизбыточных радикалов. В настоящее времени основным способом получения 9-цианоакридина **1** является реакция 9-хлоракридина с цианидом калия [1]. Основной недостаток данного метода высокая токсичность KCN, поэтому разработка более безопасных методов получения соединения **1** является актуальной задачей.

Нами разработан новый бесцианидный метод синтеза 9-цианоакридина **1** из 9-формилакридина **2**. Соединение **2** было получено окислением доступного 9-метилакридина диоксидом селена. 9-Формилакридин был превращен в нитрил **1** по реакции с солянокислым гидроксиламином в диметилсульфоксиде без каких-либо дополнительных катализаторов с высоким препаративным выходом. Механизм реакции предполагает образование в качестве промежуточного продукта оксима соединения **2**, который дегидратирует при взаимодействии с образовавшимся из ДМСО и HCl с солью оксисульфония.

Доказательство строения соединения **1** основано на данных спектров ИК и ЯМР. Так, в ИК спектре наблюдается характерная для CN-группы полоса поглощения при ~ 2227 см$^{-1}$, спектры ЯМР ^{1}H и ^{13}C совпадают с литературными данными [2].

Список литературы

[1] Miyashita A., Suzuki Y., Ohta K., Higashino T. // Heterocycles. 1994. V. 39. Iss. 1. P. 345–356.
[2] Bobin M., Kwast A., Wróbel Z. // Tetrahedron. 2007. V. 63. Iss. 45. P. 11048-11054.

Олигоимиды с пропаргиловыми термореакционными фрагментами – синтез и свойства

Колесников Т.И.[1], Цегельская А.Ю.[1], Дутов М.Д.[2], Кузнецов А.А.[1]
[1]*Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН, Москва, Россия*
[2] *Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва, Россия*
E-mail: kolesnikov@ispm.ru

ПКМ (полимерные композиционные материалы) прочно закрепились на рынке конструкционных материалов, и в последние годы их использование продолжает расти. Они являются уникальной группой материалов, часто используемых в автомобильной, аэрокосмической, морской и военной промышленности. ПКМ значительно легче традиционных материалов, а также обладают хорошими механическими свойствами, высокой коррозийной стойкостью, хорошо формуются и обладают способностью к гашению механических колебаний. Ароматические полиимиды (ПИ) являются перспективными связующими для ПКМ: они обладают высокой термо- и теплостойкостью, отличными механическими свойствами и низкое влагопоглощение. Однако ПИ плохо перерабатываются из-за высокой жесткости цепи и сильного межмолекулярного взаимодействия. Поэтому для ПКМ с полиимидной матрицей используют реакционные олигоимиды (ОИ).

Для синтеза ОИ был использован новый мономер, 5-пропаргил-окси-1,3-дифенилдиамин. Использование его в качестве сомономера дает возможность синтезировать олигоимиды с боковой пропаргиловой группой. Так же он позволяет независимо регулировать как количество сшивок в конечной макромолекуле, так и длину полимерной цепи между сшивками. Преимуществом пропаргиловой группы является способность сшиваться без выделения низкомолекулярных веществ. На основе этого мономера был получен ряд высокомолекулярных соединений с разной степенью полимеризации экологичным методом – в расплаве бензойной кислоты. [1] Структура полученных олигомеров, представленная на рисунке 1 (n = 4, 9).

Рис. 1. Структура полученных олигоимидов.

Была подтверждена структура синтезированных соединений. Изучены свойства синтезированных олигомеров и сшитых матриц, полученных на их основе. Разработанные материалы имеют потенциал использования в качестве матрицы для ПКМ.

Список литературы

[1] Kuznetsov A.A. // High Performance Polymers. 2000. V. 12. P. 445-460.

Двухпалубные сэндвичевые комплексы лантанидов, содержащие хромофоры 5-(2-хинолил)тетрабензопорфирина и фталоцианина

Коптяев А.И., Галанин Н.Е.
Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия
E-mail: nik-galanin@yandex.ru

Комплексы лантанидов с тетрапиррольными макрогетероциклическими соединениями, например, порфиринами или фталоцианинами, перспективны для практического применения в различных областях науки и техники. Среди них наименее изучены гетеролигандные соединения, содержащие фрагменты тетрабензопорфиринов и фталоцианинов.

В этой связи, в настоящей работе разработан селективный метод синтеза 5-(2-хинолил)тетрабензопорфирина. Последний послужил основой для синтеза сэндвичевых комплексов лантанидов (**1 – 5**).

M = La (**1**), Nd (**2**), Gd (**3**), Er (**4**), Lu (**5**)

Соединения **1 – 5** являются веществами темно-зеленого цвета, хорошо растворимыми в широком ряду органических растворителей. Их состав и строение подтверждали элементным анализом, масс-спектрометрией MALDI-TOF, колебательной и ЯМР ^{1}H спектроскопией.

При исследовании электронно-оптических свойств комплексов **1 – 5** установлено, что положения полос поглощения в спектрах поглощения как «зеленых», так и «синих» форм комплексов линейно зависят от ионных радиусов металлов.

Электрохимические исследования показали, что комплексы **1 – 5**, по сравнению с аналогичными дифталоцианинами, более склонны к окислению и значительно труднее восстанавливаются.

Термоустойчивость синтезированных соединений изучена методом синхронного термического анализа в инертной атмосфере. Установлено, что с ростом ионных радиусов металлов устойчивость комплексов к термодеструкции повышается, причем зависимость температуры начала разложения комплексов от ионных радиусов металлов также близка к линейной.

Скрининг, изучения механизма взаимодействия и синтез потенциальных агонистов RORγt

Кораблев И.А., Румянцев М.С., Краюхина Е.С.
Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева, Нижний Новгород, Россия
E-mail: kia778@yandex.ru

Тритерпеноиды широко распространены в растительном мире, а благодаря подтвержденным противовоспалительным и противоопухолевым свойствам таких веществ, активно развивается направление, связанное с повышением их эффективности за счет химической модификации. В ходе работ по поиску агонистов орфанного ядерного рецептора RORγt для последующего синтеза наиболее перспективных соединений и тестирования их эффективности при иммунотерапии был проведен предварительный скрининг производных бетулина, а также других молекул с последующим определением характера взаимодействий и энергий удерживания лиганда рецептором при помощи молекулярной динамики. Докинг и молекулярная динамика были выполнены при помощи AutoDock и силового поля Yasara2 соответственно.

Согласно полученным расчетным данным, тетрагидропираниловые эфиры бетулина (ТГПБ) продемонстрировали сильное связывание с гидрофобным карманом RORγt (Рис. 1). При этом было установлено, что значения энергий взаимодействия доменов на основе ТГПБ существенно превышают значения, рассчитанные как для других производных тритерпеноидов, так и для ряда специфичных натуральных (холестерол и аналоги) и синтетических лигандов, описанных в литературе.

Анализ водородных связей в зоне контакта лиганда с рецептором указывает на то, что предложенные структуры являются агонистами RORγt. Наиболее перспективные соединения были синтезированы и выделены в чистом виде при помощи методов препаративной хроматографии, а их структура подтверждена комплексом спектральных методов.

Рис. 1. Взаимодействие 28-тетрагидропиранилового эфира бетулина с RORγt.

Однореакторные методы получения халькогенсодержащих аннелированных пиридинов

Корнилова Ю.С., Козадаева А.В., Деревянкина М.А., Дяченко И.В.
Луганский национальный университет имени Тараса Шевченко, Луганск
E-mail: ivladya87@mail.ru

В последнее время интенсивно развивается направление многокомпонентных реакций, что обуславливается стремлением к экономии растворителей, энергии и времени при получении сложных функционализированных ансамблей циклов [1]. Ранее нами систематизированы методы синтеза алицикло[*c*]аннелированных пиридинов [2].

В настоящем исследовании этот метод мы применили для синтеза халькогенсодержащих алицикло[*b*]аннелированных пиридинов **1**. Схема конденсации состоит во взаимодействии енаминов **2** с замещенными акрилонитрилами **3** в растворе ДМФА при комнатной температуре. Дальнейщее добавление в реакционную смесь алкилгалогенидов **4** и двухкратного избытка водного раствора КОН приводит к формированию гетероциклических систем **1**. Енаминокетоны **5** конденсируются с СН-кислотами **6** и алкилгалогенидами **4** до производных частично гидрированных изохинолинов **7** (схема 1).

n = 1, 2; X = O, S, Se; R = Alk, Ar, Het; R^1 = Alk, Ar; R^2 = AlkCO, ArCO, ArNHCO, CN; Hlg = Cl, Br.

Схема 1. Синтез халькогенсодержащих аннелированных пиридинов.

Строение полученных соединений подтверждено ИК-, ЯМР^{1}Н-, ЯМР^{13}С- и масс-спектрометрией.

Список литературы

[1] Дяченко И.В., Калашник И.Н., Дяченко В.Д. и др. // Журнал органической химии. 2019. Т. 55. С. 1273-1286.
[2] Дяченко И.В., Дяченко В.Д. // Журнал органической химии. 2017. Т. 53. С. 1735-1754.

О взаимодействии производных трицикло[4.1.0.0^{2,7}]гептана с триметил(тозилэтинил)силаном

Коровин Д.Ю., Мастерова Ю.Ю., Кострюков С.Г.
Национальный исследовательский Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарёва, Саранск, Россия
E-mail: masterova.yu@gmail.com

В работе [1] было установлено, что трицикло[4.1.0.0^{2,7}]гептан **1** и его некоторые 1-замещённые производные в условиях фотохимического и термического инициирования реагируют с (фенилэтинил)сульфонами с образованием моноаддуктов бицикло[3.1.1]гептанового (норпинанового) строения – продуктов присоединения реагентов по центральной бициклобутановой связи C^1–C^7. В продолжение этих исследований нами были изучены реакции незамещённого **1**, а также 1-метил- и 1-фенилзамещённых трициклогептанов **2, 3** с триметил(тозилэтинил)силаном. Взаимодействие реактантов проводили в CH_2Cl_2 при 20°C в плотно закрытых кварцевых пробирках при УФ облучении. В результате были получены норпинаны **4**–**6** с преобладанием в реакционных смесях продуктов *анти*-присоединения **4a**–**6a**.

1–3 **4a–6a** **4b–6b**

R=H (**1**,**4**), Me (**2**,**5**), Ph (**3**,**6**)

Для разделения реакционных смесей применяли флеш-хроматографию на силикагеле и кристаллизацию. Доказательство строения соединений **4**–**6** основано на их спектральных характеристиках. Так, в ИК спектрах наблюдаются интенсивные полосы поглощения при ~ 1320 и 1150 см$^{-1}$, соответствующие симметричным и антисимметричным валентным колебаниям сульфо-группы, а также характеристические полосы валентных колебаний дизамещённой тройной связи при 2134–2350 см$^{-1}$ слабой интенсивности. В спектрах ЯМР ^{13}C соединений **4**–**6** присутствуют 5 сигналов ожидаемой интенсивности и положения, соответствующие углеродным атомам норпинанового остова молекул, а также интенсивный сигнал Me_3Si-группы (~ 0.12 м.д.) и сигналы атомов углерода фрагмента C≡C в области 89–105 м.д. Отнесение конфигурации заместителей в стереоизомерах проводили по спектрам ЯМР ^{1}H с учётом известных структурно-спектральных корреляций [2].

Список литературы

[1] Vasin V.A., Masterova Yu.Yu., Razin V.V. // Canadian Journal of Chemistry. 2013. V. 91. № 6. P. 465–471.
[2] Васин В.А., Романова Э.В., Кострюков С.Г., Разин В.В. // Журнал органической химии. 1999. Т. 35. Вып. 8. С. 1189–1195.

Исследования закономерностей синтеза N-[3-(диметиламино)пропил]ацетамидов

Коротаев М.С., Зольнова А.Д., Ширшин К.К.
Нижегородский государственный технический университет им. Р.А. Алексеева, Нижний Новгород, Россия
E-mail: kkshirshin@mail.ru

Синтез алифатических амидов различного строения, несмотря на многолетние исследования и большие достижения в этой области, продолжает оставаться перспективным направлением развития современной органической химии. Интерес к соединениям данного класса обусловлен, в первую очередь, широким спектром фактического или потенциального применения таких соединений.

В последнее десятилетие было опубликовано значительное количество работ, посвящённых изучению закономерностей синтеза амидов на основе диметиламинопропиламина (ДМАПА). В данных работах авторами предлагаются различные каталитические (в частности, суперосновные катализаторы) и некаталитические (избыточное давление, микроволновое облучение) способы ускорения реакции амидирования. Особый интерес вызывают работы, в которых авторами сообщается о каталитической активности оксидов переходных металлов, смешанных оксидов и солей металлов в реакции амидирования. Так, например, введение в систему добавок смешанного оксида кобальта значительно ускоряет скорость реакции амидирования метиловых эфиров жирных кислот ДМАПА. Стоит отметить, что для синтеза соответствующих ацетамидов подобных исследований не проводилось.

По результатам проведённых экспериментов было установлено, что скорость реакции амидирования эфиров (метил-, этил-, пропил-, бутил-) уксусной кислоты ДМАПА при 50 °С близка к нулю. Добавки традиционного для реакций амидирования катализатора гидроксида натрия в незначительной степени влияют на скорость процесса. Введение в систему ацетатов двухвалентных металлов, напротив, приводит к значительному увеличению начальных скоростей реакции. На основании проведённых экспериментов составлен ряд активности ацетатов металлов (Pb>>Mn>Co>Cu>Ni), из которого следует, что наибольшую каталитическую активность проявляют ацетаты свинца и марганца. Многократное увеличение начальной скорости реакции амидирования в присутствии указанных выше ацетатов наблюдается во всех четырёх изучаемых системах.

Таким образом, поиск новых высокоактивных контактов для реакций амидирования эфиров и установление принципов каталитического ускорения соответствующих реакций являются перспективными направлениями будущих исследований в органической химии.

Многокомпонентный синтез 4-алкилзамещённых никотинонитрилов и их некоторые гетероциклизации

Косова В.А., Копытина Е.В., Сидельникова В.О., Дяченко И.В.
Луганский национальный университет имени Тараса Шевченко, Луганск
E-mail: ivladya87@mail.ru

Цианотиоацетамид **1** является многофункциональным реагентом и широко применяется в органическом синтезе [1]. В нашем исследовании он использован в качестве СН-кислоты, последовательно взаимодействуя с алифатическими альдегидами **2**, ацетоацетанилидами **3** и алкилирующими реагентами **4** в основной среде, что привело к образованию новых функционализированных 4-алкилзамещённых никотинонитрилов **5**. Схема их образования была рассмотрена нами ранее [2]. Дальнейшая обработка соединений **5** водным раствором КОН привела к потенциально биологически активным производным тиено[2,3-*b*]пиридинов **6** [3, 4], которые при кипячении в кислой среде с циклоалканонами **7** дают спирозамещённые полигетероциклические системы **8** (схема 1).

n = 1, 2; Z = AlkO, Ar, ArNH, NH_2; Hlg = Cl, Br.

Схема 1. Синтез функционализированных никотинонитрилов и их химические свойства.

Строение полученных соединений подтверждено ИК-, ЯМР^{1}Н-, ЯМР^{13}С- и масс-спектрометрией.

Список литературы

[1] Дяченко В.Д., Дяченко И.В., Ненайденко В.Г. // Успехи химии. 2018. Т. 87. С. 1-27.
[2] Дяченко И.В., Калашник И.Н., Дяченко В.Д. и др. // Журнал органической химии. 2019. Т. 55. С. 1127-1143.
[3] Дяченко И.В., Дяченко В.Д., Дороватовский П.В. и др. // Химия гетероциклических соединений. 2019. Т. 55. С. 442-447.
[4] Litvinov V.P., Dotsenko V.V., Krivokolysko S.G. In: Katritzky AR (ed) Advances in heterocyclic chemistry. 2007. Vol. 93. Elsevier, Oxford: P. 117.

Синтез и свойства тетра-4-(3,5-ди-трет-бутилоксибензоил)фталоцианин меди

Кострова Е.А., Малясова А.С., Хелевина О.Г., Майзлиш В.Е.
Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия
E-mail: bubnalla@yandex.ru

Среди многообразия органических соединений особый интерес вызывают фталонитрилы и фталоцианины благодаря их необычному сочетанию свойств: легкость получения, высокая термическая, химическая и фотостабильность.

В данной работе был получен 3,4-дицианофенил-3,5-ди-*трет*-бутилбензоат **1** путем о-ацилирования 4-гидроксифталонитрила ди(*трет*-бутил)бензойной кислотой. Из полученного фталонитрила **1** темплатным методом был синтезирован тетра-4-(3,5-ди-трет-бутилоксибензоил)фталоцианин меди **2**.

1 **2**

Полученные соединения **1** и **2** охарактеризованы методами ИК- и ^{1}H ЯМР спектроскопии, масс-спектрометрии, дифференциальной сканирующей калориметрии, термогравиметрического и элементного анализа.

Исследование физико-химических свойств проведено с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ФГБОУ ВО «ИГХТУ».

Влияние уровня экспрессии фермента поли(АДФ-рибоза)полимеразы 1 (PARP1) на экспрессию и активность белков участников эксцизионной репарации оснований

Кочеткова А.С., Ильина Е.С., Кутузов М.М., Ходырева С.Н.
Институт химической биологии и фундаментальной медицины СО РАН, Новосибирск, Россия
Новосибирский государственный исследовательский университет, Новосибирск, Россия
E-mail: kochetkovaalina96@gmail.com

Поддержание целостности генома относится к числу наиболее важных функций клетки. За сохранение его стабильности у высших эукариот отвечает ряд ферментативных систем, исправляющих повреждения ДНК – систем репарации. По пути эксцизионной репарации оснований (BER) удаляются повреждения, связанные с неправильной структурой канонических азотистых оснований. Фермент поли(АДФ-рибоза)полимераза 1 (PARP1) - один из ключевых регуляторов BER , выполняющий функцию «сенсора» повреждений ДНК и ускоряющий процесс их восстановления. Таким образом, ингибирование его активности в опухолевых клетках в перспективе может предотвращать развитие злокачественных новообразований.

Целью данной работы являлось изучение влияние экспрессии фермента PARP1 на экспрессию и активность других функциональных и регуляторных белков BER. В исследовании использовались клеточные линии HEK-293T и HEK-293T-P1SH (со сниженным содержанием PARP1). Обе линии были предварительно обработаны перекисью водорода в течение 2 и 18 часов для оценки влияния на работу BER снижения экспрессии PARP1 совместно с окислительным стрессом.

Белковые экстракты обеих клеточных линий применялись для функционального анализа ферментов. Анализ на уровень поли(АДФ)рибозилирования для линии HEK-293T-P1SH показал снижение эффективности работы PARP1 с увеличением времени окисления. Между экстрактами из контрольных и подверженных окислению в течение 18 часов клеток эта разница составила почти 2 раза. Проводилось сравнение в работе ферментов в экстрактах этих клеточных линий на различных этапах BER. В результате было отмечено снижение эффективности удаление урацила из цепи ДНК экстрактами линии HEK-293T-P1SH. Образовавшийся в процессе апуриновый/апиримидиновый сайт одинаково эффективно расщеплялся экстрактами обеих клеточных линий. Перекисное окисление также не повлияло на процесс.

ДНК-полимеразная активность у экстрактов из линии HEK-293T-P1SH оказалась выше. В экстрактах со сниженным содержанием PARP1 достройка цепи идёт на 5-10% эффективнее и наблюдается больше вариантов продуктов с различной длинной синтезированной цепи.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ №17-00-00097.

Сополимеры на основе полиэтиленгликольфумарата с акриловой кислотой

Буркеев М.Ж., Кудайберген Г.К., Жуманазарова Г.М., Хамитова Т.О.
Карагандинский государственный университет
имени академика Е.А. Букетова, Караганда, Казахстан
E-mail: gulshahar90@mail.ru

Ненасыщенные полиэфиры интересны для теоретических и практических исследований, так как наряду с простотой, экономичностью получения, содержат в своем составе ненасыщенные двойные связи, что делает возможным получение на их основе объекты пространственно-сшитого строения [1].

В работе исследована бинарная радикальная сополимеризация полиэтиленгликольфумарата [2] с акриловой кислотой в среде диоксана при различных мольных соотношениях исходной мономерной смеси. Дилатометрическим методом изучена кинетика реакции сополимеризации. Интегральным методом Майо-Льюиса, Файнмана-Росса и Келена-Тюдоша [3] рассчитаны константы и параметры радикальной сополимеризации. На основании констант сополимеразации по уравнению Алфрея-Прайса [3] рассчитаны параметры Q-e. Результаты кинетических исследований показывают, что с повышением мольной доли акриловой кислоты в растворе увеличиваются скорость реакции и сорбционная способность сополимеров. Установлено, что при сополимеризации акриловой кислоты с полиэтиленгликольфумаратом последний характеризуется меньшей реакционной способностью. Показано, что степень ненасыщенности сополимеров прямо пропорциональна содержанию полиэтиленгликольфумарата в составе исходной мономерной смеси.

Полученные результаты демонстрируют возможности управления физико-химическими свойствами сополимеров на основе полиэтиленгликольфумарата и акриловой кислоты посредством изменения исходного состава полимерной смеси.

Список литературы

[1] Бениг Г.В. / М.: Химия. 1968. 253 с.
[2] Патент № 31052. / Буркеев М.Ж., Тажбаев Е.М. и др.; опубл. 16.03.2016. 8 с.
[3] Гладышев Г.П., Попов В.А. / М.: Наука. 1974. 340 с.

Создание фоторасщепляемых агентов комбинированной терапии опухолевых заболеваний

Кузьмина Н.С., Нючев А.В., Отвагин В.Ф., Федоров А.Ю.
Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия
E-mail: kuzmina.ns2014@gmail.com

Разработана стратегия синтеза гибридных фотоактивных конъюгатов, состоящих из фотоактивного фрагмента на основе синтетического порфирина (Ps), линкера, терапевтического агента (комбретастатина А4), а также гидрофильных групп [1]. В данной работе использован фоторасщепляемый *о*-нитробензильный линкер, который связывает лекарственный препарат в неактивной форме и высвобождает его при облучении светом (рис.1.). Также действие света позволяет активировать химиотерапевтический препарат - цис-комбретастатин А4, - образующийся при изомеризации низкотоксичной транс-формы [2].

Рис. 1.

Предложенные методики синтеза и полученные конъюгаты могут стать основой для создания комбинированных таргетных препаратов диагностического и/или терапевтического назначения.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 18-33-20041).

Список литературы

[1] Otvagin V. F., Nyuchev A. V., Kuzmina N. S., et al. // European Journal of Medicinal Chemistry. 2018. V. 144. P. 740 – 750.
[2] Scherer K. M., Bisby R. H., Botchway S. W., et al. // Journal of Biomedical Optics. 2015. V. 20(5). P. 051004-1 – 051004-6.

Каталитическая активность металлоорганических каркасных соединений на основе окта-карбоксифталоцианинатов цинка и кобальта

Кулев В.А., Головашова Е.С.
Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия
E-mail: slava.kulev@mail.ru

Фталоцианины, помимо традиционного использования в качестве пигментов и красителей находят применение в качестве материалов для нелинейной оптики, компонентов солнечных батарей, фотосенсибилизаторов, а также в качестве катализаторов различных химических реакций, и т.д.

Интерес к фталоцианинам объясняется, с одной стороны, относительной легкостью их получения, а с другой – уникальным сочетанием физико-химических свойств: интенсивным поглощением в видимой и ближней ИК-области спектра, высокой термической, химической и фотостабильностью.

Не меньший интерес для исследователей представляют металлоорганические каркасные структуры (МОКС) - это координационные полимеры, в которых ионы металлов связаны друг с другом с помощью полидентатных лигандов-линкеров. Одной из наиболее перспективных областей применения этих соединений является их применение в качестве катализаторов [1].

Было показано, что удобным строительным блоком таких соединений является окта-карбоксифталоцианинаты металлов.

В данной работе был осуществлен синтез металлорганического каркасного соединения на основе октакарбоксифталоцнанинатов кобальта ($CoPc(COOH)_8$) и цинка ($ZnPc(COOH)_8$), изучены их физико-химические свойства.

Фотокаталитическое окисление органических соединений кислородом воздуха является одним из наиболее перспективных методов их химической модификации, так как не требует дополнительных энергозатрат и расхода других реагентов. В данной работе изучена кинетика взаимодействия МОКС на основе окта-карбоксифталоцианината, как гетерогенного катализатора окисления, с аскорбиновой кислотой. Получены зависимости скорости реакции от концентрации катализатора.

Высокая каталитическая активность данного комплекса в сочетании с доступностью катализатора обуславливают несомненную перспективу применения этого катализатора.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 18-33-00456_мол_а).

Список литературы

[1] Функциональные материалы на основе тетрапиррольных макрогетероциклических соединений/ под ред Койфмана О.И. М.: Ленанд. 2019.

Полимерные материалы, содержащие водные дисперсии полианилина

Курбатов В.Г.
Ярославский государственный технический университет, Ярославль, Россия
E-mail: kurbatovvg@list.ru

Совмещение водных дисперсных систем и ПАНи будет оказывать существенное влияние на эксплуатационные свойства формируемых из таких композиций покрытий. Это позволяет говорить об актуальности исследования свойств покрытий, сформированных на основе совмещенных водных дисперсных систем и ПАНи.

Водные дисперсии полианилина были получены путем окислительной полимеризации анилина в присутствии персульфата аммония и различных поверхностно-активных веществ. В качестве пленкообразующего были использованы водные дисперсии (мет)акрилового сополимера и эмульсия алкидно-уретанового олигомера. Содержание водных дисперсий в материале варьировалось от 0 до 15%. Формирование покрытий на основе совмещенных дисперсий (мет)акриловго сополимера и полианилина осуществлялось при температуре 20±2°С, а на основе алкидно-уретанового олигомера при 110±2°С.

Устойчивость совмещенных дисперсий на основе эмульсии алкидно-уретанового олигомера и полианилина оставалась неизменной в течении длительного времени хранения. Введение полианилина в алкидно-уретановую композицию приводит к росту содержания сетчатого полимера в покрытии. Причем при введении допированного полианилина увеличение сетчатого полимера наблюдается при содержаниях до 5%. Дальнейшее увеличение содержания допированного ПАНи приводит к гидролизу сложноэфирных связей в олигомере. Для недопированного содержание гель-фракции в покрытиях возрастает во всем исследуемом диапазоне содержаний. Изменение содержания сетчатого полимера привело к изменению как физико-механических, так и защитных свойств покрытий.

При совмещении водных дисперсий (мет)акриловго сополимера и полианилина была оценена стабильность полученного материала. При повышенных содержаниях дисперсии полианилина (15%) наблюдалась коагуляция (мет)акрилового сополимера. Показано, что при невысоких содержаниях полианилина до 5% увеличивается предел прочности покрытий, а также модуль упругости. При более высоких содержаниях в покрытиях наблюдались агрегаты частиц полианилина, которые приводили к преждевременному разрушению покрытия. Защитные свойства таких покрытий существенно повышались при введении даже 5% полианилина.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-33-00503 мол «а».

Взаимодействие димера малононтрила с циклогексаноном

Курскова А.О.[1], Фролов К.А.[1], Кривоколыско С.Г.[1], Доценко В.В.[2,3]
[1]*Лаборатория «Химэкс», Луганский национальный университет им. Владимира Даля, Луганск, Украина*
[2]*Кубанский государственный университет, Краснодар, Россия*
[3]*Северо-Кавказский федеральный университет, Ставрополь, Россия*
E-mail: kursanna120293@gmail.com

Димер малононитрила (2-аминопропен-1,1,3-трикарбонитрил) (**1**) показал себя как многофункциональный реагент в синтезе карбо- и гетероциклических соединений [1]. В литературе имеется мало сведений о синтезе продуктов конденсации димера **1** с кетонами в условиях реакции Кнёвенагеля [2].

Продолжая наши исследования в области химии димера малононитрила, мы решили воспроизвести способ получения соединения **2** и изучить возможность получения новых полинитрилов на его основе.

При проведении реакции димера **1** с циклогексаноном в условиях кипячения в бензоле в присутствии пиперидина и AcOH в течение 6 ч с насадкой Дина-Старка [2] нам не удалось получить соединение **2**, поскольку образовался продукт дальнейшей внутримолекулярной циклизации по Торпу-Циглеру –2,4-диамино-5,6,7,8-тетрагидронафталина-1,3-дикарбонитрила (**3**) с выходом 40% (рис. 1). Строение полученного соединения **3** доказано с привлечением методов двумерной ЯМР-спектроскопии (^{1}H-^{13}C HSQC, ^{1}H-^{13}C HMBC). Ранее соединение **3** было получено с выходом 54% реакцией малононитрила с циклогексилиденмалононитрилом [3].

Рис. 1. Получение 2,4-диамино-5,6,7,8-тетрагидронафталина-1,3-дикарбонитрила.

Таким образом, нами установлено, что в ходе реакции циклогексанона с димером малононитрила вместо продукта конденсации по Кневенагелю образуется продукт его дальнейшей циклизации по Торпу-Циглеру.

Список литературы

[1] Доценко В.В., Кривоколыско С.Г., Семенова А.М. // ХГС. 2018. Т. 54. С. 989.
[2] Junek H., Thierrichter B., Wibmer P. // Monatsh. Chem. 1979. V. 110. P. 483.
[3] El-Sayed A.M., Abdel-Ghany H. J. // Heterocycl. Chem. 2000. V. 37. P. 1233.

Разработка и исследование галлиевых и марганцевых комплексов на основе гуаназола. Перспективы клинического применения

Кустова Т.В., Родзаевский М.М., Данилова Е.А.
Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия
E-mail: melenchuktv@mail.ru

Комплексные соединения многих переходных элементов, в том числе галлия или марганца могут обладать широким набором полезных свойств, для которых химия комплексных соединений с гетероциклическими продуктами еще недостаточно изучена [1-2].

В работе приведены данные по комплексообразованию гуаназола с солями Ga (III) и Mn (II). Показано, что в зависимости от условий синтеза (осушенный метанол; смесь толуол/диэтиловый эфир) и природы аниона (фторид, хлорид, нитрат, сульфат) могут образовываться соединения различного состава/типа.

Строение синтезированных соединений установлено на основании данных масс-спектрометрии, электронной, колебательной, ЯМР спектроскопии, элементного и рентгеноструктурного анализа.

Авторами [3,4] показано, что 3,5-диамино-1H-1,2,4-триазол активен против лейкемии L 1210, лейкемии K 1964, тучных клеток опухоли P 815, а также других экспериментальных опухолей.

Таким образом, анализ литературы указывает на то, что получение потенциальных противоопухолевых препаратов основано на особом интересе к производным 1,2,4-триазола, а именно к 3,5-диамино-1H-1,2,4-триазолу.

Совокупность полученных нами результатов позволят исследовать ряд комплексных соединений гуаназола для проведения дальнейших физико-химических и биологических исследований. Обсуждается использование синтезированных соединений в антибактериальной ФДТ.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 18-73-00217). Исследование физико-химических свойств проведено с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ФГБОУ ВО «ИГХТУ».

Список литературы

[1] Khedr A.M., Garber M., Eman H., Abd El-Zaher // Chines J. of Chem. 2011. V. 29(6). P. 1124-1132.
[2] Chitambar C.R., Purpi D.P., Jeffrey W., et al. // J. Pharmacol. Exp. Ther. 2007. V. 322 (3). P. 1228−1236.
[3] Adamson R.H. In Antineoplastic and immunosuppressive agents: part II/ Sartorelli A.C., Johns D.G. Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag Berlin Heidelberg. 1975. P. 877–880.
[4] Данилова Е.А. // Дис. на соиск. учен. степ. док. хим. наук (02.00.03) / ИГХТУ, Иваново. 2011. 399 с.

Реакции биметаллического комплекса [(dpp-bian)GaNa(DME)$_2$] с гетерокумуленами

Кушнерова О.А., Додонов В.А., Федюшкин И.Л.
Институт металлорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН, Нижний Новгород, Россия
E-mail: dodonov@iomc.ras.ru

Активация малых молекул, таких как N_2, H_2, CO_2, SO_2 является одной из современных задач в координационной химии. Недавно было показано, что соединение редокс-активного лиганда dpp-bian и галлия, дигаллан [(dpp-bian)Ga–Ga(dpp-bian)] (dpp-bian = 1,2-бис[(2,6-ди-изо-пропилфенил)имино]аценафтен), способно активировать SO_2 [1], однако, оно оказалось инертно в отношении CO_2. Для активации этой молекулы было предложено использовать комплекс [(dpp-bian)GaNa(DME)$_2$], который обладает более высоким восстановительным потенциалом.

Действительно, комплекс [(dpp-bian)GaNa(DME)$_2$] активирует CO_2 с образованием [(dpp-bian)Ga(CO_2)$_2$Ga(dpp-bian)][Na(DME)$_2$]$_2$ (Рис. 1). Последующая обработка полученного аддукта PhNCO и Ph_2CCO приводит к производным карбаминовой и гидроксокарбоновой кислот. Комплексы были получены в индивидуальном состоянии, охарактеризованы спектрально, а также РСА.

Рис. 1. Взаимодействие [(dpp-bian)GaNa(DME)$_2$] с CO_2.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ № 19-73-00294.

Список литературы

[1] Fedushkin I.L., Skatova A.A., Dodonov V.A., et al. // Inorg. Chem. 2016. Т. 55. С. 9047-9056.

Синтез камфорохинона по реакции Райли в условиях неактивного освещения

Лаптева И.Н.
Средняя школа № 27, Дзержинск, Россия
E-mail: iv10923874560@gmail.com

С развитием медицины возрастает необходимость экономически выгодного производства все более совершенных материалов и биополимеров. Входящий в них SDR-модулятор вступает в связь с камфорохиноном, тем самым регулируя кинетику реакции полимеризации. Целью работы был подбор условий для реакции Райли, позволяющих осуществить синтез камфорохинона на ее основе в условиях действующего производства, а также осуществить синтез камфорохинона по реакции Райли в условиях неактивного освещения.

В ходе работы осуществлен синтез необходимых компонентов и получен камфорохинон по реакции Райли, проведенной в условиях неактивного освещения. Проведены эксперименты по хроматографическому определению содержания остатка камфоры в продукте (не превышает 2%), отделению фазы элементарного селена от реакционной массы на воронке Бюхнера, экстракции и промывке камфорохинона, отгонке хлористого метилена на роторно-плёночном испарителе.

Найдены условия, позволяющие увеличить скорость реакции Райли, вследствие чего стало возможным получение каморхинона в условиях действующего производства. Полученную экономически выгодную методику возможно применить для организации производства в промышленных масштабах в целях реализации в медицине нового принципа заполнения полостей, который наиболее эффективен за счет снижения полимеризационного стресса до 60%.

Исследовательская работа проводилась на базах ОАО «Химтранзит», г. Дзержинск Нижегородской области (генеральный директор Шутов П.Г.), МБОУ «Средняя школа №27» г. Дзержинск Нижегородской области.

Список литературы

[1] Кнуненц И.Л., Бахаровский Г.Я., Бусеев А.И., и др. / Ж- Малоновый эфир. Государственное научное издательство «Советская энциклопедия». М, 1963.
[2] Материалы лабораторных исследований ОАО «Химтранзит».

Фармакокинетические исследования нового противовоспалительного лекарственного средства индоментила и его метаболита

Леонов К.А.[1], Вишенкова Д.А.[2]
[1]*ООО «Инновационные фармакологические разработки», Томск, Россия*
[2]*Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Томск, Россия*
E-mail: leonov_k90@mail.ru

Терапевтические эффекты нестероидных противовоспалительных препаратов сделали их востребованными для лечения воспалительных и дегенеративных заболеваний опорно-двигательного аппарата. Однако все эти препараты имеют серьезные недостатки в случаях длительного применения, связанные с поражением органов желудочно-кишечного тракта. Открытие новых препаратов для лечения хронического воспаления без побочных эффектов является одной из ключевых задач для фармацевтической промышленности [1].

Разработанное инновационное лекарственное средство на основе ментилового эфира индометацина – индоментил (рис. 1) имеет ряд преимуществ в сравнении с известными анальгетиками [2-3].

Рис. 1. Структурная формула индоментила.

В процессе доклинических испытаний нового лекарственного вещества проводили фармакокинетические исследования фармацевтической субстанции и готовых лекарственных форм на ее основе с использованием лабораторных животных. Количественное определение индоментила и его метаболита в плазме крови и тканях органов осуществляли методом ВЭЖХ/МС/МС по разработанным и валидированным методикам. По полученным значениям концентраций рассчитывали фармакокинетические параметры, позволившие определить путь и дозу введения препарата, а также установить закономерности всасывания и выведения нового соединения.

Список литературы

[1] Насонов Е.Л. // Врач. 2002. № 4. С. 15–19.
[2] Mitchell J.A., Akarasereenont P., Thiemermann C., et al. // Proc Natl Acad Sci USA. 1993. V. 90 (24). P. 11693-11697.
[3] Qandil A.M. // Int J Mol Sci. 2012. V. 13. P. 17244-17274.

Полимерные покрытия на основе хитозана с бактерицидными свойствами

Лизон А.П.[1], Гусейнова М.А.[2]
[1] *Школа юного исследователя Института прикладной физики РАН, Нижний Новгород, Россия*
[2]*Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия*
E-mail: nastya.lizn@gmail.com

Травматизм был и остается одной из самых распространенных проблем нарушения костной ткани. В практике при объемных нарушениях костной ткани широко используются имплантаты на основе титана и его сплавов благодаря их чрезвычайной легкости и биосовместимости. При этом существует риск адсорбции на них бактерий организма и формирование на поверхности имплантата токсичной биопленки.

В этой связи актуальной является задача создания защитной оболочки с антибактериальными свойствами на поверхности имплантата. Для ее создания наиболее широко используются защитные клеи на основе полиметилметакрилата с включением в его матрицу препарат. Однако полиметилметакрилат представляет собой синтетический небиодеградируемый полимер.

Данное исследование посвящено разработке композиции на основе хитозана, обладающей бактерицидными свойствами, для защиты титановых имплантатов от биообрастания, а также разработке способа их нанесения на титановые пластины электрофоретическим методом.

Изучена подвижность растворов хитозана в кислотах с различной концентрацией растворенного вещества. С помощью электрофореза показано, что оптимальными характеристиками нанесения на титановые пластины обладает 3% раствор хитозана в 1.5% уксусной кислоте. Для придания покрытиям бактерицидных свойств использованы наночастицы серебра. Проведено исследование характеристик поверхности и прочности покрытия, а также его поведения в физиологическом растворе.

Фотополимеризация метилметакрилата с участием ксантона и красителей на его основе

Лизякина О.С., Ваганова Л.Б., Гришин И.Д.
Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия
E-mail: oksana.94.02@mail.ru

Реакции органического синтеза и полимеризации под воздействием света широко используется в микроэлектронике, 3D-печати, оптике, стоматологии и медицине для получения материалов с заданными характеристиками [1].

Целью работы явилось изучение полимеризации метилметакрилата (**ММА**) с участием ксантона (**1**) и красителей (**2-5**) в сочетании с йодорганическими соединениями. Облучение проводилось светом УФ-А и видимой области спектра в присутствии и отсутствии кислорода воздуха.

1

2

3

4

5

Показано, что 2-йод-2-метилпропилонитрил (**CP-I**) является инициатором полимеризации ММА вне зависимости от наличия кислорода в системе и в области видимого света, и при облучении светом УФ-А, что хорошо соотносится с данными [2]. Конверсии мономера невысоки (~ 40%), однако наблюдается линейный рост среднечисленной молекулярной массы (**M_n**) полиММА с конверсией, а коэффициенты полидисперсности снижаются до 1.3.

Использование инициирующей системы **CP-I / краситель** позволяет увеличить скорости полимеризации, сохраняя при этом линейный рост M_n от конверсии ММА. В случае применения диметилсульфоксида как растворителя коэффициенты полидисперсности остаются на уровне 1.3-1.4, а в диметилацетамиде увеличиваются до 1.7-1.9. Йодистый изоамил, йодсукцинимид и йодистый изобутил не инициируют полимеризацию ММА вне зависимости от области спектра облучения и вида красителя.

Таким образом, на способность ксантенового красителя инициировать фотополимеризацию ММА, а также характеристики синтезированного полиММА оказывает влияние область спектра, используемого для облучения, мощность источника света, соотношение мономер / инициатор / краситель, строение красителя, а также природа инициатора и растворителя.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект №18-43-520016).

Список литературы

[1] Corrigan N., Shanmugam S., Xu J., Boyer C. // Chem. Soc. Rev. 2016. V. 45. P. 6165.
[2] Ohtsuki A., Goto A., Kaji H. // Macromolecules. 2013. V. 46. P. 96.

Особенности комплексообразованияинвертированного порфирина с солями кобальта и цинка

Лихонина А.Е., Березин Д.Б.
Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия
E-mail: talanovaanastasiya@mail.ru

Порфириноиды с инвертированными пиррольными кольцами обладают рядом необычных свойств, нехарактерных для собственно порфиринов (H_2P), например, способностью к образованиюкаталитически активных комплексов с металлами в необычных степенях окисления(Ni(III), Ag(III), Rh(I)) [1].

Целью настоящей работы стало исследование концентрационной и температурной зависимости скорости реакции комплексообразования(1)инвертированного аналога тетрафенилпорфирина ($H_2[^2N^{21}CH]TPP$, таутомер **a**, λ_I=730нм) сацетатами кобальта(II) и цинка(II). Реакцию (1)контролировали спектрофотометрически в среде диметилформамида (DMF), в котором инвертированный лиганд существует в виде таутомера **b** ($H[^2NH^{21}CH]TPP$, λ_I=700нм)[2]. Из полученных данных рассчитаны наблюдаемые ($k_{эф}$) и истинные (k_v) константы скорости, а также активационные параметры (E_a, $\Delta S^{\neq}$)реакции (1).

$$H[^2NH^{21}CH]TPP + M(OAc)_2 \rightarrow (AcO)M[^2NH^{21}CH]TPP + HOAc \qquad (1)$$

Реакция комплексообразования $H[^2NH^{21}CH]TPP$, аналогично реакции (1) у собственно H_2P, протекает в одну спектрально фиксируемую стадию согласно синхронному бимолекулярному механизму $S_{EN}2$ [3].Увеличение концентрации соли с 10- до 100- кратного мольного избытка относительно лиганда не ведет к существенному увеличению, а лишь к удвоению $k_{эф}$, что свидетельствует о невысоком порядке реакции (n) по соли металла в этом растворителе. Реакция (1) с ацетатом цинка(II) проходит существенно быстрее, чем с $Co(OAc)_2$. Таким образом, для рассматриваемого типа аналогов порфиринов характерны основные закономерности комплексообразования, наблюдавшиеся ранее у собственно H_2P [3]. Основной особенностью реакции $H[^2NH^{21}CH]TPP$ является существенное, на несколько порядков, увеличение скорости процесса по сравнению с порфиринами, вызванное асимметричным строением и, как следствие, поляризацией инвертированного макроцикла.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ (проект № 20-03-00153).

Список литературы

[1] Toganoh M., Furuta H. / In: Handbook of porphyrin science / Ed. by Kadish K.M., Smith K.M., Guilard R. Acad. Press: NewYork, 2010. V. 10. P. 295–367.
[2] Березин Д.Б., Мальцев И.А., Семейкин А.С., Болотин В.Л. // Журн. физич. химии. 2005. Т. 79. № 12. С. 2220-2226.
[3] Березин Б.Д. // Теоретич. и эксп. химия. 1973. Т. 9. № 4. С. 500-506.

Исследование высокомолекулярных азотсодержащих соединений тяжелой нефти

Логачева Д.Н., Шатова Е.Н., Кривцова К.Б.
Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Томск, Россия.
E-mail: shatova.logacheva@mail.ru

Азотистые соединения – одна из важнейших групп соединений нефти. Азотсодержащие соединения во многом определяют смачивающую способность нефти, а так же поверхностную активность на границах раздела фаз [1]. В настоящее время азотистые соединения нефти изучены недостаточно для наглядного представления их свойств и механизмов взаимодействия с другими группами углеводородов. Наиболее изученными азотсодержащими соединениями являются порфирины. Порфирины — это тетрапиррольные соединения, производные порфина. С помощью порфиринов осуществляются важнейшие функции в живой природе (фотосинтез, перенос кислорода, транспорт электронов). Одним из природных источников металлпорфиринов является тяжелая нефть, которая содержит большое количество асфальтенов и смол. Металлпорфирины можно экстрагировать из нефти, но в экстракт попадет углеводородная и гетероатомная часть, по этой причине металлпорфирины выделяют из асфальтенов и смол - в них сконцентрирована основная масса порфиринов.

Объектом исследования были выбраны асфальтены нефти Поселкового месторождения. Асфальтены получали «холодным» методом Гольде. Порфирины из полученных асфальтенов выделяли методом кислотной экстракции. Разделение порфиринов проводили с помощью тонкой колоночной хроматографии. Движение порфиринов по колонке хорошо заметно, благодаря их разной окраске. Были получены следующие фракции порфиринов: родо-, этио-, филлопорфирины (Рис. 1), которые исследовали с помощью спектрофотометра «Sprecord UV-VIS».

Рис. 1. Фракции порфиринов: а) родо-, б) этио-, в) филлопорфирины.

Список литературы

[1] Rogacki G. // The Journal of Supercritical Fluids. 2017. V. 128. P. 1–5.
[2] Серебрянникова О.В. // Геохимия порфиринов. Новосибирск: Наука. 1984. С. 22-23.

Каскадный синтез и свойства этил 7-R-4-[2-(диметиламино)винил][1,2,4] триазоло[5,1-c][1,2,4]триазин-3-карбоксилатов

Мавлуд М.Н., Потапов А.Ю., Шихалиев Х.С., Потапов М.А., Грибанова Я.А.
Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия
E-mail:mohammad.najimm@yahoo.com

Бинуклеофильная природа 5-амино-1H-1,2,4-триазолов открывает широкие возможности для синтеза конденсированных азотсодержащих гетероциклов [1].

В литературе имеется пример сочетания 1H-1,2,4-триазоло-5-диазониевой соли с ацетоуксусным эфиром приводящий к образованию метил 4-метилтриазоло[5,1-c][1,2,4]триазинкарбоксилата [2]. Нами установлено, что сочетание триазолодиазониевых солей **1a-d** с ацетоуксусным эфиром приводит к соответствующим гидразонам **2a-d**, однако получить триазоло[5,1-c][1,2,4]триазины **3a-d** по этому методу нам не удалось.

В продолжение исследований нами найдено, что непродолжительное нагревание полученных гидразонов **2a-d** с эквимольным количеством диметилацеталя диметилформамида в среде диметилформамида приводит исключительно к 7-R-4-[2-(диметиламино)винил][1,2,4]триазоло[5,1-c][1,2,4]триазин-3-карбоксилатам **4a-d**, с выходами 66-85%. Конденсацией енаминов 4a-d с первичными аминами и гидразином синтезирован ряд новых 2-R-7-R1-пиридо[4,3-e][1,2,4]триазоло[5,1-c][1,2,4] триазин-6-онов **5a-p**.

Состав и структура полученных в ходе данной работы соединений подтверждены результатами ВЭЖХ анализа и ЯМР ^{1}H спектроскопии.

Список литературы

[1] Ковыгин Ю.А., Шихалиев Х.С., Потапов А.Ю., Крыльский Д.В. // Известия вузов. Химия и химическая технология. 2005. Т. 48, вып. 1. С. 59–60.
[2] Tennant G., Vevers R.J.S. // J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1. 1976. P. 421-428.

Поиск новых ингибиторов тимидинкиназы вируса простого герпеса человека с использованием QSAR-моделирования

Мартынова Ю.З.[1], Хайруллина В.Р.[1], Вахитов Р.Ф.[1], Гимадиева А.Р.[2], Мустафин А.Г.[1,2]
[1]*Башкирский государственный университет, Уфа, Россия*
[2]*Уфимский Институт химии РАН, Уфа, Россия*
E-mail: ylliietta@gmail.com

Целью работы было установление взаимосвязи "структура-активность" в ряду производных 5-этилуридина, N2-гуанина и 6-оксопурина с выраженной ингибиторной активностью в отношении тимидинкиназы (ТК) вируса простого герпеса (ВПГ) первого и второго типа человека [1-3], и построение моделей QSAR на основе этого класса соединений для виртуального скрининга виртуальных библиотек и баз данных. Исследования проводили с использованием программы GUSAR 2013 по методике, описанной в работе [4]. В результате построено шесть статистически значимых устойчивых консенсус моделей QSAR прогноза численных значений IC_{50} для ингибиторов ТК, (табл.1). Они применимы для виртуального скрининга и поиска новых соединений. Дополнительно идентифицированы структурные дескрипторы, позволяющие регулировать активность ингибиторов ТК.

Таблица 1. Статистические характеристики и оценка показателей точности предсказаний значений pIC_{50} по консенсус-моделям M1-M6.

ОВ	Модель	N	$R^2_{ОВ}$	$R^2_{ТВi}$	F	S.D.	$Q^2_{ТВ}$	V
QSPR-модели, построенные на основе QNA-дескрипторов								
ОВ1	M1	71	0,901	0,940	73,413	0,566	0,881	7
ОВ2	M4	70	0,880	0,950	63,737	0,563	0,849	7
QSPR-модели, построенные на основе MNA-дескрипторов								
ОВ1	M2	71	0,898	0,888	84,129	0,575	0,878	6
ОВ2	M5	70	0,890	0,912	64,005	0,538	0,865	7
QSPR-модели, построенные на основе QNA- и MNA-дескрипторов								
ОВ1	M3	71	0,905	0,905	65,851	0,558	0,881	8
ОВ2	M6	70	0,900	0,915	59,662	0,519	0,872	8

Примечание. N – число структур в ОВ; $R^2_{ОВ}$ – коэффициент детерминации, рассчитанный для соединений из ОВ; $R^2_{ТВ}$ – коэффициент детерминации, рассчитанный для соединений из ТВ; Q^2 – коэффициент корреляции, рассчитанный на ОВ при скользящем контроле с исключением по одному; F – критерий Фишера; S.D. –стандартное отклонение; V – число переменных в конечном регрессионном уравнении.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект 19-73-20073).

Список литературы

[1] Martin J. et al. // J. Bioorg. Med. Chem. Lett. 2001. V. 11. P. 1655-1658.
[2] Hildebrand C. et al. // J. Med. Chem. 1990. V. 33. P. 203-206.
[3] Manikowski A. et al // J. Med. Chem. 2005. V. 48. P. 3919-3929.250.
[4] Мартынова Ю.З. и др. // Биомед. химия. 2019. Т.65, № 2. С. 103-113.

Синтез новых енаминкетонов для получения координационных полимеров

Масленникова В.В., Тупиков А.С.,Чистяков Е.М.
Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, Москва, Россия
E-mail: violetta.1998@mail.ru

Координационные полимеры являются достаточно перспективным объектом для исследования и применения в различных областях науки и техники. Такие полимеры можно отнести к классу элементорганических соединений, поскольку их основная цепь состоит из ди- или полифункциональных лигандов, связанных между собой координированным ионом металла. Варьируя состав лиганда или металла можно придать полимеру необходимые свойства [1].

β-дикетоны являются широко распространенными хилатирующими лигандами. Они применяются для синтеза композиционных материалов, которые могут использоваться в газовых сенсорах, в производстве волокон, светообразующих материалов, в качестве экстрагентов металлов, а так же в медицине, так как обладают рядом полезных свойств, например, интенсивной люминесценцией [2].

Поэтому целью настоящей работы был синтез и исследование новых дифункциональных лигандов – бис-β-енаминкетонов, а так же получение координационных полимеров на их основе.

Дифункциональные лиганды получали присоединением дикетона к ароматическому диамину (схема 1).

Схема 1.

Синтез проводили взаимодействием промышленно доступных ацетилацетона и 4,4-диаминодифенилсульфона в среде тетрагидрофурана с добавлением сульфата магния, выступающего в качестве акцептора выделяющейся воды. Продукт очищали перекристаллизацией смесью ацетон-толуол. Полученное соединение представляет собой желтые кристаллы, $T_{пл}$=169°C, растворимые в ацетоне и высокополярных апротонных растворителях.

Список литературы

[1] Brock A.J., Clegg J.K., Li F., Lindoy L.F. // Coordination Chemistry Reviews. Elsevier. 2018.
[2] Шокова Э.А., Ким Дж.К., Ковалев В.В. // Журнал органической химии. 2015. Т. 51. Вып. 6.

О взаимодействии производных трицикло[4.1.0.0^{2,7}]гептана с 2-бромэтансульфобромидом

Мастерова Ю.Ю., Кострюков С.Г.
Национальный исследовательский Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарёва, Саранск, Россия
E-mail: masterova.yu@gmail.com

В работах [1, 2] было установлено, что трицикло[4.1.0.0^{2,7}]гептан и его некоторые 1-замещенные производные легко реагируют с бромметансульфобромидом с образованием моноаддуктов бицикло[3.1.1]гептанового (норпинанового) строения в результате *анти*-стереоселективного присоединения реагента по центральной бициклобутановой связи C^1–C^7. С целью расширения ассортимента галогеналкансульфогалогенидов нами был синтезирован 2-бромэтансульфобромид и исследованы его реакции с трициклогептанами **1**–**3**.

Взаимодействие исходных соединений осуществляли в CH_2Cl_2 при 0°С в течение 10–12 ч. Во всех случаях наблюдали образование с высокими препаративными выходами продуктов присоединения реагента по связи C^1–C^7 субстратов **1**–**3** в виде смеси двух диастереомеров бицикло[3.1.1]гептановой структуры **4**–**6** с преобладанием продуктов *анти*-присоединения.

1–3 **4a–6a** *анти-* **4b–6b** *син-*

R = H (**1**,**4**), Me (**2**,**5**), Ph (**3**,**7**)

Норпинаны **4**–**6** выделены в индивидуальном состоянии колоночной хроматографией на Al_2O_3 и кристаллизацией. Строение, в том числе и конфигурацию диастереомеров определяли с помощью ЯМР ^{1}H и ^{13}C спектроскопии с учётом известных структурно-спектральных корреляций в ряду функциональнозамещённых бицикло[3.1.1]гептанов [2, 3].

Исследовано действие некоторых оснований и нуклеофилов на дибромиды **4**–**6**, при этом обнаружено, что в зависимости от условий реакции и природы заместителя R в субстрате наблюдаются сольволиз, 1,2- и 1,3-дегидробромирование и, при избытке нуклеофила, последующее присоединение по двойной связи винилсульфонильного фрагмента и по C^1–C^7 бициклобутановой связи образующихся продуктов дегидробромирования.

Список литературы

[1] Vasin V.A., Romanova E.V., Kostryukov S.G., Razin V.V. // Mendeleev Communication. 1998. V. 8. Iss. 3. P. 122–125.

[2] Васин В.А., Романова Э.В., Кострюков С.Г., Разин В.В. // Журнал органической химии. 1999. Т. 35. Вып. 8. С. 1189–1195.

[3] Васин В.А., Кострюков С.Г., Разин В.В., Зефиров Н.С. // Журнал органической химии. 1994. Т. 30. Вып. 5. С. 680–685.

Синтез производных диарилметана, содержащих фосфиноксидную группу, на основе кислотно-катализируемой реакции фенолов с фосфорилированными аминоацеталями

Матылицкий К.В.[1,2], Вагапова Л.И.[1], Газизов А.С.[1], Смолобочкин А.В.[1], Бурилов А.Р.[1], Пудовик М.А.[1]

[1]*Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ Казанский научный центр РАН, Казань, Россия*

[2]*Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия*

E-mail: k93box@mail.ru

Производные диарилметана известны своей фармокологической активностью. Эти соединения являются регуляторами аутофагии, концентрации γ-аминомасляной кислоты в синаптической щели, ингибиторами эпоксидгидролазы, обладают антидепрессивным и анксиолитическим действием и т.д. В тоже время, известно, что аминофосфонаты проявляют цитостатические, бактерицидные и инсектицидные свойства. Таким образом, представляет интерес введение в структуру производных диарилметана аминофосфонатного фрагмента, что может привести к усилению биологической активности данных молекул.

С этой целью нами разработан метод синтеза фосфорсодержащих производных диарилметана **2**, основанный на кислотно-катализируемой реакции фосфорилированных аминоацеталей **1** с фенолами. Предложенный метод, в отличие от ранее известных, позволяет получать целевые бифункциональные соединения с хорошими выходами и в одну стадию.

n = 1, 2; R = Tol, Dec, OEt; Alk = Me, Et

Работа осуществлена при финансовой поддержке РФФИ и Правительства Республики Татарстан в рамках научного проекта № 18-43-160004.

Изучение химического строения карбоксиметилцеллюлозы современными методами 1D и 2D ЯМР спектроскопии

Мендруль В.В.[1], Цирульников С.А.[3], Серегина Т.С.[1], Ивановская Е.В.[1], Деревнин И.А.[1], Перегудов А.С.[2], Дятлов В.А.[1]
[1]*РХТУ им. Д.И.Менделеева, Москва, Россия*
[2]*ИНЭОС им. А.Н.Несмеянова РАН, Москва, Россия*
[3]*НИЦЭМ им. Н.Ф.Гамалеи, Москва, Россия*
E-mail: vik.mendrul@yandex.ru

Диальдегидкарбоксиметилцеллюлоза, полученная периодатным окислением карбоксиметилцеллюлозы по реакции Малапрада, является широко распространенным полимером-носителем лекарственных веществ [1]. Однако разница в химическом строении разных образцов КМЦ весьма существенно влияет на процесс и результат её периодатного окисления. Поэтому химическое строение элементарных звеньев фармакологической КМЦ должно быть четко охарактеризовано.

В настоящее время отсутствуют четкие характеристики КМЦ фармакологического качества, позволяющие оценить химическую структуру основной цепи [2]. Данное исследование посвящено изучению разницы в химическом строении фармакологической КМЦ разных типов методами ЯМР 1H и 13C спектроскопии и специальными ЯМР экспериментами, такими как JMODECHO, COSY, HSQC и HMBC, а также изучению возможного влияния этих различий на синтез ДАКМЦ методом периодатного окисления.

КМЦ получают обработкой целлюлозы монохлоруксусной кислотой в щелочной среде. Анализ спектров показал, что образовавшийся полимер содержит два типа заместителей: карбоксиметильные заместители вне кольца у атома C6 ангидроглюкозных звеньев (I), такие звенья могут быть окислены периодатом с образованием ДАКМЦ по обычной методике, а также карбоксиметильные заместители внутри кольца у атома C2 (II) и C3 (III) ангидроглюкозных звеньев, которые не могут быть окислены периодатом с образованием ДАКМЦ. Часть исследованных образцов содержит сложноэфирные группы, присоединенные по положению C6 ангидроглюкозного звена (IV).

Список литературы

[1] Dyatlov V.A., Gumnikova V.I., Grebeneva T.A., et al. // International Polymer Science & Technology. 2013. V. 4. P. 19-26.
[2] Hiroyuki K., Kazuhiro O., Hisaho H., et al. // Carbohydrate Polymers. 2016. V. 146. P. 1-9.

QSAR-моделирование ингибиторов дезоксиуридинтрифосфатазы в ряду некоторых производных 5-бензилурацила

Миниахметова Г.С., Мартынова Ю.З., Хайруллина В.Р., Мустафин А.Г.
Башкирский государственный университет, Уфа, Россия
E-mail: ylliietta@gmail.com

Целью работы было установление взаимосвязи "структура-эффективность ингибирования дезоксиуридинтрифосфатазы (dUTPase)" в ряду некоторых производных 5-бензилурацила по методике, описанной в работах [1-2]. Исследования проводили с использованием программы GUSAR 2013. С использованием метода самосогласованной регрессии (SCR) построено шесть статистически значимых устойчивых консенсус моделей QSAR прогноза численных значений IC_{50} для моделируемых соединений со статистическими параметрами R^2>0,6; Q^2>0,5 (таблица 1). Эти модели применимы для виртуального скрининга и поиска новых соединений с выраженной ингибиторной активностью в отношении dUTPase в ряду производных урацила. Дополнительно идентифицированы структурные дескрипторы, позволяющие регулировать активность ингибиторов данного фермента.

Таблица 1. Статистические характеристики и оценка показателей точности предсказаний значений pIC_{50} по консенсус-моделям M1-M6.

Обучающая выборка	Модель	N	R^2ов	Q^2ов	R^2тв	F	S.D.	V
Модели QSAR, построенные на основе QNA-дескрипторов								
ОВ1	M1	135	0.711	0.637	0.817	21.731	0.482	10
ОВ2	M4	117	0.686	0.608	0.776	16.048	0.467	9
Модели QSAR, построенные на основе MNA-дескрипторов								
ОВ1	M2	135	0.713	0.639	0.805	21.927	0.480	10
ОВ2	M5	117	0.742	0.673	0.786	17.705	0.429	9
Модели QSAR, построенные на основе QNA- и MNA-дескрипторов								
ОВ1	M3	135	0.713	0.642	0.728	22.876	0.473	10
ОВ2	M6	117	0.741	0.671	0.777	17.490	0.430	9

Примечание. N – число структур в ОВ; $R^2_{ОВ}$ – коэффициент детерминации, рассчитанный для соединений из ОВ; $R^2_{ТВ}$ – коэффициент детерминации, рассчитанный для соединений из ТВ; Q^2 – коэффициент корреляции, рассчитанный на ОВ при скользящем контроле с исключением по одному; F – критерий Фишера; S.D. –стандартное отклонение; V – число переменных в конечном регрессионном уравнении.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект 19-73-20073).

Список литературы

[1] Filimonov D.A. et al. // SAR QSAR in Environ. Res. 2009. V. 20. № 7–8. P. 679–709.
[2] Lagunin A. et al. // Molecular Informatics. 2011. V. 30. № 2–3. P. 241–250.
[3] Мартынова Ю.З. и др. // Вестник Баш. у-та. 2019. Т. 24. № 3. С. 573-580.
[4] Мартынова Ю.З. и др. // Биомед. химия. 2019. Т. 65. № 2. С. 103-113.

Биоразлагаемые пористые сорбенты ионов металлов на основе хитозана и модифицированного крахмала

Мирзаева С.Э.[1], Качалова Е.А.[2]
[1]*Школа юного исследователя Института прикладной физики РАН, Нижний Новгород, Россия*
[2]*Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия*
E-mail: sabina_mirzaeva@bk.ru

Целью данной работы является создание биоразлагаемых пористых сорбентов ионов металлов на основе хитозана и модифицированного крахмала.

В ходе данного исследования проведена привитая сополимеризация крахмала и акриламида. Доказано, что при использовании в качестве инициатора полимеризации персульфата аммония выход реакции намного выше, чем в случае использования трехвалентого кобальта. Совмещение с хитозаном проводилось при помощи ультразвукового воздействия.

Для увеличения эффективности сорбции получена трехмерная структура сорбента при помощью пенообразующего агента и сшивки гептаналем. Пористость подтверждена сканирующей электронной микроскопией.

Доказана способность сополимера к биоразложению под действием фермента альфа-амилазы, а также разложение в ходе 30-дневной инкубации образцов с Aspergillus niger в питательной среде.

Рис. 1. Структура блок-сополимера крахмала, хитозана и акриламида.

Список литературы

[1] Хитин и хитозан: природа, получение и применение / Под ред.: Варламова В.П., Немцева С.В., Тихонова В.Е. М.: Российское хитиновое общество. 2010.

Морфологические и размерные характеристики селен-содержащих наносистем на основе амфифильных молекулярных щеток

Митусова К.А., Валуева С.В., Вылегжанина М.Э., Якиманский А.В.
Институт высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург, Россия
E-mail: mitusova.kseniya@mail.ru

Амфифильные молекулярные щетки (**АМЩ**) эффективно используют в нанобиотехнологических разработках для создания на их основе наноконтейнеров в целях солюбилизации гидрофобных лекарственных препаратов или агентов и их адресной доставки. В настоящей работе в качестве загружаемого агента использовали наночастицы биогенного элемента - селена в нуль-валентной форме (**Se^0**). Селен представляет собой гидрофобный неорганический полимер, обладающий комплексом уникальных биомедицинских свойств, одним из которых является высокая противоопухолевая активность [1]. В данной работе были синтезированы и изучены методами атомно-силовой микроскопии (**АСМ**) и динамического светорассеяния селен-содержащие наносистемы (**ССН**) на основе полиимидных «щеток» с узко дисперсными боковыми цепями полиметакриловой кислоты, с фиксируемой плотностью прививки Z=100% и варьируемой степенью полимеризации боковой цепи (**m**). На рис. 1 приведены АСМ-изображения ССН на основе АМЩ с варьируемым параметром m. Видно, что во всех случаях сформировались сферические наноструктуры с близкими размерами R_{ACM} = 40-50 нм, но с различным распределением их в полимерной матрице.

m=112 **m=270** **m=120**

Рис. 1. АСМ-3D изображения (размер скана 3x3 мкм) поверхности пленок, полученных из водных растворов ССН с различной степенью полимеризации боковой цепи АМЩ.

По данным динамического светорассеяния наноструктуры имеют так же близкие размеры R_h = 38 нм (m=112), R_h = 47 нм (m=270) и 41 нм (m=120), но различное распределение по размерам. Полученные результаты могут быть востребованы при разработке новых селен-содержащих соединений для биомедицинских приложений.

Список литературы

[1] Валуева С.В., Боровикова Л.Н., Коренева В.В. и др.// Журнал физической химии. 2007. V. 81[1]. С. 1329-1333.

Синтез и изучение набухания полиакриламидного гидрогеля в смеси ДМСО – вода

Михневич Е.А., Сафронов А.П.
Уральский федеральный университет,
Екатеринбург, Россия
E-mail: emikhnevich93@gmail.com

Редко сшитые гели на основе водорастворимых полимеров представляют собой одни из наиболее интересных объектов исследования. Это обусловлено уникальной способностью данных соединений к сверхсильному набуханию и коллапсу. Одними из наиболее перспективных представителей редко сшитых гелей являются полиакриламидные гидрогели. Они широко применяются для использования в реконструктивной и пластической хирургии.

Настоящая работа посвящена синтезу и изучению набухания полиакриламидного гидрогеля в смеси ДМСО-вода.

Полиакриламидные гели получали методом радикальной полимеризации в воде при комнатной температуре.

Для синтеза гидрогелей использовали акриламид (АА) как мономер производства PANREAC QUIMICA SA (Испания). Концентрация акриламида составляла 2.7 М. Сшивающим агентом служил метилендиакриламид (МДАА) производства MERCK (Германия). Мольное соотношение сшивающего агента к мономеру составляло 1:50, 1:100, 1:200 и 1:300. В роли инициатора реакции полимеризации использовали персульфат аммония (ПСА) марки «чда» по ГОСТ 20478-75, а катализатором реакции полимеризации был N,N,N’,N’-тетраметилен-1,2-диамин (TEMED) производства Sigma Aldrich. Полученные гидрогели промывали в дистиллированной воде в течение двух недель.

Получены зависимости степени набухания полиакриламидных гидрогелей в воде и от содержания ДМСО в водном растворе. Обнаружено, что степень набухания гидрогелей в воде увеличивается с уменьшением степени сшивки. При добавлении ДМСО к воде происходит плавное возрастание степени набухания по мере увеличения концентрации.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-38-90229.

Получение аминооксиметилфосфоновой кислоты для синтеза биологически активных оксимов

Мкртчян А.Б.[1,2], Сольев П.Н.[2]
[1]*Институт молекулярной биологии им. В.А. Энгельгардта РАН, Москва, Россия*
[2]*Российский государственный университет тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия*
E-mail: spartanbot@gmail.com

Гризеофульфин ((1'*S*-транс)-7-хлор-2',4,6-триметокси-6'-метилспиро-[бензофуран-2(3H),1'-[2]циклогексен]-3,4'-дион) является важным биоактивным соединением с широким спектром фармакологического применения благодаря противогрибковым и фунгистатическим свойствам. Однако использование гризеофульвина в фармакологии ограничено низкой растворимостью в воде и, как следствие, низкой пероральной биодоступностью. Расширить применение гризеофульвина можно за счёт повышения его растворимости с помощью создания оксимов введением аминооксиметилфосфоновой кислоты в структуру соединения.

Аминооксиметилфосфоновая кислота была получена нами из промежуточного соединения – диэтил((N-фталимидил)оксиметил)фосфаната, который в свою очередь был получен двумя разными путями. В первом случае тозилировали диэтил(гидроксиметил)фосфанат и выделяли промежуточный тозилат, который далее нуклеофильно замещали N-гидроксифталимидоксидом. Альтернативным путем диэтил((N-фталимидил)оксиметил)фосфанат получали в одну стадию при помощи реакции Мицунобу. Далее при обработке гидразин-гидратом образуется диэтиламинооксиметилфосфонат, у которого деблокируются этиловые эфиры при помощи триметилбромсилана и последовательно раствором соды [1].

Все продукты выделяли с помощью экстракции и колоночной хроматографии, структуру и чистоту соединений подтверждали методами ^{1}H, ^{13}C, ^{31}P ЯМР, высокоэффективной жидкостной хроматографии, и масс-спектрометрией.

Полученная аминооксиметилфосфоновая кислота является удобным клик-реагентом для получения водорастворимых оксимов. Изучена реакция аминооксиметилфосфоновой кислоты и её производных с гризеофульвином, а также биологическая активность и стабильность полученных конъюгатов.

Список литературы

[1] Solyev P.N., Jasko M.V., Kleymenova A.A., et al. // Organic & Biomolecular Chemistry. 2015. V. 13. № 44. P. 10946-10956.

Синтез и исследование бифункционально-замещенных фталоцианинов с электрон-акцепторными группами

Можаев С.К., Ерзунов Д.А., Вашурин А.С.
Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия
E-mail: ivanov@mail.ru

Материалы на основе макрогетероциклических соединений уже давно зарекомендовали себя в таких сферах деятельности человека, как медицина, оптика, электроэнергетика, промышленность и т.д. [1]. Существует большое количество синтетических производных фталоцианинов с теми или иными заместителями на периферии, придающими молекуле перспективные прикладные свойства [2]. Бифункциональное замещение же позволяет расширить диапазон использования подобных материалов, разрешая такие проблемы, как, к примеру, низкая растворимость или низкая реакционная активность координационного центра комплекса, посредством введения подходящих группировок.

Так, в данной работе был осуществлён синтез фениленбисоксидинитрофталодинитрилов с различным замещением в центральном фрагменте и на их основе были получены бифункционально-замещенные металлофталоцианинаты ряда d-элементов. Синтез нитрила осуществлялся посредством нуклеофильного замещения атома брома в 4-бром-5-нитрофталодинитриле при взаимодействии с изомерами дигидроксибензола. Комплексы получали согласно [3], посредством темплатного сплавления в недостатке металла во избежание протекания полимеризационных процессов. Очистку осуществляли последовательно, посредством конечной хроматографии на силикагель и гель-проникающей хроматографии на геле Bio-Beads S-X1.

Для полученных комплексов были исследованы спектральные свойства в ряде органических растворителей, определены условия их существования моно мерной и агрегированной формах при различных условиях. Проведено изучение экстра-координационных свойств на примере взаимодействия с моно- и бидентатными малыми органическими лигандами. Произведено сравнение изученных свойств с моно-замещенными фталоцианинатами.

Работа выполнена при финансовой поддержке стипендии Президента Российской Федерации, проект СП-541.2019.4.

Список литературы

[1] McRae E.K.S., Nevonen D.E., McKenna S.A., Nemykin V.N. // Journal of Inorganic Biochemistry. 2019. V. 199. P. 110793.
[2] Sen P., Sindelo A., Mafukidze D.M., Nyokong T. // Synthetic Metals. V. 258. P. 116203.
[3] Erzunov D.A., Vashurin A.S., Koifman O.I. // Russian Chemical Bulletin. International Edition. 2018. V. 67. P. 2250-2252.

Получение металлорганических координационных полимеров (МОКП) микроволновым синтезом

Моисеева К.Е.[1], Головашова Е.С.[1], Агеева Т.А.[1], Койфман О.И.[1,2]
[1]*Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия*
[2]*Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново, Россия*
E-mail: 13.06.mois.ksen@bk.ru

В настоящее время внимание ученых направлено на исследование металлоорганических полимеров – это класс кристаллических координационных соединений с 1-, 2-, 3-мерной структурой, состоящей из металлических ионов или кластеров, связанных органическими линкерами. Существует несколько способов получения МОКП: гидротермический, электрохимический, механохимический, микроволновой, ультразвуковой [1]. Уникальные физико-химические свойства МОКП (большая площадь внутренней поверхности, низкая плотность, возможность химической функционализации и др.) делают эти соединения перспективными материалами для создания сенсоров, хранения и разделения газов, гетерогенного катализа [2]. В представленной работе были получены МОКП на основе октакарбоксифталоцианинатов металлов (Al, Cu, Co, Zn) и терефталевой кислоты микроволновым способом.

Одним из главных преимуществ микроволнового нагрева, по сравнению с другими способами получения МОКП, является сокращение времени реакции и повышение выхода основного продукта. В этом случае микроволновой нагрев ускорял реакцию получения МОКП в 10 раз по сравнению с обычным электрическим и гидротермическим нагреванием при той же температуре. Ускоренный синтез объясняется сочетанием быстрого растворения соли металла и ускорения конденсации кислородно-металлических сетей [3].

Были проведены спектральные, термогравиметрические, оптические свойства ряда полученных соединений МОКП. Установлено, что МОКП имеют большой потенциал в качестве фотокатализаторов и катализаторов в реакциях окисления природных соединений [4].

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 18-33-00456 мол_а).

Список литературы

[1] Siva P., Vitela S. M.F., Tome J.P.C., Paz F.A. // Chemical Society Reviews. 2015. N 44. P. 6774-6803.
[2] Wen-Yang G., Chrzanowski M. // Chemical Society Reviews. 2014. N 43. P. 5841-5866.
[3] Haque E., Jhung S. // Chemical Engineering Journal. 2011. N. 173. P. 866–872.
[4] Guzel E., Yas¸a Atmaca G., Erdogmus A., Koçak M.B. // Journal Coordination Chemistry. 2017. N 70. P. 2659–2670.

Гипогликемический эффект фитопротекторов в гепатоцитах при экспериментальном диабете

Моисеенко А.В., Бакарев М.Ю., Грибанова А.Е.
Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия
E-mail: moisah@mail.ru

Сахарный диабет (СД) – группа заболеваний обмена веществ, характеризующаяся гипергликемией вследствие нарушения секреции и/или эффективности действия инсулина. В большинстве случаев СД развивается либо из-за абсолютного дефицита инсулина (СД 1-ого типа), либо в результате снижения чувствительности периферических тканей к инсулину в сочетании с секреторной дисфункцией β-клеток поджелудочной железы (сахарный диабет СД 2-ого типа).

Целью данной работы являлось выяснение эффективности гипогликемического действия водных экстрактов в гепатоцитах крыс. Были выделены экстракты из следующих растительных объектов: перегородок грецкого ореха (Juglans regia), топинамбура (Helianthus tuberosus), полыни горькой (Artemisia absinthium), листьев оливы (Olea).

Для индуцирования у лабораторных животных (использовались самцы крыс (Ratuss rattus L.) массой 300-320 гр, выращенные при стандартном рационе) диабета 1-ого типа вводили внутрибрюшинно 5% раствор аллоксана (мезоксалилмочевина/5,5-дигидроксипиримидин-2,4,6-трион) из расчета 100 мг на кг веса животного в 0,9% растворе NaCl.

С помощью спектрофотометрического анализа на СФ-2000 (ООО «ОКБ СПЕКТР», Россия) была определена активность специфических ферментов, экспрессионный анализ генов проводили на RT-PCR фирмы Roche, Швейцария.

Эффективность гипогликемического действия полученных экстрактов отмечена снижением содержания сахара в крови у больных крыс. Фитопротекторный эффект экстракта топинамбура был отмечен на 5-й день, грецкого ореха – на 3-й, полыни горькой – на 11-й, а у листьев оливы положительная тенденция наблюдалась в течение 20-ти дней. Действующие вещества данных экстрактов еще уточняются. Известно, что главным активным веществом экстракции топинамбура был инулин, в экстракции полыни горькой – гликозиды и инулин, а экстракция листьев оливы содержит, предположительно, гликозилированные формы лигстрозида и олеуропеина. Действующее вещество экстракции грецкого ореха определяется.

Синтез 3-(п-хлорфенил)-5-метоксиметил-4-нитрозо-1-(3-пиридиноил)-1Н-пиразола

Монташев Н.А., Персидская Д.И., Кукушкин А.А., Роот Е.В.
Сибирский государственный университет науки и технологий имени академика М.Ф. Решетнева, Красноярск, Россия
E-mail: noname1-96@mail.ru

Известно, что 4-азотфункционализированные пиразолы, проявляют бактерицидную, фунгицидную и биологическую активность [1]. Кроме того, наличие в 4-м положении пиразола реакционноспособной нитрозогруппы, может быть использовано в органическом синтезе для перехода к пиразолам с аминогруппой. Поэтому получение целевых 4-нитрозопиразолов открывает новые возможности в создании соединений, обладающих полезными свойствами.

Синтез 4-нитрозопиразола(I) осуществляли по методике [2] (рис. 1).

Рис. 1. Схема получения
3-(п-хлорфенил)-5-метоксиметил-4-нитрозо-1-(3-пиридиноил)-1Н-пиразола

Для этого растворяли 4-метокси-1-(п-хлорфенил)-1,2,3-бутантрион-2-оксим в этиловом спирте, затем при перемешивании, добавляли спиртовый раствор гидразида никотиновой кислоты. Реакционную массу перемешивали в течение 3-х часов, раствор приобретал зеленый цвет.

Полученную смесь упаривали, постоянной массы. Состав соединения был подтвержден методом ВЭЖХ/МС на которой был найден молекулярный ион 3-(п-хлорфенил)-5-метоксиметил-4-нитрозо-1-(3-пиридиноил)-1Н-пиразола, что говорит о возможности протекания такой реакции.

Список литературы

[1] Любяшкин А.В., Ефимов В.В., Бондарь П.Н. и др. // Успехи современного естествознания. 2017. № 5. С. 12-16.
[2] Персидская Д.И., Ефимов В.В., Товбис М.С. // Сборник материалов Всероссийской научно-практической конференции «Лесной и химический комплексы – проблемы и решения» 2017. Т. 1. С. 467-469.

Исследование кинетики 2,3-присоединения циклических аминов к 2,4,1-енинонам

Морозова Е.С., Акбархонова Л.А.
Тольяттинский государственный университет, Тольятти, Россия
E-mail: groly@yandex.ru

Интерес к сопряженным винилацетиленовым кетонам обусловлен их уникальным строением, открывающим возможности модификации C=C, C≡C и C=O связей во многие фармакофорные объекты, проявляющие широкий спектр видов биологической активности, выявлены нелинейно-оптические свойства некоторых структур [1].

В работе исследована кинетика присоединения циклических аминов к 2,4,1-енинонам (присоединение по двойной связи).

Ранее [2] были изучены особенности присоединения аминов по тройной связи, и показано, что получаемые при этом продукты являются термодинамически контролируемыми. Продукты присоединения по двойной связи, в свою очередь, являются кинетически контролируемыми.

Реакцию проводили в стократном избытке амина, что гарантировало протекание реакции первого порядка (впоследствии подтверждено экспериментально). Контроль концентрации осуществляли спектрофотометрическим методом.

Рассмотрены различные температурные режимы (0°C, 10°C, 20°C, 30°C) и различные по природе заместители (электронодонорные и электроноакцепторные), определены константы скорости и периоды полупревращения. Реакция протекает достаточно быстро, период полупревращения не превышает 15 минут.

Проведено сопоставление полученных данных с результатами 4,5-присоединения, полученными в аналогичных условиях.

Список литературы

[1] Голованов А.А., Один И.С., Злотский С.С. // Успехи химии. 2019. Т. 88. № 3. С. 280-318.

[2] Голованов А.А., Один И.С., Вологжанина А.В. и др. // Журнал органической химии. 2014. Т. 50. Вып. 7. С. 963-967.

Гетеролептические сэндвичевые комплексы лантанидов, содержащие хромофоры тетра-(трет-бутилбензо)порфирина и фталоцианина

Набасов А.А., Галанин Н.Е.
Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия
E-mail: nik-galanin@yandex.ru

Комплексы лантанидов с тетрапиррольными макрогетероциклическими соединениями, например, порфиринами или фталоцианинами, перспективны для практического применения в различных областях науки и техники. Среди них наименее изучены гетеролептические соединения, содержащие фрагменты тетрабензопорфиринов и фталоцианинов.

В настоящей работе разработан эффективный метод синтеза тетра-(трет-бутилбензо)порфирина (выход 30 – 35%) и сэндвичевых комплексов лантанидов с фталоцианином на его основе (**3 – 7**, выход 57 – 65%).

Ln = Lu (**3**), Er (**4**), Dy (**5**), Gd (**6**), Eu (**7**)

Соединения **3 – 7** являются веществами темно-зеленого цвета, хорошо растворимыми в широком ряду органических растворителей. Их состав и строение подтверждали элементным анализом, масс-спектрометрией MALDI-TOF, колебательной и ЯМР ^{1}H спектроскопией.

При исследовании электронно-оптических свойств комплексов **1 – 5** установлено, что положения полос поглощения в спектрах поглощения как «зеленых», так и «синих» форм комплексов линейно зависят от ионных радиусов металлов.

Комплексы триады железа и производных 4,6-ди-трет-бутил-2,3-дигидроксибензальдегида с антимикробной активностью широкого спектра

Набебина К.А.[1,2], Гвоздев М.Ю.[1], Ксендзова Г.А.[2], Ковальчук-Рабчинская Т.В.[1], Осипович Н.П.[2], Логинова Н.В.[1,2]
[1]*Белорусский государственный университет, Минск, Республика Беларусь*
[2]*Научно-исследовательский институт физико-химических проблем Белорусского государственного университета, Минск, Республика Беларусь*
Email: nabebinak@gmail.com

В настоящее время лечение туберкулёза и оппортунистических инфекций осложнено появлением мультирезистентных микобактериальных и грибковых штаммов, не чувствительных к стандартным схемам терапии. В связи с этим актуально создание новых антимикробных субстанций широкого спектра активности, механизмы действия которых отличаются от известных для стандартных антибиотиков. Такой подход позволяет уменьшить вероятность возникновения лекарственной устойчивости патогенов. Ранее нами показано, что редокс-активные комплексы с производными пространственно затруднённых *о*-дигидроксибензолов обладают высокой антибактериальной и антифунгальной активностью [1]. Благодаря наличию двух редокс-активных центров (иона металла и лиганда с *о*-дифенольным фрагментом), данные структуры потенциально способны реализовать несколько механизмов действия с участием таких мишеней, как ДНК [2], ферменты, нуклепротеины и нуклеиновые кислоты [3], и являются перспективными для модифицирования с целью получения субстанций широкого спектра действия. Нами разработана методика, позволившая синтезировать новые комплексы Fe(II), Co(II) и Ni(II) с производными 4,6-ди-*трет*-бутил-2,3-дигидроксибензальдегида. Их состав соответствует формуле ML_2; они нерастворимы в воде, являются неэлектролитами (λ=0,73÷75,5 Ом$^{-1}$·см^{2}·моль$^{-1}$), характеризуются высокой устойчивостью в водно-органической среде (lgβ=11,13÷16,08) и при нагревании до 190°C. Минимальные ингибирующие концентрации комплексов в отношении грамположительных бактерий, дрожжевых и плесневых грибов составляют 0,004–0,142 μмоль·мл$^{-1}$.

Список литературы

[1] Loginova N.V. // Biometals: Molecular structure, Binding Properties. 2010. P. 59-90.
[2] Melikian A.A. // Oncology reports. 2008. V. 19. P. 1331-1337.
[3] Lansdown A.B.G. // Advances in Pharmacological Sciences. 2010. V. 2010. P. 16.

Влияние стабилизаторов, содержащих метилбензилированные фенолы, на резину на основе бутилкаучука

Насертдинов И.Д.[1], Хасанова А.Д.[2], Егоров А.С.[2], Шабалина А.О.[2], Газизуллин А.И.[2], Сайфуллин И.Н.[2], Хусаинов А.Д.[2]
[1]*Казанский политехнический колледж, Казань, Россия*
[2]*Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия*
E–mail: alsu_danilovna@mail.ru

Улучшение комплекса свойств резиновых изделий может быть достигнуто за счёт применения новых, более современных типов ингредиентов, среди которых существенное значение имеют стабилизаторы-антиоксидант.

В основном, для защиты от термоокислительного старения каучуков и полиолефинов применяются соединения класса ароматических аминов и замещенных фенолов. В последние десятилетия наблюдается устойчивая тенденция замены аминных стабилизаторов на фенольные, что обусловлено новыми санитарно - гигиеническими нормами, требующими низкой токсичности стабилизаторов и продуктов их превращения.

В данной работе проведены исследования стабильности пластоэластических и физико-механических свойств темных марок резин на основе бутилкаучука в условиях термоокисления, которые содержат комбинации неокрашивающих фенольных стабилизаторов, таких как метилбензилированный фенол (МБФ), метилбензилированный фенол с уротропином (МБФ(У)) и МБФ с пароформом (МБФ(П)).

После исследования стабильности пластоэластических свойств резин, мы сделали вывод что резины с содержанием МБФ ускоряется процесс вулканизации. Анализ результатов комплекса физико-механических свойств вулканизатов на основе БК показал, что резины без использования стабилизаторов проявляют более высокие прочностные характеристики, хотя показатель относительного удлинения у этих образцов ниже по сравнению с резинами где использовались стабилизаторы. Для определения природы этих показателей мы также произвели исследования плотности сетки полученных образцов методом набухания в среде ксилола в течении 8 дней

Анализ изменения физико-механических показателей резин в ходе термоокислительного старения свидетельствует, что наилучшим образом свои свойства сохраняют варианты резины содержащие МБФ и МБФ(У). Такие свойства как относительное удлинение при разрыве и относительное остаточное удлинение в них сохраняются в наибольшей степени. И наиболее значимые для резин условная прочность при разрыве и раздире проявляют у резины с использованием этих же стабилизаторов.

Высокотемпературный одностадийный синтез полиимидов в 1,2 -дихлорбензоле

Наход М.А., Пичугин А.М., Потаенкова Е.А., Савельев Е.Н., Орлинсон Б.С.
Волгоградский государственный технический университет,
Волгоград, Россия
E-mail: w_marika_w@mail.ru

Благодаря сочетанию хороших термических, электрических и физико-механических свойств, полиимидные материалы находят широкое применение в различных областях техники, поэтому поиск новых мономерных структур и совершенствование условий синтеза полимеров является актуальной задачей.

В последние годы усилия ученых были сосредоточены на подготовке полиимидов в «зеленых растворителях» [1]. Ранее, для синтеза полиимидов, содержащих адамантановый фрагмент использовался такой растворитель, как *м*-крезол [2]. Крезолы являются загрязнителями окружающей среды, метаболитами толуола, уремическими токсикантами и продуктами случайного отравления.

Методом одностадийной высокотемпературной полициклизации в растворе 1,-2-дихлорбензола были получены полиимиды. Структуры исходных соединений представлены в таблице 1. Полученные полиимиды обладают высоким значением термостойкости, вязкости и прозрачности.

Таблица 2. Свойства полиимидов.

№	Исходный диамин	Исходный диангидрид	Количество диамина, мол.%	Потеря массы на воздухе, % при температуре, К		Вязкость $\eta_{пр}$, дл/г, при концентрации 0,5 моль/л
				450	500	
1			100	3	5	1,02
2*			100	3	11	0,84
3*	Анилинфлуорен		100	0	3	0,76

*- для сравнения

Таким образом, 1,2-дихлорбензол является подходящим растворителем для получения полиимидов с высокими эксплуатационными характеристиками.

Список литературы

[1] Hasanain F., Wang Z.Y. // Polymer. 2008. V. 49 No. 4. P. 831-835.
[2] Park J.Y. // Polym. Int. 1995. V. 37. No. 3. P. 207-214.

Модифицированная бактериальная целлюлоза как носитель цисплатина

Небытов А.Е.[1,2], Соломевич С.О.[1,2], Дмитрук Е.И.[1,2], Бычковский П.М.[1,2], Голуб Н.В.[1,2], Полозок А.А.[1]
[1]*УНИТЕХПРОМ БГУ, Минск, Беларусь*
[2]*Учреждение БГУ «НИИ физико-химических проблем», Минск, Беларусь*
E-mail: alexnebytov@gmail.com

В последние годы возрос интерес к использованию природных полимеров для создания медицинских препаратов и материалов, которые имеют ряд преимуществ перед синтетическими аналогами. Одним из таких природных полимеров является бактериальная целлюлоза.

Целью исследования было изучение реакции окисления бактериальной целлюлозы в окислительной системе нитрит натрия/азотная и фосфорная кислота для придания бактериальной целлюлозе свойств биодеградации, а также изучение природы взаимодействия цисплатина с окисленной бактериальной целлюлозой (ОБЦ).

Исследована реакция окисления бактериальной целлюлозы в окислительной системе нитрит натрия/азотная и фосфорная кислота. Данная реакция является селективной и окисление протекает исключительно по 6-му атому углерода глюкопиранозного кольца [1]. Получены гель-пленки ОБЦ с содержанием карбоксильных групп 4-17%. По мере увеличения содержания карбоксильных групп наблюдается незначительное разрушения микрофибрилл, в результате чего происходит изменение поверхностной структуры бактериальной целлюлозы. Изучена биодеградация окисленной бактериальной целлюлозы и показано, что образцы с содержанием карбоксильных групп более 5% деградируют в течение 3-60 суток.

Сорбция цисплатина ОБЦ из водных растворов протекает преимущественно по ионообменному механизму и определяющую роль в процессе связывания цитостатика играют ион-ионные взаимодействия [2]. Введение молекул цисплатина в состав ОБЦ приводит к уменьшению ее степени набухания и степени водопоглощения. Кроме того, некоторая доля цисплатина сорбируется в результате физической адсорбции цис-диаминдихлорплатины (II) ОБЦ, благодаря чему предельная концентрация сорбированного цитостатика в фазе сорбента достаточно велика, что особенно важно для достижения терапевтической концентрации лекарственного вещества.

Список литературы

[1] Sharma P.R., Joshi R., Sharma S.K., Hsiao B.S. // Biomacromolecules. 2014. V. 18(8). C. 2333-2342.

[2] Капуцкий Ф.Н., Юркштович Т.Л., Бычковский П.М. и др. // Вестник Белорусского государственного университета. Сер. 2, Химия. Биология. География. 2010. № 1. С. 3-6.

Влияние природы подложки на процесс гидрирования α-пинена в присутствии наночастиц никеля

Немцева Н.В., Небыков Д.Н., Щербакова К.В.
Волгоградский государственный технический университет, Волгоград, Россия
E-mail: natysik.bask@mail.ru

α-Пинен – один из наиболее доступных и реакционноспособных бициклических монотерпенов, который является основным компонентом скипидарного масла и содержится в эфирных маслах большинства хвойных деревьев.

Продукты гидрирования α-пинена (цис- и транс-пинан) применяются в парфюмерной промышленности для синтеза многих душистых веществ. Гидроперекись пинана используется как инициатор сополимеризации бутадиена со стиролом, ее применение обеспечивает улучшение технических характеристик и эксплуатационных свойств получаемых каучуков.

Процесс гидрирования проводили в реакторе проточного типа при температуре 130 °С и атмосферном давлении при двукратном избытке водорода. В качестве катализатора использовали наночастицы никеля, иммобилизованные на различных подложках (Al_2O_3, NaX, MgO, катионообменная смола марки Purolite CT-175). Катализаторы получали методом пропитки твердого носителя раствором гексагидрата хлорида никеля (II) в течение суток и последующим восстановлением тетрагидроборатом натрия NaBH в воде при 20–25 °С в течение 20–30 мин.

Рис. 1. Выход пинана в присутствии различных катализаторов.

Как видно из полученных результатов, наименее эффективным катализатором является Ni^0/Purolite CT-175, а наиболее эффективным – Ni^0/MgO, на котором 100% выход пинана наблюдается уже при 110°С.

Синтез и свойства тетра 4-(4'/2-метокси)феноксифталоцианинов

Никитина Т.Г., Федотова А.Е., Майзлиш В.Е.
Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия,
E-mail: maizlish@isuct.ru

Настоящее сообщение посвящено синтезу и исследованию некоторых физико-химических свойств тетра-4-(4'-метоксифенокси)- и тетра-4-(2-метоксифенокси)металлофталоцианинов.

Исходные фталонитрилы (1, 2) получены нуклеофильным замещением нитрогруппы в 4-нитрофталонитриле при их взаимодействии с соответствующими замещенными фенолами.

Исследуемые комплексы (3а-в и 4а-в) получены темплатным синтезом взаимодействием 4-(4'-метоксифенокси)- (1) или тетра-4-(2-метоксифенокси)-фталонитрилов (2) с ацетатами меди, кобальта или никеля при 170-180 ^{o}C. Целевые комплексы экстрагированы хлороформом и очищены методом колоночной хроматографии на силикагеле. Состав и строение соединений подтверждены данными элементного анализа, колебательной, электронной и ^{1}H ЯМР спектроскопии, MALDY-TOF спектрометрии.

Полученные соединения обладают растворимостью в органических растворителях. Анализируя характер спектральных кривых, можно сделать вывод, что в хлороформе комплексы находятся преимущественно в виде мономеров, а положение Q-полосы в данном случае практически не зависит от положения метоксигруппы и природы металла.

Исследование физико-химических свойств проведено с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ФГБОУ ВО «ИГХТУ».

Синтез новых илиденовых производных на основе пирроло[3,2,1-*ij*]хинолин-1,2-дионов

Новичихина Н.П., Скопцова А.А., Шихалиев Х.С.
Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия
E-mail: podaneva_nadya@mail.ru

Пирроло[3,2,1-*ij*]хинолин-1,2-дионы представляют собой трициклические аналоги изатина, который, в свою очередь, служит ценным строительным блоком для построения потенциальных фармацевтических препаратов и различных функциональных материалов.

С целью получения различных илиденовых производных, центральным фрагментом которых являются пирроло[3,2,1-*ij*]хинолины, были изучены реакции пирроло[3,2,1-*ij*]хинолин-1,2-дионов **1** с рядом метил(гет)арилкетонов **2.** 1-(2-Оксо-2-(гет)арилэтилиден)-4Н-пирроло[3,2,1-*ij*]хинолин-2(1*H*)-оны **3** могут быть легко получены с помощью двухступенчатой последовательной альдольной конденсации по известной методике [1]. Так, конденсация пирролохинолиндионов с небольшой серией ацетофенонов, ацетил-2-пиридином и ацетил-2-тиофеном приводит к илиденовым производным **3a-i** с хорошим общим выходом и в виде отдельных изомеров (по данным ^{1}H ЯМР-спектроскопии).

R_1=H, R_2=C_6H_5(a); pyridine-2-yl(b); R_1=CH_3, R_2=C_6H_5(c); 4-CH_3O-C_6H_4(d), 4-Br-C_6H_4(e), thiophene-2-yl(f), pyridine-2-yl(g); R_1=CH_3O R_2=C_6H_5(h); thiophene-2-yl(i).

Строение соединений **3a-i** подтверждено данными спектроскопии ЯМР ^{1}H и ИК-спектроскопии, которые полностью отвечают структуре полученных соединений и литературным данным, известным для близких структурных аналогов [2, 3].

Список литературы

[1] Braude F., Lindwall H.G. // J. Am. Chem. Soc. 1933. V. 55. No. 1. P. 325-327.
[2] Edeson S.J. [et al.] // Org. Biomol. Chem. 2014. V. 12. P. 3201-3210.
[3] Radhy H.A. [et al.] // Basrah Journal of Scienec (C). 2006. V. 24. No. 1. P. 84-94.

Гидразиды *пара*- и *орто*-оксибензойных кислот в превращениях пероксидных продуктов озонолиза α-пинена и (+)-3-карена

Нуриева Э.Р., Мясоедова Ю.В., Гарифуллина Л.Р., Ишмуратов Г.Ю.
Уфимский институт химии Уфимского научного центра РАН, Уфа, Россия
E-mail: ern_lbrn@bk.ru

Гидразиды замещенных ароматических кислот отличаются своеобразным координационно-химическим поведением и перспективностью применения их производных в различных отраслях техники, медицины и сельского хозяйства [1]. Настоящая работа посвящена изучению реакционной способности гидразидов *о*- и *п*-оксибензойных кислот **1,2** по отношению к пероксидным продуктам озонолиза (ППО) природных монотерпенов – α-пинена **3** и (+)-3-карена **6**. При использовании вышеназванных кислот **1,2** для обработки ППО (+)-3-карена **6** получены диацилгидразоны **7** и **9**, наряду с кетокислотой **8**, вероятно, продуктом изомеризации промежуточного озонида. В то же время для α-пинена **3** соответствующая кетокислота **5** является единственным продуктом в случае применения *п*-оксибензойной кислоты **2** и минорным при использовании *орто*-замещенной кислоты **1**.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-31-27001\19.

Список литературы

[1] Sarshira E.M.,. Hamada N.M, Moghazi Y.M., Abdelrahman M.M. // Journal of Heterocyclic Chemistry. 2015. V. 53. P. 1970 – 1982.

Химические модификации производного 3-ацетил-5-нитропиридина

Олещук А.Л.[1], Шульгау З.Т.[2], Кулаков И.В.[3]
[1]*Омский государственный университет им. Ф.М. Достоевского, Омск, Россия*
[2]*Тюменский государственный университет, Тюмень, Россия,*
E-mail: alyona.oleshchuk@yandex.ru

Карбонильные производные пиридинов являются удобной основой для получения многочисленных соединений, обладающих ценными биологическими свойствами [1,2]. В связи с этим, были проведены химические модификации малоизученного 3-ацетил-5-нитропиридина **1** по ацетильной группе, что привело к образованию новых потенциально биологически активных соединений: азахалконов **2(a-g)** и 4,5-дигидро-1*H*-пиразолов **3(a-g)**, производных α,γ-дикетокислоты **4** и продуктов ее циклизации - 3,4-дигидрохиноксалин-2(1*H*)-она **5a**, 3,4-дигидро-1,4-бензоксазин-2(1*H*)-онов **5(b,c)** и 1*H*-пиразолов **6(a,b)** (схема 1).

Схема 1. Химические модификации производных 3-ацетил-5-нитропиридина **1**.

В результате биоиспытаний всех соединений было установлено, что 3-ацетил-5-нитропиридин **1** и соединения на основе α,γ-дикетокислоты (**4**, **5(a-c)**, **6(a-c)**) обладают ярко-выраженными анальгетической и антибактериальной активностями. Кроме того, **4** показало высокую анксиолитическую активность.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Комитета науки Министерства образования и науки Республики Казахстан (грант № AP05131602).

Список литературы

[1] Kulakov I.V., Karbainova A.A., Shulgau Z.T., et al. // Chemistry of Heterocyclic Compounds. 2017. V. 53. Iss. 10. P. 1094-1097.
[2] Oleshchuk A.L., Karbainova A.A., Krivoruchko T.N., et al. // Chemistry of Heterocyclic Compounds. 2019. V.55. Iss.1. P. 47-51.

Полиимиды для газоразделительных мембран на основе диэтилтолуилендиамина: синтез и свойства

Орлова А.М.[1], Цегельская А.Ю.[1], Белов Н.А.[2], Чирков С.В.[2], Никифоров Р.Ю.[2], Алентьев А.Ю.[2], Кузнецов А.А.[1]
[1]*Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН, Москва, Россия*
[2]*Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва, Россия*
E-mail: orlova_am@ispm.ru

Жесткие полимеры с высокой микропористостью в последние годы привлекают большое внимание в области газоразделительных мембран из-за их сверхвысокой газопроницаемости и превосходной технологичности, особенно по сравнению с неорганическими микропористыми материалами [1].

Ароматические полиимиды (ПИ) широко применяются в качестве материалов для газоразделительных мембран. Мембраны на основе ПИ характеризуются высоким уровнем селективности (α = 100-1000), но довольно низкой проницаемостью <10. Одним из способов получения высокопроницаемых ПИ является использование «жестких» и кардовых мономеров, а также мономеров с объемными заместителями, приводящих к образованию ПИ с «внутренней микропористостью» из-за жестких изломов цепи и ослабления межцепных взаимодействий. [2].

В настоящей работе впервые была синтезирована серия ПИ на основе диэтилтолуилендиамина (ДЭТДА) с участием пяти ароматических диангидридов тетракарбоновых кислот методом высокотемпературной поликонденсации в расплаве бензойной кислоты [3]. Структура полученных полимеров была подтверждена спектральными методами. Все полученные полимеры обладают высокими молекулярными массами, хорошо растворяются в органических растворителях и сохраняют термическую стабильность до 500°С. Полученные данные по газопроницаемости продемонстрировали перспективность серии ПИ с ДЭТДА для целей газоразделения. Наилучшие показатели продемонстрировали ПИ на основе диангидридов 6F и ДФТК для пары газов CO_2/ N_2.

Рис. 1. Схема синтеза ПИ на основе диамина ДЭТДА.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 19-03-00820) и Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

Список литературы

[1] Weidman J.R. // Polymer. 2017. V. 126. P. 314–23.
[2] Low Z.-X., Budd P.M., McKeown N.B., Patterson D.A. // Chem. Rev. 2018. V. 118. P. 5871.
[3] Kuznetsov A.A. // High Perform Polym. 2000. V. 12. P. 445-460.

Селективная сорбция холестерина из плазмы крови молекулярно импринтированными сорбентами

Осипенко А.А.[1], Боровикова Л.Н.[1], Писарев О.А.[1,2]
[1]*Институт высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург, Россия*
[2]*Санкт-Петербургский Политехнический университет Петра Великого, Санкт-Петербург, Россия*
E-mail: osipeno4kalexa@mail.ru

Молекулярно импринтированные сорбенты (МИСы) представляют собой сшитые полимеры, полученные в присутствии целевой молекулы в качестве темплата. После удаления темплата в полимерных сетках сохраняются полости, содержащие сайты молекулярного узнавания. Эти сайты могут селективно связывать целевую молекулу [1]. МИСы можно легко и быстро синтезировать, они являются стабильными в «жестких» условиях микроокружения и позволяют осуществлять сорбционные процессы в различных условиях сорбции/десорбции без риска потери биологической активности целевого вещества.

Цель работы состояла в синтезе и изучении свойств сорбентов, импринтированных молекулами холестерина (ХС-МИСов). Для синтеза сорбентов были использованы методы блочной и эмульсионной сополимеризации. Блочные ХС-МИСы были синтезированы радикальной сополимеризацией в n-пропаноле гидроксиэтилметакрилата (ГЭМА) в качестве амфифильного мономера и диметакрилата этиленгликоля (ДМЭГ), в качестве сшивающего агента. Частицы сорбентов со структурой «ядро-оболочка» были получены методом эмульсионной сополимеризации. В этом случае импринт-сайты были сформированы в слое сополимера ГЭМА-ДМЭГ на поверхности агрегативно стабильных нанокомплексов селена (Se) с поливинилпирролидоном (ПВП). Избыточное количество нанокомплексов Se-ПВП приводило к образованию стабилизированных эмульсий Пикеринга (масло/вода/масло).

Изучение динамики сорбции ХС из плазмы крови *in vitro* на лабораторных колонках показало, что значения степеней извлечения общего ХС были сопоставимы на блочных и гибридных сорбентах. Вместе с тем, сорбция на гибридных органо-неорганических сорбентах осуществлялась при хорошей смачиваемости и гидродинамической протекаемости сорбционных колонок.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 19-33-90003).

Список литературы

[1] Gore M.A., Karmalkar R.N, Kulkarni M.G. // J. Chromatogr. B. 2004. V. 804. No. 4. P. 211–221.

Создание таргетных агентов на основе конъюгатов природных хлориновых фотосенсибилизаторов с 4-арилхиназолиновыми лигандами рецепторов факторов роста для комбинированного лечения онкологических заболеваний

Отвагин В.Ф.[1], Нючев А.В.[1], Кузьмина Н.С.[1], Койфман О.И.[2], Федоров А.Ю.[1]
[1]*Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия*
[2]*НИИ химии макрогетероциклических соединений, Иваново, Россия*
E-mail: votvagin@yandex.ru

Разработана стратегия синтеза гибридных фотоактивных конъюгатов, содержащих в своём составе фрагменты диметилхлорина-e_6 и 4-ариламинохиназолина [1]. Предлагаемая схема синтеза позволяет получать конъюгаты, содержащие в своём составе различное количество порфириновых и хиназолиновых фрагментов (рис.1.).

Рис. 1.

Предложенные методики синтеза и полученные конъюгаты могут стать основой для создания комбинированных таргетных препаратов диагностического и/или терапевтического назначения.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 18-33-20041).

Список литературы

[1] Otvagin V.F., Nyuchev A.V., Kuzmina N.S., et al. // European Journal of Medicinal Chemistry. 2018. V. 144. P. 740.

Октазамещенные фталоцианины, с фрагментами салициловой кислоты

Павлова Е.А., Знойко С.А., Майзлиш В.Е.
Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия
E-mail: green-day97@yandex.ru

В работе осуществлен синтез и исследовании спектральных свойств октазамещенных фталоцианинов кобальта, сочетающих на периферии фрагменты салициловой кислоты, а также нитро- или 1-бензотриазольные группы: 4-(2-карбоксифенокси)-5-нитро- и 4,5-(2-карбоксифенокси)фталонитрилы получали, исходя их 4-бром-5-нитрофталонитрила, бензотриазолил-замещенный фталонитрил – из 4-(1-бензотриазолил)-5-нитрофталонитрила.

Фталоцианины кобальта синтезировали «нитрильным» методом из соответствующих 4,5-замещенных фталонитрилов, содержащих заместители различной природы. Изучены спектральные свойства синтезированных фталоцианинов.

Работа выполнена при финансовой поддержке государственного задания.

Получение вторичных аминов алкилированием анилина спиртами при катализе наночастицами никеля и меди, нанесенными на цеолит NaX

Папутина А.Н., Попов Ю.В., Мохов В.М.
Волгоградский государственный технический университет, Волгоград, Россия
E-mail: paputina.aleks@yandex.ru

Вторичные амины получили широкое применение в качестве полупродуктов в химической и фармакологической промышленности, используются в производстве пестицидов и гербицидов в сельском хозяйстве, получении ПАВ, экстрагентов, растворителей и др. [1].

Одним из способов синтеза вторичных аминов является алкилирование первичных аминов спиртами при повышенной температуре [2].

Существующие на данный момент способы алкилирования аминов спиртами предполагают проведение процесса либо в жестких условиях (высокие температура и давление), либо применение труднодоступных и дорогостоящих катализаторов, таких как платина, палладий, золото и т.д.

Изучаемый способ получения предусматривает проведение процесса алкилирования в непрерывном режиме. Поэтому целью настоящей работы являлось изучение каталитического действия наночастиц никеля и меди, нанесенных на подложку, на протекание реакции алкилирования аминов алканолами в реакторе вытеснения в непрерывном режиме. В качестве носителя был использован цеолит NaX.

Алкилирующими агентами являлись этанол, 1-бутанол, 1-пентанол, а в качестве алкилируемого амина выступил анилин. Реакция осуществлялась в непрерывном режиме на неподвижном слое катализатора при 240°C при небольшой подаче водорода в качестве разбавителя и для гидрирования промежуточно образующегося имина.

$$C_6H_5\text{-}NH_2 + HO\text{-}CH_2\text{-}R_2 \xrightarrow[Cu^0\,Ni^0\,/\,NaX]{[H_2],\ 1\ \text{атм},\ 240°C} C_6H_5\text{-}NH\text{-}CH_2\text{-}R_2 + H_2O$$

Катализатор, полученный восстановлением осажденных ионов никеля и меди (1:1) на цеолите NaX (Cu^0Ni^0/NaX), проявил высокую каталитическую активность. Выход целевых аминов составил 66–85 %, а селективность процесса достигала 83–89 %. Данный процесс по технологическим параметрам превосходит имеющиеся аналоги.

Таким образом, применение катализатора Cu^0Ni^0/NaX в процессах получения аминов методом алкилирования позволяет получать целевые продукты с высокими выходами и селективностью при температуре 240°C и атмосферном давлении водорода.

Список литературы

[1] Baiker A., Kijenski J. // Catalysis Reviews. 1985. V. 27. № 4. P. 653-697.
[2] Brown A.B., Reid E.E. // Journal of the American Chemical Society. 1924. V. 46. № 8. P. 1836-1839.

Разработка новых рецепторов на основе азакраун-эфиров

Пашанова А.В.[1,2], Зубенко А.Д.[1]
[1]*Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН, Москва, Россия*
[2]*Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, Москва, Россия*
E-mail: 1404an99@mail.ru

Химические сенсоры являются неотъемлемой частью нашей жизни. С их помощью проводят экологический мониторинг и медицинскую диагностику [1]. Одними из важных характеристик работы хемосенсоров являются скорость образования комплексов с катионами металлов, а также их устойчивость. Поэтому целью данной работы является создание азакраун-эфиров, содержащих структурно жесткий фрагмент, который ограничивает стерическую подвижность макроцикла, способствуя быстрому связыванию катиона металла, и дополнительные координирующие группы, увеличивающие устойчивость образующихся комплексов.

Была предложена схема синтеза 15- и 18-членных макроциклов (Схема 1):

Схема 1. Синтез бензоазакраун-эфиров.

В результате исследования комплексообразования полученных бензоазакраун-эфиров с катионами Ni^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+} и Pb^{2+} методами потенциометрического титрования, ЯМР-спектроскопии и РСА было показано, что все лиганды образуют устойчивые комплексы в водных растворах, а также выявлены особенности строения полученных комплексов.

Список литературы

[1] Formica M. et al. // Coord. Chem. Rev. 2012. V. 256. P. 170-192.

Обратимое ингибирование в процессе образования (со)полимеров на основе алкил(мет)акрилатов с винилалкиловыми эфирами в условиях компенсации активного мономера в зависимости от их природы при инициировании системой триэтилборан-кислород

Пегеев Н.Л.
Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия
E-mail: nikita.pegeev@mail.ru

Композиционная однородность полимеров определяет многие их механические и химические свойства. Сополимеры винилалкиловых эфиров (ВАЭ) и алкил(мета)акрилатов (АМА) при полимеризации из мономерной смеси неоднородны по составу благодаря высокой относительной активности АМА в этой мономерной паре. Ранее [1] анализ конверсии мономеров при сополимеризации бутилакрилата (БА) с винилбутиловым эфиром (ВБЭ) при большом избытке и кипении последнего при инициировании системой триэтилборан (ТЭБ)-кислород, а также свойств продукта позволили идентифицировать признаки формирования макромолекул чередующегося сополимера по механизму обратимого ингибирования с участием бороксильного радикала, образующегося при окислении ТЭБ наряду с алкильными и алкоксильными радикалами [2].

Целью данной работы является проведение аналогичных исследований для ряда алкил(мет)акрилатов (АМА) и выявление особенностей, связанных со строением АМА.

Сополимеры АМА и винилалкилового эфира (ВАЭ), получали при постепенном введении АМА совместно с соизмеримым с концентрацией инициатора количеством метакриловой кислоты для выделения ТЭБ из комплекса с гексаметилендиамином (ГМДА) в кипящий раствор комплекса 2ТЭБ·ГМДА в ВБЭ и последующем термостатировании реакционной массы. Для образцов всех сополимеров, выделенных из раствора, анализировали состав методами ИК- и ЯМР-спектроскопии, молекулярно-массовые параметры методом ГПХ. Полученные данные свидетельствуют о формировании части макромолекул сополимеров АМА-ВБЭ с близкой к чередующейся структуре по механизму обратимого ингибирования по приведенной схеме наряду с образованием сополимера по схеме обычного бимолекулярного обрыва. Выявлены особенности, характерные для каждого изученного акрилового мономера. Сополимеры метилметакрилата (ММА) с ВБЭ использованы как макроинициаторы для получения блок-сополимеров ММА-ВБЭ-БА.

Список литературы

[1] Семенычева Л.Л., Маткивская Ю.О. // Известия Академии наук. Серия химическая. 2017. № 9. С. 1660-1664.
[2] Заремский М.Ю., Гарина Е.С. // ВМС. Серия Б. 2013. Т. 55. № 5. С. 601–624.

Синтез, строение и реакционная способность дифосфиновых комплексов рутения (II), стабилизированных нитрильными лигандами

Пенкаль А.М., Гришин И.Д.
Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия
E-mail: asya669pn@gmail.com

Карборановые комплексы переходных металлов являются примером интересных соединений, которые благодаря своей высокой стабильности в условиях реакции, являются эффективными катализаторами различных превращений в органическом синтезе. Например, использование новых металлокарборанов позволяет осуществить контролируемую радикальную полимеризацию в контролируемом режиме, приводящую к образованию полимеров с узким молекулярно-массовым распределением. Перспективными соединениями для использования в катализе полимеризации по механизму ATRP являются комплексы переходных металлов с стабилизирующими лабильными нитрильными лигандами.

В данной работе рассмотрены методы синтеза новых комплексов Ru(II) и (III) с хелатными P-O-P лигандами (XantPhos, dpePhos, N-Xantphos) и исследованы их взаимные превращения. Показано, что взаимодействие хлорсодержащих комплексов рутения (III) с изопропиламином и ацетонитрилом в хлористом метилене при 40°C позволяет выделить новые металлакарбораны, содержащие нитрильный лиганд с выходами до 80% в виде желтых кристаллических веществ, стабильных на воздухе:

(P-O-P = Xantphos, DPEPhos, N-XantPhos;

Показано, что полученные нитрильные комплексы способны к окислительному присоединению хлористого водорода с образованием исходных соединений трехвалетного рутения. Чистота полученных продуктов подтверждена методом ВЭЖХ. Комплексы были охарактеризованы методами двумерной спектроскопии ЯМР на ядрах водорода и углерода, а также ИК-спектроскопией, времяпролетной масс-спектрометрии и рентгеноструктурного анализа. Показано, что синтезированные комплексы могут выступать эффективными катализаторами контролируемой радикальной полимеризации метилметакрилата по механизму с переносом атома, приводя к образованию узкодисперсных полимеров.

Работа выполнена при поддержке РНФ (проект 18-73-10092).

Координационные и кислотно-основные свойства 5,10,15,20-тетрафенил-21-оксо-порфирина и 5,10,15,20-тетрафенил-21-тиа-порфирина

Плотникова А.О.[1], Шелехова Д.А.[1], Пуховская С.Г.[1], Иванова Ю.Б.[2]
[1]*Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия*
[2]*Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново, Россия*
E-mail: forwime19@gmail.com

Методом спектрофотометрического титрования изучено влияние эффектов гетероатомоного замещения внутренних атомов азота на основность 5,10,15,20-тетрафенил-21-тиапорфирина (HSP) и 5,10,15,20-тетрафенил-21-оксопорфирина (HOP) в сравнении с его структурным аналогом –тетрафенилпорфином (H_2TPP) в системе хлорная кислота ($HClO_4$) – ацетонитрил (CH_3CN) при 298К.

Рис. (А). Изменения электронных спектров поглощения (ЭСП) лиганда (**III**) (Спорф = $7.96\cdot10^5$ моль/л) в системе CH_3CN-$HClO_4$ (0 - $5.86\cdot10^{-4}$моль/л), рабочая длина волны λ 436 нм; (В) кривая титрования.

Установлено, что с увеличением концентрации $HClO_4$ в системе: порфирин - $HClO_4$ - CH_3CN (для всех изученных порфиринов) образовывалось два семейства изосбестических точек, что обусловлено наличием двух индивидуальных равновесий между парами светопоглощающих центров HP/H_2P^+ и H_2P^+/H_3P^{2+}. Впервые определены кинетические параметры реакций образования медных комплексов гетерозамещённых порфиринов. Показано, что перераспределение электронной плотности внутри макроцикла в ряду: HOP > H_2TPP > HSP снижает основность третичных атомов азота, и как следствие, уменьшается скорость реакции:

$$H_2P + [CuOAc_2(Solv)_{n-2}] \rightarrow CuP + 2HOAc + (n-2)Solv.$$

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 19-03-00214 А) с привлечением оборудования центра коллективного пользования Верхневолжский региональный центр физико-химических исследований.

Модификация гранульных органо-неорганических сорбентов наночастицами Bi с β-циклодекстрином и поливинилпирролидоном

Плющенко А.В.[1], Гаркушина И.С.[1], Волков А.Я.[1], Писарев О.А.[1,2]
[1]*Институт высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург, Россия*
[2]*Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, Санкт-Петербург, Россия*
e-mail: anutta999@mail.ru

Перспективным направлением медицинской биотехнологии является создание биосовместимых сорбентов, обладающих собственной бактерицидной активностью. Модифицирование полимерных матриц наночастицами металлов, проявляющими бактериостатические или бактерицидные свойства, позволяет придать полимерным сорбентам дополнительную функциональность.

Были синтезированы два типа сорбентов по типу эмульсии Пикеринга (простая эмульсия масло/вода (м/в)) на основе гомополимеров 2-гидроксиэтилметакрилата (ГЭМА) и диметакрилата этиленгликоля (ДМЭГ). Эмульсия м/в формировалась в результате диспергирования масляных капель сомономеров в водном коллоидном растворе наночастиц висмута (НЧ-Bi), синтезированных при двух концентрационных соотношениях β-циклодекстрина и поливинилпирролидона (β-ЦД / ПВП): 90 мас% / 10 мас% и 10 мас% / 90 мас%.

Методом рентгеноструктурного анализа было исследовано наличие Bi^0, участвовавшего в формировании НЧ-Bi, в синтезированных сорбентах. На дифрактограммах наблюдался ряд рефлексов в области углов рассеяния 27-28°. На присутствие Bi^0 в сорбенте на основе ГЭМА, содержащем комплекс с соотношением β-ЦД / ПВП = 10 / 90, указывало положение рефлекса при угле 2θ = 27.17°. Однако, самый интенсивный рефлекс при 2θ = 27.38° указывал на присутствие Bi_2O_3 в гомополимерах на основе ДМЭГ и на основе ГЭМА, содержащих комплекс с соотношением β-ЦД / ПВП = 90 / 10. По всей видимости, переход наночастиц незаряженного Bi^0 в оксидную форму был обусловлен протеканием реакции сополимеризации в присутствии сильного окислителя.

Таким образом, установлено наличие НЧ-Bi в сорбенте на основе ГЭМА (β-ЦД / ПВП = 10 / 90), а также в гомополимерах на основе ДМЭГ и на основе ГЭМА, содержащих НЧ-Bi, синтезированных при соотношении β-ЦД / ПВП = 90 / 10. При этом было показано, что в процессе синтеза этих гомополимеров осуществлялось окисление Bi^0.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (код проекта № 18-03-00835).

Влияние таурина на восстановительную активность, растворимость и стабильность диоксида тиомочевины

Покровская Е.А., Фролова С.С.
Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия
E-mail: lispokr@yandex.ru

Диоксид тиомочевины (ДОТМ) $(NH_2)_2CSO_2$ занимает особое место среди серосодержащих восстановителей. Долгое время он применялся в химии и химической технологии только в качестве восстановителя, однако в последние годы область использования ДОТМ существенно увеличилась. Восстановительные свойства ДОТМ в щелочных средах связаны с образованием сульфоксилат-иона, обусловленным разложением ДОТМ [1]. Растворимость ДОТМ в воде невелика и составляет около 2,5 г в 100 г воды при комнатной температуре.

Известно, что продукты реакции диоксида тиомочевины с некоторыми алифатическими аминокислотами, например, с глицином, обладают значительно более высокой растворимостью в воде [2]. Однако взаимодействие ДОТМ с таурином ранее не было изучено. В настоящей работе рассмотрено влияние таурина на восстановительную активность, стабильность и растворимость диоксида тиомочевины в водных растворах.

Установлено, что в слабокислых средах растворимость диоксида тиомочевины в присутствии таурина при молярном соотношении компонентов 1:1 возрастает. Влияние таурина на восстановительную активность диоксида тиомочевины в слабокислых и щелочных средах изучено на примере реакции с красителем Orange II с использованием спектрофотометрического метода. Исследовано влияние температуры, pH, концентрации реагентов, определены кинетические и активационные параметры реакции. Показано, что наибольшее влияние на восстановительные свойства и стабильность ДОТМ таурин оказывает в сильнощелочных средах.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 19-33-90019).

Список литературы

[1] Makarov S. V., Horvath A. K., Silaghi-Dumitrescu R., Gao Q. Sodium Dithionite, Rongalite and Thiourea Oxides. Chemistry and Application. World Scientific. London-Singapore. 2016.
[2] Nitoh H., Ohura O., Suzuki M.. European Patent. EP 0 488 749 A1. 1992.

Модификация эпоксидных связующих ангидридного отверждения реагентами

Константинова Е.П., Родина Ю.С., Полякова К.А., Николаев П.В.
Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия
E-mail: twilight_moon_96@mail.ru

Эпоксидное связующее состава низкомолекулярный эпоксидный олигомер (CVD-128, VD-128 и другие) - изометилтетрафталевый ангидрид (ИМТГФА) - катализатор находят широкое применение в производстве стеклопластиковой арматуры (СПА). Катализаторы должны обеспечивать заданную степень отверждения в жестком режиме отверждения (температура в камере до 395 ºС, время 1 мин.). При этом жидкий компаунд должен быть жизнеспособным, т.е. вязкость пропиточного компаунда не должна быстро повышаться. Промышленный аминофенольный катализатор марки УП 606/2 - 2,4,6-трис(диметиламинометил)фенол - вводится в строго ограниченных количествах и не обеспечивает совокупность показателей по степени отверждения и жизнеспособности.

Реакции отверждения включают взаимодействие ИМТГФА с гидроксильными группами эпоксидного олигомера и модификатора. Стадией лимитирующей степень отверждения является реакция эпоксидных групп с карбоксильными группами сложного олигоэфира образовавшегося на первой стадии. Обе реакции катализируются аминами. В ряде патентов в качестве катализатора отверждения предложен триэтаноламин (ТЭА). Однако применение триэтаноламина вызывает гетерогенность компаунда. Известно применение в качестве катализаторов и отвердителей систем триэтаноламин – касторовое масло или переэтерифакатов полученных в системе триэтаноламин – касторовое масло. Нами показано, что более целесообразно применение лапролов в сочетании с ТЭА.

Предложен новый способ получения пигментированного аминофенольного ускорителя отверждения – модификатора свойств отвержденной СПА [1]. Новое связующее с его применением является жизнеспособным, а СПА на 20-30 % более прочной.

Список литературы

[1] Пат. 2704010 Российская Федерация, МПК B 01 J 31/00, C 08 G 59/40. / Константинова Е.П., Николаев П.В.; N 2019122273; заявл. 16.07.19; опубл. 23.10.19, Бюл. N30 - 18 с.: 2ил.

Комплексы d- и f-металлов с замещенными оксиакридиновыми лигандами. Синтез, строение, свойства

Полякова С.К.[1,2], Арсеньев М.В.[1,2], Балашова Т.В.[2], Кукинов А.А.[2], Бочкарев М.Н.[1,2]

[1]*Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия*

[2]*Институт металлоорганической химии имени Г.А. Разуваева РАН, Нижний Новгород, Россия*

E-mail: spqrzl6968@gmail.com

Комплексы РЗЭ с оксихинолиновыми лигандами обладают высокими фото- и электролюминесцентными свойствами, что позволяет использовать их в качестве эмиссионных слоев в модельных OLED-устройствах [1]. Поэтому в поисках новых эффективных люминофоров были синтезированы структурные аналоги 8-оксихинолина 7-бром-1,3-дитретбутил-4-гидроксиакридин ($HAkr^{Br}$) и 7-метил-1,3-дитретбутил-4-гидроксиакридин ($HAkr^{Me}$) и комплексы Zn, Sc и La на основе этих лигандов.

По данным РСА, в комплексе $Zn(Akr^{Me})_2$ два лиганда связаны с атомом цинка бидентатно через атомы кислорода и азота, лиганды расположены друг относительно друга таким образом, что угол между их плоскостями близок к 90°.

Рис. 1. РСА комплекса $Zn(Akr^{Me})_2$.

Все комплексы с метильными заместителями в оксиакридиновых лигандах обнаружили фото- и электролюминесценцию с $\lambda_{эм}$ 630 нм. Комплексы с бромными заместителями в лигандах оказались люминесцентно неактивными. Однако комплексы $Zn(Akr^{Br})_2$ и $La(Akr^{Br})_3$ обнаружили фотовольтаические свойства. Наилучшие результаты преобразования энергии достигаются на трехслойных модельных устройствах, содержащих лантановый комплекс в качестве фотоактивного материала (напряжение холостого хода 450 мВ, ток короткого замыкания 0,2 А/см^2).

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 18-13-00066).

Список литературы

[1] Baranov E.V., Fukin G.K., Balashova T.V., et al. // Dalton Transactions. 2013. T. 42. C. 15699–15705.

Влияние динамической вязкости композиции на плотность вспененных эпоксидных смол

Полякова Ю.В., Панфилов Д.А.
Санкт-Петербургский Государственный Технологический Институт (Технический Университет), Санкт-Петербург, Россия
E-mail: yuliapolyakovavr@gmail.com

Кафедра химической технологии полимеров СПбГТИ(ТУ) проводит исследования в области получения и модификации конструкционных пеноматериалов на основе эпоксидных олигомеров. Целью данного исследования является рассмотрение влияния динамической вязкости композиции на плотность получаемых эпоксидных пен.

Объектом исследования являются пеноматериалы, полученные путем смешения эпоксидной смолы с другими компонентами в соответствии с разработанной рецептурой. Первоначально смешивали смолу, ПАВ и отвердитель в течение 2-х минут. Полученная композиция выдерживалась от 10 до 50 минут (с интервалом в 5 минут). Затем вводили пенообразователь, и композиция повторно перемешивалась. Динамическую вязкость смолы, смешанной с отвердителем, определяли на реометре Anton Paar MCR 302. На рис. 1 представлен график зависимости динамической вязкости и плотности от времени выдержки.

Рис. 1. График зависимости динамической вязкости и плотности от времени выдержки.

Учитывая результаты всех исследований, можно сделать вывод о том, что при увеличении динамической вязкости композиции растет плотность пеноэпоксидов, а также уменьшаются размеры ячеек.

Синтез N-бензил-3,5-диметил-4-нитрозопиразола

Пономарев И.С., Раджабов А.Д., Роот Е.В., Кукушкин А.А.
Сибирский государственный университет науки и технологий им. М.Ф. Решетнева, Красноярск, Россия
E-mail: il.p0nomarew@yandex.ru

Азотпроизводные пиразола успешно применяются как комплексные модификаторы эластомерных композиций [1]. В тоже время известно, что введение бензильного заместителя в вещество, которое используется как модификатор, улучшает эксплуатационные характеристики резино-технических изделий [2]. Поэтому целью данной работы является синтез азотфункцианализированного пиразола, содержащего бензиловый фрагмент.

Синтез N-бензил-3,5-диметил-4-нитрозопиразола (3) проводили по следующей схеме:

Рис. 1. Синтез N-бензил-3,5-диметил-4-нитрозопиразола.

3,5-диметил-4-нитрозопиразол (1) алкилировали бензил хлоридом (2) в присутствии тетрабутиламмония бромида (ТБАБ) в водном растворе едкого кали. Реакционную массу термостатировали при температуре 50-60 ºС в течении 120 минут. По окончании реакции добавляли трехкратный избыток дистиллированной воды, образующийся органический слой отделяли, затем упаривали и таким образом получали масло темно-зеленого цвета.

Доказательство строения синтезированного пиразола (3) проводили с помощью методов УФ и масс спектроскопии. В масс спектре пиразола (3) имеется молекулярный ион $[M]^+$=250, который соответствует рассчитанному. В УФ спектре наблюдался максимум поглощения нитрозогруппы в области 656(46)нм, что доказывает наличие свободной нитрозогрупы.

Список литературы

[1] Гончаров Е.В. / Дис. канд. техн. наук 05.17.06. ИГХТУ- Иваново. 2009. 118 с.
[2] Новаков И.А., Новопольцева О.М., Попов Ю.В. и др. // Каучук и резина. 2003. № 2. С. 27-29.

Ингибиторы кислотной коррозии на основе амидов олеиновой кислоты

Гайсина В.Н., Попова А.В., Аминова Э.К., Жирнов Б.С.
Филиал Уфимского государственного нефтяного технического университета в г. Салавате, Салават, Россия
E-mail: k-elmira-k@yandex.ru

Трудность добычи нефти заставляет прибегнуть к кислотным обработкам, что увеличивает процесс повреждения металлических конструкций. Один из способов защиты металлов от кислотной коррозии– это применение ингибиторов. Ингибитор должен обладать достаточно защищающей и загущающей способностью, а так же высоким уровнем солюбилизации по отношению к воде, чтобы нейтрализовать ее свойства, как агрессивного агента [1]. Молекула олеиновой кислоты обладает амфифильными свойствами. Также для синтеза ингибиторов коррозии используются амины.

Синтез амидов олеиновой кислоты произведен по методологии изложенной в статье [2]. Далее проводили сульфирование 20%-ной HCl и получали соли с помощью 20%-ных водных растворов NaOH, $Ca(OH)_2$, NH4OH.

Соединения проверены на защитное действие по ГОСТу 9.505-86.

Максимальный ингибиторный эффект дала аммонийная соль сульфатированного диэтаноламида олеиновой кислоты, что является обоснованием выгодного использования его в целях защиты.

Таблица 1. Защитная эффективность в HCl.

№	Соединение	Удельная потеря массы, г/м^2
0	HCl (0.1н)	385.3
1	$CH_3(CH_2)_8CHOSO_2ONa(CH_2)_7CONH(CH_2)_2OH$	300.5
2	$CH_3(CH_2)_8CHOSO_2ONH_4(CH_2)_7CONH(CH_2)_2OH$	133.3
3	$(CH_3(CH_2)_8CHOSO_2O^{-2}(CH_2)_7CONH(CH_2)_2OH)_2Ca$	260.5
4	$CH_3(CH_2)_8CHOSO_2ONa(CH_2)_7CON((CH_2)_2OH)_2$	285.4
5	$CH_3(CH_2)_8CHOSO_2ONH_4(CH_2)_7CON((CH_2)_2OH)_2$	58.9
6	$(CH_3(CH_2)_8CHOSO_2O^{-2}(CH_2)_7CON((CH_2)_2OH)_2)_2Ca$	80.6
7	уротропин	45.2

Список литературы

[1] Уварова Н.Н. // Вестник ТГУ. 1997. Т.2. С. 70-75.
[2] Аминова Э.К. , Фомина В.В. , Лихачева Н.А. и др. // Нефтяное дело. Уфа: Сетевое изд-во УГНТУ. 2019. № 3. С. 116-125.

1-(5-фенилтеноил-2)-тиосемикарбазид в реакции циклодегидратации

Кечина Е.В., Попова Ю.В.
Самарский государственный технический университет, Самара, Россия
E-mail: julia_popova7806@mail.ru

Арилпроизводные 1,2,4-триазола обладают выраженной противовирусной противоопухолевой активностью. [1]. Электронные свойства бифенил- и битиенил-1,2,4-триазолов мало изучены [2]. Использование комбинированного сочетания фенильного и тиенильного колец в биарильном фрагменте может позволить выявить зависимость биологических и электронных свойств от структуры биарильного фрагмента.

Циклизация 1-(5-фенилтиеноил-2)тиосемикарбазида (1) в среде серной кислоты приводит к образованию 5-(5-фенилтиеноил)-(1,3,4-тиазол-2-ил)амина. Щелочная циклодегидратация тиосемикарбазида (1) с дальнейшей обработкой уксусной кислотой позволяет выделить 3-(5-фенилтиен-2-ил)-1,4-(дигидро-1H-1,2,4-триазол-5-ил)тион, способный к тион-тиольной таутмерии.

Окисление тион-тиола (2,3) сопровождается образованием триазолилфенилтиофена (4). Производные фенилтиофена высвечиваются в голубой области видимого спектра.

Список литературы

[1] Шелал И.Л. // Известия вузов. 1997. Т. 40. №3. С. 125-128.
[2] Красовицкий Б.М., Болотин Б.М. // Органические люминофоры. 1984. М.: Химия. 336 с.

Синтез и свойства 4-(5,8-диацетилоксиантрахинонил)-сульфонилзамещенных металлофталоцианинов

Потапова А.А., Литвиненко А.О., Борисов А.В.
Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия
E-mail: AnastasiyaPotapova2013@yandex.ru

Взаимодействием 5,8-диацетилоксиантрахинона **(2)** с сульфохлоридом фталевого ангидрида **(1)** в среде гексана в присутствии $AlCl_3$ был получен 2-(2,3-дикарбоксибензол)-5,8-диацетилокси-3-сульфонилантрахинон **(3)**.

Его взаимодействием с ацетатом меди (кобальта) в присутствии мочевины, хлорида и молибдата аммония были синтезированы соответствующие металлокомплексы симметричного строения **(4 a,b)**.

Полученные фталоцианины обладают хорошей растворимостью в концентрированной серной кислоте, ДМФА, ДМСО, толуоле и слабой растворимостью в ацетоне. Соединения идентифицированы с привлечением данных элементного анализа, электронной спектроскопии, ИК-спектроскопии, масс-спектрометрии.

Исследование проведено с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ФГБОУ ВО «ИГХТУ».

Синтез 12-оксо-6,12-дигидроазепино[2,1-*b*]хиназолинов в органо-водных смесях

Пронина А.Л., Давыдов Д.А., Будруев А.В.
Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н. И. Лобачевского,
Нижний Новгород, Россия
E-mail: nastenkapronina@bk.ru

Выходы 12-оксо-6,12-дигидроазепино[2,1-*b*]хиназолинов зависят от процентного содержания воды в ТГФ, 1,4-диоксане, ацетонитриле.

При синтезе метилового эфира 12-оксо-6,12-дигидроазепино[2,1-*b*]хиназолин-6-карбоновой кислоты **4a**, на стадии нуклеофильного присоединения анилина **2** к циклическому кетенимину **B** (Схема 1, Стадия 1) и образовании промежуточного продукта **3a**, реакцию необходимо проводить в сухих растворителях и только для ускорения стадии внутримолекулярной конденсации продукта **3a** в целевой продукта **4a** добавлять воду (Схема 1, Стадия 2).

Напротив, синтез 8-замещенных 12-оксо-6,12-дигидроазепино[2,1-*b*]хиназолинов **4b,c** объединен в одну стадию в смеси органический растворитель – вода с содержанием воды ~75%, т.е. на пределе растворимости реагентов.

Схема 1. Синтез 12-оксо-6,12-дигидроазепино[2,1-*b*]хиназолинов.

Таблица 1. Условия синтеза 12-оксо-6,12-дигидроазепино[2,1-*b*]хиназолинов

Азид	R_1	R_2	Растворитель	Выход **4**, %	Время стадий реакции, час
1a	C(O)OMe	H	1,4-диоксан	48	2/4
1b	H	C(O)OMe	1,4-диоксан/ вода (73 мас%)	40	2/0
1c	H	C(O)OH	1,4-диоксан/ вода (75 мас%)	40	2/0

Условия реакции: **1a-c** (0.61 ммоль), растворитель 10 мл; УФ-лампа низкого давления 2×15 Вт (254 нм); Выходы, определенны анализом ВЭЖХ с использованием внешнего стандарта; Степень превращения **1a-c** более 98%.

Синтез биметаллических наночастиц висмут-серебро типа «оболочка-ядро»

Просвирнина А.П.[1], Боровикова Л.Н.[2], Писарев О.А.[1,2]
[1]*Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, Санкт-Петербург, Россия*
[2]*Институт высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург, Россия*
E-mail: aprosvirnina95@gmail.com

Наночастицы серебра (НЧ–Ag) и наночастицы висмута (НЧ–Bi) проявляют антибактериальные и антимикробные свойства. Синтез БНЧ на их основе представляет несомненный интерес, как для практического применения, так и с точки зрения изучения «внутреннего» строения БНЧ. Целью работы является разработка метода синтеза биметаллических наночастиц (БНЧ) серебро–висмут типа «оболочка – ядро». Синтез БНЧ–Ag–Bi осуществлялся боргидридным методом – азотнокислое серебро ($AgNO_3$) и пентагидрат нитрата висмута ($Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$) восстанавливались боргидридом натрия ($NaBH_4$) в водной среде при атмосферном давлении в присутствии поливинилпирролидона (ПВП), как стабилизатора:

$$4AgNO_3 + NaBH_4 = 4Ag + 4NaNO_3 + Na_3BO_3 + 2H_2\uparrow + 3H_2O; \quad (1)$$

$$2Bi(NO_3)_3 + 6NaBH_4 + 18H_2O = 2Bi + 6NaNO_3 + 6B(OH)_3 + 21H_2\uparrow \quad (2)$$

Для получения БНЧ типа «оболочка – ядро» разработано два метода проведения синтеза. При 1 методе синтеза в течении 1 часа проводилась реакция (1). Затем добавлялся $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ и $NaBH_4$**,** и начиналась реакция (2). В этом случае можно предположить образование «ядра» НЧ–Ag, а затем «оболочки» НЧ–Bi. Основу второго метода синтеза составляла реакция восстановления Bi – в реакционную колбу вводились раствор ПВП и $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ и $NaBH_4$, таким образом проводилась реакция (2) в течении 5 минут формировалось «ядро» из НЧ–Bi. Затем добавлялся $AgNO_3$ и $NaBH_4$, и проводилась реакция (1) – образовывалась «оболочка» НЧ–Ag. Можно полагать, что в результате предложенных синтезов, образуется БНЧ типа «оболочка – ядро», только во 1 методе ядром будет НЧ–Ag, а во 2 – НЧ–Bi, соответственно. На рис. 1 представлены фотографии синтезированных систем, при данных условиях синтеза агрегативно стабильные растворы получались только в случае 1 способа синтеза.

Рис. 1. Фотография образцов БНЧ–Ag–Bi синтезированные (а) – первым, (б) – вторым способом.

Влияние типа неорганического носителя на кинетику синтеза полианилина

Пугачёва Т.А., Курбатов В.Г.
Ярославский государственный технический университет, Ярославль, Россия
E-mail: sinichka.71@yandex.ru

Введение в реакционную массу неорганических наполнителей приводит к образованию полианилина на их поверхности в виде тонкой оболочки. Такие продукты обладают хорошими противокоррозионными свойствами как в индивидуальном виде, так и в составе полимерных материалов [1]. Однако наличие наполнителей с различным характером поверхности будет оказывать влияние на кинетику синтеза полимера. Таким образом, исследование кинетики синтеза полианилина в присутствии различных неорганических наполнителей является актуальной задачей.

Синтез полианилина осуществлялся путем окислительной полимеризации анилина в присутствии персульфата аммония и неорганического наполнителя. В качестве неорганического наполнителя были выбраны тальк, слюда, каолин, бентонит. Содержание неорганического наполнителя в системе варьировалось от 0 до 90%. Кинетика синтеза полианилина определялась путем прямого измерения тепловыделения в системе.

Введение наполнителя в реакционную массу содержащую анилин приводит к уменьшению индукционного периода окислительной полимеризации. Данная тенденция наблюдается при содержании неорганического наполнителя до 85%. Снижение индукционного периода обусловлено тем, что анилин адсорбируется на поверхности наполнителя. Это приводит к тому, что полианилин образуется в виде тонкого слоя на поверхности носителя. При дальнейшем увеличении содержания неорганического наполнителя время индукционного периода возрастает. Это связано тем, что поверхность тальк обладает основным характером. Следовательно, часть кислоты допанта расходуется на нейтрализацию основных центров на поверхности талька и увеличению pH реакционной массы увеличивается, что снижает скорость образования полианилина.

Использование слюды в качестве неорганического наполнителя приводит к уменьшению индукционного периода полимеризации во всем исследуемом диапазоне содержании носителя. Это связано нейтральным характером поверхности слюды и отсутствием расхода кислоты на нейтрализацию основных центров поверхности.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования в рамках государственного контракта № 05.607.21.0316

Список литературы

[1] Курбатов В.Г., Индейкин Е.А. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2017. Т. 53. С. 204-209.

Новый путь к синтезу замещенных пиразоло[5,1-c]-пирроло[3,2-e][1,2,4]триазинов

Раарунирина Л.С., Леденева И.В.
Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия
E-mail: irairachem@yandex.ru

Разработка методов синтеза пиразоло[5,1-*c*][1,2,4]триазинов и их конденсированных аналогов представляет практический интерес в связи с возможностью их применения в медицине, производстве красителей и фотосенсибилизирующих систем.

Установлено, что взаимодействие хлоридов пиразол-3(5)-диазония **1** с 2-хлорацетилацетоном **2** приводит к образованию диазосоединения **3**, содержащего асимметрический центр (рис. 1). При нагревании последнего в смеси EtOH/AcOH в соотношении 5:1 реализуется классический механизм реакции Яппа-Клингемана, что приводит к отщеплению одной из ацетильных групп и получению нестабильного гидразона **A**. Промежуточный продукт не был выделен в качестве индивидуального соединения, однако его удалось зафиксировать при анализе реакционной массы методом ВЭЖХ-МС. При дальнейшем нагревании аддукта **A** протекает неселективная циклоконденсация с получением смеси продуктов - мажорных 4-метил-3-хлорпиразоло[5,1-*c*][1,2,4]триазинов **5** (путь *a*) и минорных 3-ацетилпиразоло[5,1-*c*][1,2,4]триазолов **4** (путь *b*), разделение которых удалось осуществить с помощью колоночной хроматографии.

R = H, Me, Et; R_1 = CH_2Ph, Ph, $CH(CH_3)_2$, NH_2; Ar = Ph, *p*-Cl-C_6H_5, *p*-F-C_6H_5.

Рис. 1. Общая схема получения пиразоло[5,1-*c*]пирроло[3,2-*e*][1,2,4]триазинов.

Полученные 4-метил-3-хлорпиразоло[5,1-*c*][1,2,4]триазины **5** вводились в реакции с алифатическими и ароматическими аминами, в результате которых были выделены 4-аминопроизводные **6**. При непродолжительном (20-30мин.) кипячении последних с диметилацеталем диметилформамида в ДМФА происходило образование целевых пиразоло[5,1-*c*]пирроло[3,2-*e*][1,2,4]триазинов **7** (выходы 52-64%).

Синтез 3,5-диметил-4-нитрозо-1-этил-1Н-пиразола

Раджабов А.Д., Роот Е.В., Пономарев И.В., Кукушкин А.А.
Сибирский государственный университет науки и технологий им. академика М.Ф. Решетнева, Красноярск, Россия
E-mail: amirrajabov1997@gmail.com

Известно, что 4-нитрозопиразолы увеличивают скорость вулканизации и изменяют прочностные характеристики бутадиеновых каучуков.

Введение алкильного фрагмента в 4-нитрозопиразол увеличит его сродство к каучуку, что может придать новые ранее неизвестные свойства.

Алкилирование 3,5-диметил-4-нитрозопиразола проводили бромэтаном в присутствии едкого кали. В круглодонной колбе на 10 мл снабженной магнитной мешалкой растворяли в 2 мл воды 3,5-диметил-4-нитрозо пиразол (0,16 ммоль), калиевую щелочь (0,16 ммоль) и тетрабутиламмоний бромистый (0,16 ммоль). Затем растворяли бромэтан (0,08 ммоль) в 2 мл хлороформа и вводили эту смесь в реакционную массу. Процесс проводили при 50-60 °С в течении 120 минут. По ходу реакции органическая фаза приобретает зеленую окраску. При окончании реакции отделяли органическую фазу, которую упаривали, таким образом было получено масло темно-зеленого цвета. (Рис. 1).

Полученный продукт был очищен на хроматографической колонке на Al_2O_3, элюент (гексан:этилацетат 4:1). Далее продукт был отправлен на исследование с помощью ВЭЖХ-МС по результатам которого было доказано наличие продукта с молекулярной массой 154, что соответствует рассчитанному молекулярному иону 3,5-диметил-4-нитрозо-1-этил-1Н-пиразола.

Список литературы

[1] Демлов Э. Межфазный катализ // Москва: Мир. 1987. 21 с.
[2] Гончаров Е.В. // Дис. канд.техн.наук 05.17.06. ИГХТУ. Иваново. 2009. 118 с.

Ацилирование 1-метилхиназолин-2,4-диона хлорангидридами ароматических кислот в присутствии малых количеств шестиводного хлорного железа

Раджабова С.Ю., Тахиров Ю.Р., Курязов Р.Ш., Душамов Д.А.
Ургенчский Государственный университет, Ургенч, Узбекистан
E-mail: yuldash_78@mail.ru

Производные хиназолина обладают широким спектром биологического действия. Среди них найдены фунгициды, инсектициды, бактерициды, регуляторы роста растений [1].

Ранее было изучено ацилирование бензоксазолин-2-онов [2] бензотиазолин-2-онов и бензимидазолин-2-онов [3] с использованием малых количеств катализаторов, приводящее к образованию соответствующих 6-ацилбензазолин-2-онов.

Продолжая исследования по электрофильному замещению в ряду производных хиназолина и с целью распространения полученных закономерностей [2-4] на шестичленные гетероциклические соединения, в работе изучено ацилирование 1-метилхиназолин-2,4-диона (**1**) хлорангидридами ароматических кислот (**2-6**) с использованием малых количеств шестиводного хлорного железа.

1 **2-6** **7-11**

2,7 R=H; **3,8** R=CH_3; **4,9** R=OCH_3; **5,10** R=Br; **6,11** R^1=NO_2

Выявлены оптимальные условия реакции ацилирования и определена граница применения малого количества катализатора. Наилучшие выходы соединений **7-11** получены в реакциях проведенных при мольном соотношении реагентов **1**:**2-6**:$FeCl_3 \cdot 6H_2O$ =1:1,5:1·10^{-2}.

В результате реакции получены соответствующие 6-ароил-1-метилхиназолин-2,4-дионы **7-11** с хорошими выходами.

Строение синтезированных соединений доказано с помощью ИК, ЯМР ^{1}H спектроскопии и масс-спектрометрии.

Список литературы

[1] Amin A. H., Mehta D. R., Samarth S. S. // Progr. Drug. Res. 1970. P. 218.
[2] Мухамедов Н.С., Тауметова Ш.Т., Алиев Н.А. // Журн. орг. хим. 1991. V. 27. P. 880.
[3] Якубов У.Х., Тахиров Ю.Р., Душамов Д.А., Мухамедов Н.С.// Узбекский химический журнал. 2008. № 6. С. 8-12.

Бромирование ацилпроизводных 1-тиаинданового ряда

Рахматова Г.Б.[1], Курбанов М.Ж.[2], Рузибаев М.Т.[2], Чулиева М.М.[2]
[1]*Каршинский инженерно-экономический институт, Карши, Узбекистан*
[2]*Каршинский государственный университет, Карши, Узбекистан*
E-mail: raxmatova85guzal@mail.ru

Известно, что реакция прямого бромирования 1-тиаинданов в среде четыреххлористого углерода, которая проходит в насыщенном серосодержащем кольце и приводит к монобромпроизводным [1].

В продолжение работы по изучению этой реакции мы распространили ее на ацилпроизводные 1-тиаинданов. В сообщении излагаются взаимодействия 5-ацетил-, 5-ацетил-2-метил-, 2-метил-5-пропионил-1-тиаинданов с молекулярным бромом в среде четыреххлористого углерода в отсутствие катализаторов. Опыты проводились при температуре 20^0С в течение двух часов при молярном соотношении реагирующих веществ.

Исследования этой реакции показали, что в случаях бромирования ацетил-1-тиаинданов были получены синие кристаллические вещества, которые разлагаются при взаимодействии с водой. По-видимому, в отличие от моноалкилпроизводных в данном случае образуются S-дибромпроизводные ацетил-1-тиаинданов. Синтезированные S-дибромпроизводные при взаимодействии с водой легко переходят в соответствующие сульфоксиды. Что касается пропионил-1-тиаинданов, то в рассматриваемых реакциях они ведут себя подобно кетонам и замещение направлено в α-положение насыщенной части кетонной группы.

Таблица 1. Физические константы синтезированных соединений.

Название соединений	Т.пл., ^{0}С	Выход, %	Брутто формула
S-дибром-5-ацетил-1-тиаиндан	85	56	$C_{10}H_{10}OSBr_2$
S-дибром-5-ацетил-2-метил-1-тиаиндан	68	70	$C_{11}H_{12}OSBr_2$
5-ацетил-1-тиаиндансульфоксид	95	83	$C_{10}H_{10}O_2S$
5-ацетил-2-метл-1-тиаиндансульфоксид	90	36	$C_{11}H_{12}O_2S$
α-бром-5-пропионил-2-метил-1-тиаиндан	50	78	$C_{12}H_{13}OSBr_2$

Строение полученных соединений подтверждено ИК- и ПМР-спектральным анализом.

Таким образом, можно считать установленным, что взаимодействие ацетил-1-тиаинданов с молекулярным бромом в среде четыреххлористого углерода без катализаторов приводит к присоединению по гетероатому, а в случае взаимодействия пропионилпроизводных-1-тиаинданов бромом замещение происходит в α-положение насыщенной части кетонной группы.

Список литературы

[1] Нуманов И.У., Джалолов С.С., Насыров И.М. // Докл. АН Тадж. 1970. Т. 13. № 4. С. 31.

Новый сопряженный полимер на основе тиофена, бензотиадиазола и бисалкоксибензола для органических солнечных батарей

Ревина Д.В.[1,2], Кузнецов И.Е.[1], Кузнецов П.М.[1], Трошин П.А.[1,3]
[1]*Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия*
[2]*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия*
[3]*Сколковский институт науки и технологий, Москва, Россия*
E-mail: revina.darya1999@gmail.com

Органические солнечные батареи (ОСБ) рассматриваются как перспективные источники энергии благодаря их легкости, гибкости, простоте изготовления [1]. В качестве электрон-донорного материала используются сопряженные полимеры на основе чередующихся донорно-акцепторных блоков (D-A) из-за хороших зарядово-транспортных характеристик, возможности тонкой настройки оптических и электрохимических свойств. В работе [2] было показано, что полимеры $(X\text{-}DADAD)_n$ типа имеют улучшенные оптоэлектронные характеристики по сравнению с полимерами $(X\text{-}DAD)_n$ типа.

В данной работе был получен и исследован новый полимер **P1** содержащий фрагменты 1,4-бис((2-гексилдецил)окси)бензола (X), бензотиадиазола(A) и тиофена(D) (Рис. 1).

Рис. 1. Молекулярная структура полимера **P1.**

Устройства на основе полимера **P1** и производного фуллерена [60]PCBM, во время первых испытаний продемонстрировали эффективность преобразования света около 4%. При этом плотность тока короткого замыкания составила 10.2 мА/см^2, фактор заполнения 63%, а напряжение холостого хода ~587 мВ. Мы считаем, что дальнейшая модификация структуры полимера и оптимизация солнечных батарей позволит повысить эффективность устройств.

Список литературы

[1] Kuznetsov I.E., Akkuratov A.V., Troshin P.A. // Chap.15 in: Nanomaterials for Solar Cell Applications. Elsevier. 2019. P. 557–600.
[2] Akkuratov A.V., Susarova D.K., Kozlov O.V., et al. // Macromolecules. 2015. P. 2013–2021.

Синтез N-фуллерен[60]-поли-аминоуксусной кислоты

Резчикова Д.В.[1], Суворова О.Н.[2], Будруев А.В.[3]
[1]*Школа №135, Нижний Новгород, Россия*
[2]*ЗАО Интелфарм, Нижний Новгород, Россия*
[3]*Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия*
E-mail:daria.rez4ikova@yandex.ru

Органические производные фуллерена C_{60} с аминокислотами обладают широким спектром противовирусной активности [1]. Сложность получения N-фуллерен-аминокислот связана с тем, что фуллерен хорошо растворяется только в ароматических углеводородах, в которых аминокислоты не растворяются. Синтез проходит в гетерогенной системе и требует использования межфазных катализаторов.

В данной работе нами предложен новый способ получения производного фуллерена с аминоуксусной кислотой в растворе N-метилпирролидона (NMP), способного растворять, как фуллерен, так и глицин или его соли. Гомогенный синтез приводит к получению водорастворимого соединения состава $C_{60}(H)_6(NHCH_2COOH)_6$•(2 NMP)•$10H_2O$ с выходом 95%.

В работе представлены данные по синтезу N-фуллерен-поли-аминоуксусной кислоты. Состав полученного соединения подтвержден методами элементного (CHN)-анализа, термогравиметрии и ИК-спектроскопии (Рис. 1).

Рис. 1. ИК-спектр N-фуллерен-аминоуксусной кислоты.

Список литературы

[1] Keykhosravi S., Rietveld I.B., Couto D., et al. // Materials. V. 12. No. 16. P. 2571.

Использование N-аминоалкильных производных тиазепинондиоксидов в реакции HIRE

Реуцкая Е.Ю., Лавит К.С., Сапегин А.В., Красавин М.Ю.
Санкт-Петербургский государственный университет,
Санкт-Петербург, Россия
E-mail: elenochka_yurjevna@mail.ru

Соединения, в состав которых входят 8-12 членные циклы (циклы среднего размера - ЦСР) обладают повышенной биодоступностью, клеточной проницаемостью и метаболической стабильностью по сравнению с их линейными аналогами и циклами меньшего размера [1]. Однако, в скрининговых библиотеках большинства фармацевтических компаний ЦСР практически не представлены по причине их синтетической труднодоступности.

Ранее нами был опубликован подход синтезу ЦСР исходя из *N*-аминоалкильных производных окс-(ти-)азепинона, приводящий к гидратированному имидазолиновому интермедиату и его гомо-аналогам, которые в дальнейшем вступают в реакцию расширения цикла (HIRE – Hydrated Imidazoline Ring Expansion) с получением 10-,11- и 12-членных лактамов. При этом, нами было показано, что скорость реакции расширения цикла выше у производных тиазепинондиоксида [2].

Известно, что при разработке биологически активных серосодержащих соединений предпочтение отдается их окисленным формам для минимизации рисков побочных реакций в организме. Кроме того, в большинстве случаев проявляемая активность окисленных форм значительно превышает их сульфидные аналоги [3].

В данной работе проведен синтез ряда тиазепинондиоксидов с *N*-аминоалкильной боковой цепью, а также исследована их способность вступать в реакцию HIRE.

Рис. 1. Схема реакции HIRE с использованием *N*-аминоалкильных производных тиазепинондиоксида **1**.

Данное исследование было выполнено при финансовой поддержке РФФИ (№ 19-33-90010).

Список литературы

[1] Rezai T. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2006. V. 128. №. 8. P. 2510-2511.
[2] Reutskaya E. et al. // J. Org. Chem. 2019. V. 84. P. 1693-1705.
[3] Pasha G. F. et al. // R. on Chem. Interm. 2017. T. 43. №. 12. C. 7291-7306.

Синтез новых пиримидинонов линеарно связанных с фрагментом 1,2,2,4-тетраметил-1,2,3,4-тетрагидрохинолина

Рефки Я., Потапов А.Ю., Шихалиев Х.С., Потапов М.А., Сушкова Е.Н.
Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия
E-mail: tntyazan@gmail.com

В рамках изучения биологической активности значительно возрос интерес к линейно связанным и конденсированным гетероциклическим ансамблям, содержащим помимо гидрохинолинового фрагмента другие гетероциклы.

Известный способ трансформации альдегидной группы в нитрильную[1], распространен нами на 1,2,3,4-тетрагидро-1,2,2,4-тетраметилхинолин-6-карбальдегид **1.** Из синтезированного таким образом 6-цианохинолина **2** с 77% выходом получен тетрагидрохинолин-6-карбоксимидамид **3**, открывающий доступ к разнообразным пиримидиновым системам.

Установлено, что конденсация амидина **3** с производными ацетоуксусного эфира приводит к образованию новых 1,2,3,4-тетрагидро-1,2,2,4-тетраметилхинолин-6-илпиримидинов **4,** с выходами 55-83%.

Состав и структура полученных в ходе данной работы соединений подтверждены результатами ВЭЖХ анализа и ЯМР ^{1}H спектроскопии. Исследование выполнено при поддержке гранта Российского научного фонда (проект № 18-74-10097).

Список литературы

[1] Wang E.-C., Lin G.-J. // Tetrahedron Lett. 1998. T.39, Iss. 23. C. 4047-4050.

Синтез диизоамилового эфира 3-оксопентандиовой кислоты

Рибий П.С., Раджабов А.Д., Роот Е.В., Кукушкин А.А.
Сибирский государственный университет науки и технологий имени академика М.Ф. Решетнева, Красноярск, Россия
E-mail: polyariby@gmail.com

Известно, что эфиры 3-оксопентандиовой кислоты (АДКК) находят широкое применение в органическом синтезе. Например, варьируя заместители у исходной АДКК, методом циклоароматизации с дикарбонильными соединениями могут быть получены ранее неизвестные производные фенолов, обладающие потенциальной биологической активностью [1, 2]. Однако методика получения диизоамилового эфира АДКК не была описана ранее.

Реакцию этерификации проводили по аналогии с методикой [3]. Для этого свежеприготовленную АДКК, полученную из лимонной кислоты известным способом [3], растворили в абсолютном изоамиловом спирте, содержащем безводный хлороводород. Реакционную массу нагрели до 45°С. После полного растворения всей кислоты смесь охладили до комнатной температуры. Через 40 часов в реакционную массу влили ледяную воду и отделили эфирный слой. Водно-спиртовый слой экстрагировали бензолом. Получившийся раствор промыли сначала 10 %-ным раствором соды, затем 10%-ным раствором H_2SO_4, после чего промыли водой. Диизоамиловый эфир АДКК перегоняли в вакууме при 121-122°С при 3-4 мм рт ст. Выход продукта составил 39% при пересчете на безводную лимонную кислоту.

Строение полученного эфира доказано последующими реакциями циклоконденсации с изонитрозо-β-дикетонами, содержащими пиридиновый фрагмент [4].

Работа выполнена при поддержке госзадания 10.7943.2017/7.8. на базе СибГУ им. М. Ф. Решетнева СКБ «Молекулярный дизайн».

Список литературы

[1] Семин И.В., Товбис М.С., Соколенко В.А. // Журн. орг. хим. 2007. Т. 43. № 4. С. 545-548.
[2] Слащинин Д.Г., Товбис М.С., Роот Е.В. и др. // Журн. орг. хим. 2010. Т. 46. Вып. 4. С. 527-529.
[3] Besthorm E., Garden E. // Berichte. 1903. № 33 С. 3439-3447.
[4] Кукушкин А.А. // Дис. ... канд. хим. наук: 02.00.03. Красноярск. 2017. 104 с.

Синтез циклических и нециклических комплексов триазол/фенилтриазол-содержащих гетероциклических соединений с галлием и марганцем

Рогова Е.А., Синицын А.М., Данилова Е.А.
Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия
E-mail: melenchuktv@mail.ru

Известно, что малые циклы являются строительными блоками для синтеза макрогетероциклических соединений (Мс) - функциональных материалов с заданными свойствами. Проведенные ранее исследования для *трет*-бутилзамещенных Мс, в состав которых входят 1-фенил- и 1,2,4-триазольные фрагменты и их комплексы с медью, показали не только умеренную противомикробную активность, но и проявили умеренную противоопухолевую активность на модели лимфоидной лейкемии L-1210 (никелевый комплекс Мс и 3,5-диамино-1Н-1,2,4-триазол), что дает основание для направленного синтеза и поиска более активных соединений среди их аналогов [1].

Циклические и нециклические соединения с фрагментами 3,5-диамино-1,2,4-триазола и его производных в литературе представлены довольно широко [1-4], однако материал по синтезу галлиевых/марганцевых комплексов в ней отсутствует.

Взяв за основу полученные авторами данные [1], нами по аналогии синтезированы металлокомплексы триазол/фенилтриазолсодержащих гетероциклических соединений с галлием и марганцем.

Строение полученных соединений установлено на основании данных ЯМР, ЭСП, ИК-спектроскопии, масс-спектрометрии, элементного анализа.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 18-73-00217). Исследование физико-химических свойств проведено с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ФГБОУ ВО «ИГХТУ».

Список литературы

[1] Данилова, Е.А. // Дис. на соиск. учен. степ. док. хим. наук (02.00.03). ИГХТУ. Иваново. 2011. 399 с.
[2] Данилова Е.А., Исляйкин М.К. // В кн.: Успехи химии порфиринов / Отв. редактор проф. Голубчиков О.А. СПб.: Изд-во НИИ Химии СПбГУ. 2004. Т. 4. С. 356-375.
[3] Islyaikin M.K., Danilova E.A., Romanenko Yu.V., et al. // In: Chemical Processes with Participation of Biological and Related Compounds. BRILL, Leiden-Boston. 2008. P. 219-270.
[4] Islyaikin M.K., Danilova E.A. // Russian Chemical Bulletin. International Edition. 2007. V. 5. № 4. P. 689-706.

Исследование спектральных свойств координационных порфиринполимеров

Родина С.С., Петрова М.В., Агеева Т.А., Койфман О.И.
Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия
E-mail: rodinas0f@yandex.ru

Порфирины и их металлокомплексы представляют особый интерес для придания функциональных свойств полимерам. Спектральные свойства являются важнейшей характеристикой соединений данного класса, в которых молекулярная структура проявляется особенно ярко. В настоящее время порфиринполимеры используются в качестве сенсоров, катализаторов различных процессов, газоразделительных мембран, медицинских препаратов и др.

Методом UV-Vis и флуоресцентной спектроскопии были исследованы образцы поли-4-винилпиридина (Poly-4-VP), полученные в разных условиях и модифицированные тетрафенилпорфиринатом цинка (ZnTPP).

Рис. 1. Электронные спектры поглощения: 1 - ZnTPP; 2 - Poly-4-VP с ZnTPP; 3 - Poly-4-VP (терм.) под N_2 с ZnTPP; 4 - Poly-4-VP (СВЧ) с ZnTPP.

Электронные спектры поглощения порфиринсодержащих полимеров подтверждают координационное взаимодействие центрального атома метала Zn с пиридильной группой Poly-4-VP. Введение порфиринового фрагмента в макромолекулу полимера разрыхляет макромолекулярный клубок, но не изменяет поведение системы в растворе в целом. Показано, что координационносвязанные порфиринполимеры на основе Poly-4-VP сохраняют способность к флуоресценции.

Исследование проведено с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ФГБОУ ВО «ИГХТУ», в рамках Государственного задания (проект № 4.9184.2017/7.8). Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 18-03-00986).

Изменение спектральных характеристик порфиринатов кобальта при введении их в полимерную матрицу

Родина Ю.С., Глазкова М.Е., Агеева Т.А., Койфман О.И.
Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия
E-mail: rodini2@mail.ru

Металлокомплексы порфиринов благодаря своим уникальным свойствам активно используются в качестве модификаторов полимерных систем для создания функциональных материалов.

В работе были исследованы системы «*пара*-тетраметоксифенилпорфиринат кобальта (CoTpMPP) – диацетатцеллюлоза (ДАЦ)», «CoTpMPP – поликарбонат (ПК)», «тетрафенилпорфиринат кобальта (CoTPP) – полистирол (ПС)» Электронные спектры поглощения (ЭСП) фиксировали на приборе UV-3600 Plus (Shimadzu) в рабочем диапазоне от 300 нм до 1000 нм.

Рис. 1. ЭСП 1 – CoTpMPP в хлороформе; 2 - CoTpMPP – ДАЦ; 3 - CoTpMPP – ПК; 4 - CoTPP – ПС.

Несущественное различие ЭСП свидетельствует о том, что порфиринаты кобальта не вступают в химическое взаимодействие с изученными полимерами. Однако, возможно окисление металлокомплексов порфиринов в присутствии остатков инициатора – пероксида бензоила (кривая 4 на рис. 1).

Исследование проведено с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ФГБОУ ВО «ИГХТУ». Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант № 18-03-00986 (объекты исследования). Спектральные исследования выполнены в рамках Государственного задания, проект № 4.9109.2017/7.8.

Полимеризация метилметакрилата и стирола в присутствии йодистого цианизопропила и монокатехолатов олова(IV)

Рубцова Ю.А.[1], Ваганова Л.Б.[1], Пискунов А.В.[2], Гришин Д.Ф.[1]
[1] *Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия*
[2] *Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН, Нижний Новгород, Россия*
E-mail: yuliya.rubtsova.1995@mail.ru

Йодорганические соединения могут быть использованы для получения полимеров с заданными молекулярно-массовыми характеристиками как в индивидуальном состоянии, так и в сочетании с другими соединениями [1]. Целью работы стало изучение влияния йодистого цианизопропила (**CP-I)** и монокатехолатов олова(IV) на процессы полимеризации метилметакрилата (**ММА**) и стирола (**СТ**) на примере и комплексов **1-2**.

*R = Me (**1**), Et (**2**)*

Установлено, что комплексы **1-2** увеличивают скорость автополимеризации ММА при 70-110°С. Среднечисленные молекулярные массы (**M_n**) образцов полиММА >> 1000 кДа. Влияние систем **монокатехолат олова(IV) / CP-I** на скорости полимеризации ММА зависит от состава комплекса. В присутствии **CP-I / 1** выходы полиММА при 70-90°С не превышают 10%. Образцы полиММА при этом имеют значения M_n ~ 10-15 кДа и индексы полидисперсности (**Đ**) ~ 3.0. В случае **CP-I / 2** конверсии ММА достигают 90-95%. Значения M_n образцов ПММА не изменяются с конверсией и составляют ~ 110-120 кДа, а Đ ~ 1.8-2.0.

Введение **CP-I**, **1** или **2** в концентрации 0.1 мол.% способствует снижению скорости автополимеризации СТ при 90-110^{0}С. Значения **M_n** образцов полиСТ не изменяются по ходу процесса и составляют ~ 25-30 кДа при использовании CP-I (при 110°С), ~ 160 кДа в случае **1** и ~ 90 кДа в присутствии **2**. Влияние комбинации CP-I и **1-2** на кинетические закономерности полимеризации СТ и характеристики полиСТ зависит от состава комплекса. И CP-I / 1, и CP-I / 2 инициируют процесс полимеризации СТ, выходы полиСТ конверсия мономера достигает 90%. Зависимость **M_n** полиСТ от конверсии линейна, но значения **Đ** достаточно высоки ~ 2.5-3.0. Как правило, возрастание концентрации комплексов приводит к снижению скоростей процесса, и предельной конверсии СТ. Линейный рост **M_n** при этом сохраняется, а **Đ** снижаются до 1.6-1.7 независимо от состава **1-2**.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 20-03-00150).

Список литературы

[1] Lacroix-Desmazes P., Tonnar J. // Polym. Sci.: A Compr. Ref. 2012. V. 3. P. 159-183.

Флокулянты на основе привитых сополимеров алкилированных производных хитозана и крахмала

Румянцева В.И., Почина А.Н., Кропотова Л.Н., Мочалова А.Е.
Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия
E-mail: rumvera-94@mail.ru

Целью настоящей работы является синтез привитых сополимеров на основе алкилированных производных хитозана (крахмала) с акриламидом и диметиламиноэтилметакрилатом, а так же исследование их флокулирующей и коагулирующей способностей в процессах водоподготовки и очистки сточных вод.

Исчерпывающее алкилирование хитозана (крахмала) проводили в водных растворах CH_3COOH, содержащих хлорид глицидилтриметиламмония (ГТМАХ) в течение 8 часов при 85 ˚С [1,2]. Выделенный из синтеза продукт использовали в привитой сополимеризации с акриламидом (АА) и диметиламиноэтилметакрилатом (ДМАЭМА), где в качестве инициатора применяли персульфат аммония. Процесс вели в течение 4 часов при 60 – 70 ˚С. Структуру алкилированных производных, а так же сополимеров на их основе с АА и ДМАЭМА исследовали методами ЯМР- и ИК-спектроскопии. В ИК-спектрах алкилированного хитозана (крахмала) присутствуют полосы поглощения, соответствующие валентным колебаниям функциональных групп полисахаридов, а так же колебаниям связей С–Н в CH_3-группах ГТМАХ. В спектрах привитых сополимеров модифицированного полисахарида с АА и ДМАЭМА появляются полосы поглощения 1575 $см^{-1}$ (валентные колебания карбонильной группы амида), 2948 $см^{-1}$ (С-Н метильные и метиленовые группы), 2820 и 2770 $см^{-1}$ (С-Н, относящиеся к $-N(CH_3)_2$ группам), 1730 $см^{-1}$ (С=О группы), 1460 $см^{-1}$ (CH_2 связи) и 1150 $см^{-1}$ (С-N связи).

Исследование флокулирующей и коагулирующей способностей производных хитозана и крахмала проводили на наиболее часто используемой модельной системе 1 мас. % каолина в воде и речной воде г.Семёнов (Нижегородская область). Показано, что алкилированные производные хитозана и крахмала, а так же их привитые сополимеры с АА и ДМАЭМА обладают лучшей флокулирующей способностью по сравнению с нативными полисахаридами (степень очистки достигает 92 %).

Список литературы

[1] Rwei S.-P., Chen Yu-M., Lin W.-Y, Chiang W.-Yi. // Marine Drugs. 2014. № 12. P. 5547–5562.
[2] Bendoraitiene J., Kavaliauskaite R., Klimaviciute R., Zemaitaitis A. // Starch. 2006. V. 58. № 12. P. 623–631.

Применение инициированной ксантатами калия полимеризации лактида для синтеза гидрофобных блоков амфифильных pH-чувствительных сополимеров на основе метоксиполиэтиленгликоля

Румянцев С.С., Кораблев И.А., Садретдинова Э.Н., Сетдикова Т.С., Румянцев М.С.
Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева, Нижний Новгород, Россия
E-mail: eeenergymaster@gmail.com

Разработки в области создания и изучения свойств pH чувствительных (лабильных) полимеров, а также супрамолекулярных структур на их основе, обладающих повышенной селективностью по отношению к клеткам-мишеням являются актуальными, что подтверждает непрерывный рост публикацией по этой теме. В рамках развития этого направления нами впервые был продемонстрирован способ полимеризации лактида, инициированной солевыми ксантатными группами, а также выделены и изучены свойства водных растворов синтезированных амфифильных блок-сополимеров, полученных на основе МПЭГ [1]. В качестве инициатора использовали производную МПЭГ5000, содержащую вместо концевой ОН-группы солевую ксантатную группу. Результаты экспериментов показали, что разработанный способ позволяет получать целевые амфифильные блок-сополимеры без применения любых каталитических систем. Также было установлено, что температура реакции влияет на селективность процесса. Так, при определенных условиях удается избежать образования побочного продукта – полимолочной кислоты, а молекулярно-массовое распределение целевого продукта – метоксиполиэтиленгликоль-b-полилактид поддерживается на уровне 1.1 в ходе всего процесса. С применением метода динамического рассеяния света были изучены особенности комплексообразования сополимеров в водных растворах и установлено формирование устойчивых мицелл, размер которых находился в интервале 10-15 нм. Также было показано, что в отличие от нейтральных растворов (pH=7), в кислых (pH=4) и щелочных (pH=9) средах происходит быстрое изменение распределения размеров частиц в растворе, что объясняется гидролизом ксантатных групп, приводящих к разрушению сополимеров и перестроению супрамолекулярных структур. Таким образом, обладая повышенной гидролитической лабильностью по сравнению с традиционной для полимеров этого класса эфирной связью, ксантатная группа способна обеспечить решение одной из главных проблем в этой области – управляемому разрушению мицелл с одновременным высвобождением переносимых ими лекарственных веществ.

Список литературы

[1] Rumyantsev M., Rumyantsev S., Kamorina S.I., et. al. // Reactive and Functional Polymers. 2019. V. 141. P. 33-41.

Нитрование бромзамещенных порфиринов

Русанов А.И.[1], Чижова Н.В.[2], Мамардашвили Н.Ж.[2]
[1]*Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия*
[2]*Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново, Россия*
E mail: rusanov.a.i@mail.ru

С целью синтеза нитрозамещенных порфиринов в настоящей работе исследованы реакции нитрования 2-бром-5,10,15,20-тетрафенилпорфирина (**1**) и 5,15-(дифенил)-10,20-(дибром)порфирина (**2**) с помощью нитрита натрия в трифторуксусной кислоте.

2, **5-6**

$R = R^1 = R^2 = H$, $R^3 = Br$ (**1**),
$R = R^1 = H$ (**2**),
$R = R^1 = NO_2$, $R^2 = H$, $R^3 = Br$ (**3**),
$R = R^1 = R^2 = NO_2$, $R^3 = Br$ (**4**),
$R = NO_2$, $R^1 = H$ (**5**),
$R = R^1 = NO_2$ (**6**).

Показано, что нитрование соединения **1** с помощью $NaNO_2$ в зависимости от соотношения реагентов при комнатной температуре в течение 1 ч и 3 ч приводит соответственно к образова-нию 2-бром-5,10,15-три-(4-нитрофенил)-20-фенилпорфирина (**3**) и 2-бром-5,10,15,20-тетра-(4-нитрофенил)порфирина (**4**). Нитрование ms-дибромзамещенного порфирина **2** протекает медленнее, чем β-производного порфирина **1**. Так при мольном соотношении **2** к $NaNO_2$ равном 1 к 12, при комнатной температуре в течение 30 мин образуется 5-(4-нитрофенил)-15-фенил-10,20-(дибром)порфирин (**5**). При увеличении избытка нитрита натрия до 40-кратного и времени реакции до 2 сут получен 5,15-(4-динитрофенил)-10,20-(дибром)порфирин (**6**). Синтезированные соединения идентифицированы методами электронной абсорбционной, ЯМР ^{1}H-спектроскопии и масс-спектрометрии.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 19-03-00078А.

Список литературы

[1] Lembo A., Tagliatesta P., Guldi D.M. // J. Phys. Chem. (A). 2006. V. 110. N 40. P. 11424-11434.
[2] Kumar P.K., Bhyrappa P., Varghese B. // Tetrahedron Lett. 2003. V. 44. P. 4849-4851.

Химическая характеристика каллусной культуры, выращенной из тканей листа *Centaurea scabiosa* L

Савельева А.Н.
Сибирский государственный медицинский университет, Томск, Россия
E-mail: violet.feel.2000@mail.ru

Влияние антропогенных факторов на окружающую среду сокращает численность и разнообразие растений, в том числе и лекарственных. Но благодаря культивированию клеток *in vitro* эта проблема частично решается. Каллусные культуры используются как вторичный источник сырья, но зачастую в них снижено количество соединений, синтезируемых клетками растения. Ряд работ посвящены исследованию гепатопротекторной активности полисахаридов (ПС) и экстрактов василька шероховатого. Таким образом, поиск альтернативных источников биологически активных веществ, в том числе ПС является актуальной задачей в рамках комплексного исследования.

Цель работы - изучить химический состав водорастворимых пектиновых полисахаридов (ВРПС) и пектиновых полисахаридов (ПП) протопектинового комплекса каллусной культуры василька шероховатого, полученной из тканей листа (КЛ1CS). Каллусы депигментировались горячим этилацетатом. Для выделения водорастворимых полисахаридов (ВРПС) использовали метод экстракции водой при нагревании (60°С) в течение 2 часов. Далее шрот экстрагировали подкисленной водой (HCl) при температуре 80°С в течение 2 часов для получения кислых ПС (КПС). Пектины получали путем экстракции шрота раствором 0.5 % $(NH_4)_2C_2O_4$ (80°С, 2 часа). ПС осаждали этанолом, растворяли в H_2O, диализировали в течение 2 дней. Выход ПС определяли гравиметрически. Мономерный состав ПС изучали методом газо-жидкостной хроматографии после кислотного гидролиза трифторуксусной кислотой, с последующим ацетилированием полиолов. Содержание уроновых кислот (УК) определяли спектрофотометрически по реакции с 3,5-диметилфенолом, содержание белка методом Лоури. Молекулярно-массовое распределение изучали методом эксклюзионной ВЭЖХ.

Результаты исследования показали, что КЛ1CS характеризовался наибольшим содержанием ПП (9.6±0.5%), при этом содержание фракции КПС было наименьшим (1.3±0.1). Содержание фракции ВРПС составило 2.65±0.22%. Содержание уроновых кислот, как и следовало ожидать, возрастает от ВРПС до ПП: ВРПС – 20.1±1.1%, КПС – 51.6±2.2%, ПП – 89.1±3.2%. Наибольшим содержанием примесей (белок) характеризовался ВРПС 9.4±0.2%, а наименьшим ПП 5.6±0.2%. Для кислой фракции он составлял 8.8±0.2%. Также значительно различались молекулярные массы всех полученных фракций ПС, что косвенно может свидетельствовать о различной биологической активности. Таким образом, КЛ1CS является перспективным источником полисахаридов.

Влияние структуры N-замещенных (мет)акриламидов на их ассоциацию в толуоле

Садиков А.Ю., Зарубина И.С., Сесина Н.А., Гурбач С.Г., Коулилали С.П.
Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева, Нижний Новгород, Россия
E-mail: mr.sadikovanton@mail.ru

Молекулы монозамещенных амидов могут вступать во взаимодействие друг с другом образуя многомолекулярные ассоциаты за счет процессов формирования водородных связей. Интерес представляет установление влияния структуры заместителя на процесс самоассоциации N-замещенных (мет)акриламидов. Объекты исследования – шесть аминоамидов с общей формулой $CH_2{=}CRCONHC(R^1)_2(CH_2)_nN(C_2H_5)_2$, где R= H, R^1= H, n=1 (ЭА); R= CH_3, R^1= H, n=1 (ЭМА); R= H, , R^1= H, n=2 (ПА); R= CH_3, , R^1= H, n=2 (ПМА); R= H, R^1= CH_3, n=2 (ДМПА); R= CH_3, R^1= CH_3, n=2 (ДМПМА).

На ИК спектрах аминоамидов в областях поглощения группы N-H (3500-3100 $см^{-1}$) можно наблюдать расщепление сигнала, обусловленное наличием свободных форм указанных групп и связанных водородной связью в составе различных типов ассоциатов (рис. 1). Площади разделенных пиков могут быть использованы для установления содержания ассоциатов (рис. 2).

Рис 1. Деконволюция экспериментального ИК спектра ПМА в толуольном растворе (30% масс.) в области поглощения группы N-H.

Рис. 2. Зависимости доли (*w*) свободного мономера (▲), циклического димера (●) и линейного ассоциата (■) от концентрации амида в толуоле по данным поглощения в ИК области NH группы (3500-3100 $см^{-1}$) для ЭА.

Для всех N-замещенных амидов было установлено, что содержание свободных молекул в толуоле во всех случаях находится в обратной зависимости от концентрации аминоамидов, в то время как доля молекул в линейных ассоциатах связана прямой зависимостью с концентрацией амидов. Доля циклических димеров слабо зависит от концентрации аминоамидов. Увеличение размера заместителя (Э(М)А→П(М)А→ДМП(М)А) в молекулах амидов приводит к снижению общей степени ассоциации.

Соли изохинолиния в синтезе новых производных тетрагидроиндолизинов

Сараева Т.А., Рубежная Д.В., Сальникова А.В., Калашникова А.А., Дяченко В.Д.
Луганский национальный университет имени Тараса Шевченко, Луганск, Украина
E-mail: sara-chem@mail.ru

Соли изохинолиния активно используются в синтезе тетрагидроиндолизинов [1-3]. Для синтеза новых производных тетрагидроиндолизинов в настоящем исследовании мы изучили взаимодействие бромида *N*-(2,4,5-триметилбензоил)метилизохинолиния **1** с активированными олефинами **2** и **3**. Установлено, что к образованию тетрагидроиндолизина приводит взаимодействие бромида **1** и алкена **2**. Выход тетрагидроиндолизина **4** составил 85%.

Строение синтезированного соединения подтверждено данными ЯМР ^{1}H, ^{13}C-спектроскопии и масс-спектрометрии.

Список литературы

[1] Shestopalov A.M., Sharanin Yu.A., Nesterov V.N., et al. // Chem. Het. Comp. 1991. V.27. № 9. P. 1006-1011.
[2] Katritzky A.R., Grzeskowiak N.E., Alvarez-Builla J. // J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1981. V. 1. № 4. P. 1180-1185.
[3] Kanemasa S., Takenaka S., Watanabe H., Tsuge O. // J. Org. Chem. 1989. V. 54. № 2. P. 420-424.

Тканезамещающие материалы для травматологии и ортопедии на основе ксеногенной биоткани, экранированной полисахаридными полимерами

Серегина Т.С.[1,2], Мендруль В.В.[1], Ивановская Е.В.[1], Деревнин И.А.[1], Лусс А.Л.[1], Воробьев К.А.[2], Зайцев В.В.[2], Дятлов В.А.[1]

[1]*Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, Москва, Россия*

[2] *НМИЦ ТО им. Н.Н. Приорова, Москва, Россия*

E-mail: tatiana.seregina.2016@yandex.ru

Проблема создания биоразлагаемых материалов, способных замещаться собственной тканью организма, особенно актуальна для современных травматологии и ортопедии. В современной имплантологии используются ксеногенные материалы, ксеноперикард и глиссонова капсула печени, химически стабилизированные различными способами. Однако опытным путем было установлено, что такие имплантаты в организме подвержены кальцификации и замещаются исключительно соединительной тканью, использование же необработанных тканей вызывает массированный иммунный ответ, связанный с их высокой скоростью биоразложения. Альтернативой являются тканезамещющие имплантаты, имеющие поверхностное экранирующее покрытие из химически модифицированных полисахаридов, с добавлением физиологически активных веществ, вызывающих рост необходимого типа ткани, ускорение ранозаживления и локальное подавление воспаления.

В работе использовали два типа модифицированного декстрана, а именно эпоксипропилдекстран, который обеспечивает пролонгированное выделение лекарственных веществ с поверхности имплантата, за счет образования связей неустойчивых только к ферментативному гидролизу, и диальдегиддекстран, образующий связи легкогидролизующиеся, обеспечивающие быстрое выделение активных субстанций в первый послеоперационное время.

В качестве лекарственных веществ в полимерном носителе использовали антибиотики, ковалентно связанные с полисахаридным экраном: амикацин и гентамицин, способствующие подавлению местного инфицирования и воспаления. В качестве стимулятора ранозаживления использовали инсулин, помещенный в цианакрилатный нанокопускулярный носитель, и выделяющийся в ближайший послеоперационный период. Морфогенетческий белок БМП-1 использовали в качестве соединения, обеспечивающего локальный рост костной ткани в случаях применения композитов в качестве костнозамещающих материалов. Каждый из компонентов биокомпозита имеет собственную кинетику выделения, не влияющую другие лекарства.

Список литературы

[1] Rustamov I.R., Dyatlov V.A., Grebeneva T.A., et al. // Journal of Material Chemistry B. 2014. No. 2. P. 4310-4317.

Аксиальная модификация субазафталоцианинов как способ переключения фотоиндуцированного переноса электрона

Скворцов И.А.[1], Новакова В.[2], Зимчик П.[2], Стужин П.А.[1]
[1]*Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия*
[2]*Карлов университет, Градец-Кралов, Чешская Республика*
E-mail: ivanskvortsov@mail.ru

Субфталоцианины (subPcs) – неплоские низшие гомологи фталоцианинов, у которых три изоиндольных фрагмента координированы с атомом бора. SubPcs являются интересными флуорофорами для биологических исследований благодаря их конической форме и возможности замены аксиального лиганда [1]. Азазамещение в бензольных кольцах субфталоцианинов (синтез трипиразиносубпорфиразинов) должно влиять на фотофизические свойства, аналогично фталоцианинам и их азааналогам – тетрапразинопорфиразинам [2].

В докладе мы представим синтез серии гексафенильных и незамещенных subPcs и subPyzPzs с различными аксиальными лигандами: Cl-, фенол (A), диметил-п-аминофенол (B) или гидрохинон (C) для изучения процесса фотоиндуцированного переноса электрона (PET) от осевого лиганда к ядру макроцикла (Рис.1). PET это эффект, который в определенных условиях является либо тушителем возбужденных состояний, либо активатором интенсивной флуоресценции.

Рис. 1.

Все соединения были охарактеризованы спектральными методами (UV-Vis, ИК, ЯМР). Процесс вкл/выкл PET был изучен как в среде органического растворителя (ацетон), так и в микроэмульсиях в буферных растворах с различным pH. Более подробно данный эффект будет обсуждаться в докладе.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РНФ (проект № 17-13-01522) и стипендии Президента Российской Федерации для обучения за рубежом в 2018-19 учебном году (приказ № 410).

Список литературы

[1] Bernhard Y., Richard P., Decreau R.A. // Tetrahedron. 2018. P. 74.
[2] Novakova V., Donzello M.P., Ercolani C., et al. // Coord. Chem. Rev. 2018. P. 361.

Дериватографическое и спектроскопическое исследование твердого комплекса высокомолекулярного гепарина с церием (III)

Скобин М.И., Крюков Т.В., Феофанова М.А., Рясенский С.С.
Тверской государственный университет, Тверь, Россия
E-mail: Skobin.MI@tversu.ru

Гепарин является наиболее широко используемым клиническим антикоагулянтом в мире [1]. Снижение рисков, повышение эффективности и удешевление процесса лечения служат причинами для модификации гепарина ионами металлов из ряда лантаноидов. Давно известно, что соли РЗЭ обладают антикоагулянтной активностью. Например, неодим, вводимый внутривенно, значительно пролонгировал время свертывания крови собак и человека [2].

Твердые комплексы церия с высокомолекулярным гепарином исследовались методами ИК-спектроскопии и синхронного термического анализа. На основе спектральных данных было выяснено, что ион Ce^{3+} координируется с гепарином за счет сульфатных, карбоксильных функциональных групп, а также образует донорно-акцепторные связи с кислородом C-O-C и C-O-S фрагментов (рис. 1).

Рис. 1. ИК-спектр комплекса в сравнении с натриевой солью гепарина.

По данным синхронного термического анализа адсорбированная и химически связанная вода удаляются из комплекса при 180°C. Образец подвергается деструкции при ≈ 190°C, второй этап деструкции - ≈ 265°C, третий - ≈ 510°C, что соответствует трем сложным комплексным пикам на кривой ДСК. Образец деструктирует до оксида церия при ≈ 620°C.

Список литературы

[1] Linhardt R.J. // Journal of medicinal chemistry. 2003. V. 46. P. 2551-2564.
[2] Dyckerhoff H., Goossens N. // Ztschr. f. d. ges. exper. Med. 1939. V. 106. P. 181.

Синтез диизопропилового эфира ацетондикарбоновой кислоты

Слепцова Е.В., Раджабов А.Д., Роот Е.В., Кукушкин А.А.
Сибирский государственный университет науки и технологий им. М.Ф. Решетнева, Красноярск, Россия
E-mail: slepcova_alena@mail.ru

Для расширения препаративной возможности реакции этерификации ацетондикарбоновой кислоты представляется интересным синтезировать диизопропиловый эфир ацетондикарбоновой кислоты. Для этого мы по методике [1] вводили абсолютный изопропиловый спирт в реакцию с целью получения диизопропилового эфира ацетондикарбоновой кислоты. Получали эфир следующим образом: свежеприготовленную ацетондикарбоновую кислоту, [1] смешивали с абсолютным изопропиловым спиртом, насыщенным HCl. Приготовленный раствор нагревали до 45^0C и оставляли охлаждаться и отстаиваться в течение 15 часов. Затем втрое разбавиляли ледяной водой. Водноспиртовый слой экстрагировали бензолом. Затем отгоняли бензол, а эфир перегоняли под вакуумом. В результате получали продукт с выходом около 40% из расчета на безводную лимонную кислоту.

Схема 1

Выход уменьшается по сравнению с литературными данными об ацетондикарбоновой кислоте, это говорит о том, что введение изопропилового заместителя препятствует образованию алкилоксониевого иона и поэтому получается, что скорость лимитирующеей стадии уменьшается.

Список литературы

[1] Besthorm E. // Berichte. 1903. № 33. С. 3439-3447.

Изучение скорости гидролитической деструкции полимерных композитов на основе вторичного полиприпилена и природных компонентов растительного происхождения

Смирнов А.В., Базунова А.А.
Башкирский государственный университет,
Уфа, Россия
E-mail: A-S1830@mail.ru

Улучшение гидрофильности полиолефинов и вовлечение изделий, из которых они изготовлены, в процесс гидролитической деструкции и биодеградации, должно наблюдаться в результате наполнения полиолефинов гидрофильными компонентами, например, целлюлозосодержащими растительными отходами.

В данной работе с целью оценки вклада гидролитической деструкции в процесс деградации отходов полиолефинов проведено изучение скорости гидролитической деструкции в среде ферментного препарата полимерных композитов на основе вторичного полипропиленового сырья марок «ПП 350 белый Мастербач 22» и «ЭП 8348 SM» с разной степенью наполнения природными компонентами растительного происхождения различного типа (измельчённые рисовая шелуха (РШ), лузга гречихи (ГШ), древесная мука (ДМ) и мякина). Получение полимерных материалов в виде стандартных лопаток по ГОСТ 11262-80, «Пластмассы. Метод испытания на растяжение» (тип образцов № 5) осуществляли литьем под давлением на инжекционной формовочной машине Babyplast 6/10P. С целью изучения кинетики гидролитической деструкции образцы композитов выдерживались в среде ферментного препарата «Целлюлаза» концентрацией 2 г/л (производства PHAYNO INDUSTRY LIMITED, КНР, рисунок 26.2) длительное время (до 60 суток), в течение которого определялась скорость водопоглощения и относительное изменение массы образцов.

Установлено, что природа растительного наполнителя практически не влияет на способность к гидролитической деструкции. Большее влияние на гидролитическую деструкцию оказывает содержание наполнителя. Можно лишь отметить некоторую незначительно большую потерю массы (до 6 % через 50 суток выдержки в растворе ферментного препарата) для образцов композитов, наполненных мякиной, что может быть связано с наибольшим содержанием гемицеллюлозы в данном виде растительного наполнителя. Вид полимерного связующего на способность к гидродеградации существенного влияния тоже не имеет.

Тезисы подготовлены в рамках выполнения научно-исследовательской работы в ФГБОУ ВО «Башкирский государственный университет» при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (договор № 03.G25.31.0275).

Реакция 1-(2,2-диметоксиэтил)мочевин с фенолами – эффективный метод синтеза диарилэтанов и дибензоксантенов

Смолобочкин А.В.[1], Газизов А.С.[1], Отеген Н.К.[2], Бурилов А.Р.[1], Пудовик М.А.[1]
[1]*Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ Казанский научный центр РАН, Казань, Россия*
[2]*Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия*
E-mail: Smolobochkin@iopc.ru

Производные диарилэтана, содержащие в своём составе мочевинные фрагменты, известны своей фармокологической активностью. Так, они проявляют антибактериальную активность, являются ингибиторами лизин-специфической деметилазы, антагонистами мускариновых ацетилхолиновых рецепторов и хемокинового рецептора. Представители этого класса соединений могут быть использованы для лечения малярии и склероза.

Основным методом синтеза диарилэтанов, содержащих мочевинные фрагменты, является взаимодействие аминов с изоцианатами. Однако существенным недостатком этого метода является трудоёмкость получения исходных аминов либо изоцианатов, содержащих диарильные фрагменты, что, в свою очередь, затрудняет возможность варьирования заместителей у атомов азота мочевины.

Нами разработан метод синтеза диарилэтанов и дибензоксантенов, содержащих в своём составе мочевинные фрагменты, на основе реакции 1-(2,2-диметоксиэтил)мочевин с фенолами. При использовании в качестве фенольной компоненты нафтолов реакция приводит к производным дибензоксантена, при использовании сесамола и 4-хлоррезорцина – к диарилэтанам. Предложенный метод позволяет синтезировать целевые соединения с высокими выходами, в мягких условиях без использования дорогостоящих реагентов и катализаторов.

Работа выполнена при финансовой поддержке стипендии Президента Российской Федерации (СП-943.2019.4).

Фотофизические свойства циклометаллированных комплексов платины(II) с изоцианидными лигандами

Соколова Э.В., Кинжалов М.А.
Санкт-Петербургский государственный университет,
Санкт-Петербург, Россия
E-mail: elisok98@gmail.com

Гетеролептические C,N-циклометаллированные комплексы платины(II) $[Pt(C^N)(L,L')]^Z$ перспективные соединения для применения в качестве фотокатализаторов, хемосенсоров и люминесцирующих материалов для создания OLED устройств[1], благодаря способности к люминесценции во всем видимом диапазоне. Введение в молекулу вспомогательных сильных σ-донорных лигандов смещает максимум эмиссии в синею область и увеличивает эффективность излучательных процессов.

В работе синтезированы циклометаллированные комплексов платины(II) с изоцианидными лигандами [(ppy)PtCl(CNR)] и $[(ppy)Pt(CNR)_2](BF_4)$ (Hppy = 2-фенилпиридин, выходы 70–90%). Строение полученных соединений установлено на основании данных комплекса физико-химических методов анализа (HR-MS ESI^+, ИК спектроскопии, ^1D (^1H, $^{13}C\{^1H\}$) и ^2D (^1H,^1H-COSY, ^1H,^{13}C-HSQC, ^1H,^{13}C-HMBC) спектроскопии ЯМР). Структура сольвата **2b**•$CHCl_3$ подтверждена с помощью монокристального РСА. В твёрдой фазе комплексы **2a**–**c** и **3a**–**c** люминесцируют в зелёной области с максимумом эмиссии 481–555 нм и квантовыми выходами люминесценции 0.3–12.1%.

Рисунок 1. Схема синтеза изоцианидных комплексов платины(II) и структура **2b**•CHCl3 по данным РСА.

Исследование проведено при поддержке РФФИ (18-33-20073) и с использованием оборудования ресурсных центров СПбГУ «Магнитно-резонансные методы исследований», «Рентгенодифракционные методы исследования», «Методы анализа состава вещества», «Оптические и лазерные методы исследования вещества» и «Образовательный ресурсный центр по направлению химия».

Список литературы

[1] Li K. et. al. // Chem. Sci. 2016. No. 7. P. 1653–1673.

Фронтальная сополимеризация акриламида с 2-акриламидо-2-метилпропансульфонатом натрия при различных направлениях движения фронта

Василевская Ю.В., Соломевич Е.О., Гринюк Е.В., Круль Л.П.
Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь
E-mail: elena.solomevich@mail.ru

В настоящее время метод фронтальной полимеризации (ФП) является перспективным способом получения сополимеров акриламида (АА). Для достижения высокой производительности процесса ФП следует проводить в трубчатых реакторах большого объема, в которых полимеризационный фронт может двигаться в различных направлениях. Одним из необходимых условий при проведении ФП является низкая скорость протекания реакции полимеризации мономеров (или ее отсутствие) при начальной (комнатной) температуре и высокая скорость реакции при температуре фронта, так чтобы скорость тепловыделения превышала скорость теплопотерь.

В настоящей работе изучено влияние добавки ингибитора полимеризации гидрохинона в концентрации 0,05 г/л на скорости полимеризационного фронта при проведении фронтальной сополимеризации АА с 2-акриламидо-2-метилпропансульфонатом натрия (АМПСNa) при различных концентрациях инициатора в трубчатом реакторе «L»-образной формы (таблица 1).

Таблица 1. Скорости фронта при сополимеризации АА с АМПСNa в трубчатом реакторе «L»-образной формы.

Концентрация инициатора, %	Без добавления гидрохинона		В присутствии гидрохинона	
	Скорость фронта, см/мин		Скорость фронта, см/мин	
	Вертикальная	Горизонтальная	Вертикальная	Горизонтальная
0.05	—	—	—	—
0.10	1.78	1.85	—	—
0.15	2.14	2.42	1.73	1.89
0.20	2.16	2.38	1.96	2.39
0.30	2.45	3.11	2.20	2.43
0.40	2.80	2.93	2.19	2.92
0.50	2.84	3.17	2.24	2.73
«—» - реакция фронтальной сополимеризации не протекала				

Из таблицы 1 видно, что при концентрации инициатора 0,05 % реакция сополимеризации во фронтальном режиме не протекала. А в случае использования добавки гидрохинона минимальная концентрация ПСА, при которой протекала реакция, составила 0,15 %. При этом использование ингибитора приводит к заметному снижению скоростей фронта по сравнению со скоростями, полученными при проведении процесса без гидрохинона. Также из таблицы 1 видно, что скорости фронтов, распространяющихся в горизонтальном направлении, несколько выше, чем фронтов, распространяющихся в вертикальном нисходящем направлении.

Синтез графт-сополимеров карбоксиметилцеллюлозы с *N,N*-диметиламиноэтилметакрилатом и исследование некоторых свойств их водных дисперсий

Сорокин А.В., Лавлинская М.С.
Воронежский государственный университет,
Воронеж, Россия
E-mail: andrew.v.sorokin@gmail.com

Графт-сополимеры натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы (Na-КМЦ) и *N,N*-диметиламиноэтилметакрилата (ДМАЭМА) с различным содержанием звеньев последнего получены радикальной растворной полимеризацией в присутствии окислительно-восстановительного инициатора перманганата калия. Исследование составов сополимеров и молекулярно-массовых характеристик привитых цепей ПДМАЭМА показало, что полученные образцы характеризуются относительно высокой частотой прививки ($0.9–4.3\times10^{-2}$ цепи на пиранозный цикл) и узким молекулярно-массовым распределением для полимера, полученного в условиях радикального процесса (M_w/M_n = 1.36–1.51).

Полученные сополимеры являются водорастворимыми во всех областях составов, а их растворы характеризуются НКТР в пределах 37 – 44 °С. Частицы сополимеров в растворе представляют собой ассоциаты нескольких макромолекул с архитектурой “ядро-оболочка” размером 118–133 нм, а также характеризуются отрицательной величиной электрокинетического потенциала. Частицы сополимеров Na-КМЦ-*g*-ПДМАЭМА в водных растворах устойчивы к действию 0.15 М раствора хлористого натрия и к изменению pH в физиологических интервалах значений, что позволяет использовать их в качестве носителей биологически активных веществ.

Исследование взаимодействие между синтезированными сополимерами и противоопухолевым препаратом Паклитаксел, осуществленное спектральными методами, показало формирование коньюгата, образующегося за счет электростатических взаимодействий функциональных групп препарата и графт-сополимера, а также за счет гидрофобных взаимодействий. Стоит отметить, что полученные коньюгаты характеризуются высокими значениями загрузки и инкапсулирования Паклитаксела. Исследование высвобождения препарата во времени в условиях *in vitro* при различных значениях pH показало, что наиболее быстро процесс протекает при pH=6.8.

Высвобождение Паклитаксела из коньюгатов с графт-сополимерами описывается математической кинетической моделью описывается Корсмейера-Пеппаса и лимитируется молекулярной диффузией.

Сополимеризация акрилонитрила с метиловыми эфирами непредельных карбоновых кислот методом ARGET ATRP

Стахи С.А., Гришин И.Д.
Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия
E-mail: s.stakhi@yandex.ru

Волокна на основе полиакрилонитрила (ПАН) играют ключевую роль в различных высокотехнологичных отраслях промышленности. Данные соединения позволяют получать высокопрочное углеродное волокно, которое является важнейшим конструкционным материалом. Полимеры-прекурсоры должны обладать определённым составом, значением молекулярной массы и молекулярно-массовыми характеристиками. Решение такой задачи, как получение высокомолекулярных соединений с необходимыми молекулярно-массовыми характеристиками, топологией и архитектурой, возможно при помощи современного метода контролируемой радикальной полимеризации по механизму с переносом атома (Atom Transfer Radical Polymerization, ATRP).

В данной работе проведена сополимеризация акрилонитрила с метиловыми эфирами непредельных карбоновых кислот в присутствии каталитической системы, содержащей бромид меди (I) и различные азотсодержащие полидентантные лиганды. В роли лигандов использовали: трис(2-пиридилметил)амин (ТПМА), трис[2-(диметиламино)этил]амин (ТДМАЭА) и 2,2’-бипиридин (БПИ). Установлено, что процесс сополимеризации протекает в соответствии с концепцией контролируемой радикальной полимеризации, о чём свидетельствует линейный рост среднечисленной молекулярной массы с конверсией, а так же узкое молекулярно-массовое распределение полученных образцов сополимеров (1.3-1.8). Предложен оригинальный подход к проведению контролируемой радикальной сополимеризации акрилонитрила с одновременным введением в систему двух лигандов, приводящий к образованию двух металлокомплеков. Это позволяет улучшить молекулярно-массовые характеристики синтезируемых образцов, а также увеличить скорость процесса. Одновременное введение ТПМА и БПИ позволяет достичь наиболее высокого выхода целевого продукта. Системы на основе ТПМА и ТДМАЭА, представляют интерес с позиции проведения процесса за короткое время (7-9 часов).

Показано, что наиболее предпочтительными сомономерами акрилонитрила для получения ПАН-прекурсоров являются метилакрилат и диметилитаконат. Успешное образование сополимеров и определение их состава было проведено методом ЯМР-спектроскопии. Методом дифференциальной сканирующей калориметрии исследовано влияние внедрения сомономеров в структуру сополимера на процесс термоокислительной стабилизации прекурсора.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект 18-43-520016).

Исследование влияния ингибиторов осаждения смолисто-асфальтовой части на основе природных компонентов на тяжелое нефтяное сырье

Стреляев А.Д., Кривцова К.Б.
Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Томск, Россия
E-mail: strelyaev.artyom@gmail.com

Интенсивное истощение запасов лёгкой нефти в скором времени приведёт к вовлечению в переработку нетрадиционных источников углеводородов. Данный тип сырья имеет повышенное содержание смолисто-асфальтеновых веществ, которые являясь основными структурирующими компонентами нефтяных дисперсных систем (НДС) играют решающую роль при выборе пути добычи и переработки углеводородного сырья.

Процесс осаждения смолисто-асфальтовой части приводит к образованию в трубопроводах асфальтосмолопарафиновых отложений, затрудняющих процесс транспортировки нефти. В большинстве научных исследований для предотвращения осаждения асфальтенов исследуются ингибиторы, в качестве которых используются производные алкилбензола, формальдегидной смолы и другие различные амфифилы [1].

В данной работе в качестве ингибиторов использовались смеси на основе природных ингибиторов осаждения асфальтенов – смол. Смолы разделялись с помощью аппарата Сокслета последовательной экстракцией на бензоловые и спирт-бензоловые, после чего различные массовые соотношения данных веществ добавлялись к исходному сырью. Затем проводили вещественный анализ с помощью горячего метода Гольде.

При сравнительном анализе результатов отмечено, что при добавлении некоторых смесей количество выделенных асфальтенов стало значительно меньше, что свидетельствует об ингибировании процесса их осаждения. Также уменьшилось количество выделенных бензоловых смол при уменьшении количества асфальтенов. Два данных класса соединений являются сродственными, следовательно, имеют похожие свойства и могут характеризоваться подобными механизмами коллоидных взаимодействий между компонентами в НДС. Количество спирт-бензоловых смол увеличивалось практически по всех случаях, что свидетельствует о том, что данный класс соединений выступает в качестве основной составляющей ингибитора, образуя сольватную оболочку агрегата. Выход масел в ряде случаев увеличивался, что является немаловажным фактом, так как они необходимы для получения лёгких дистиллятов – целевого продукта переработки нефти.

Список литературы

[1] Ismail M., Yang Y. // Energy and Fuels. 2019. Т. 33. № 5. P. 3681-3693.

Синтез графт-сополимеров акриламида и коллагена в присутствии трибутилбора

Сустаева К.С.
Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия
E-mail: kariandrs2101@yandex.ru

Привитая полимеризация акриламида на природную полимерную молекулу коллагена позволяет получить гибридный сополимер. Данные сополимеры обладают более ценными биологическими и химическими свойствами по сравнению с их природными аналогами и гораздо более перспективны в практике.

Графт-сополимеры акриламида и коллагена получали путем прививки полиакриламида (ПАА) на коллаген в присутствии трибутилбора в интервале температур 25 – 60°С. По окончании полимеризации были получены прозрачные дисперсии, ИК спектры которых содержали полосы, относящиеся к акриламиду (АА), ПАА и коллагену. В таблице 1 представлено содержание непрореагировавшего АА и доля ПАА в сополимере.

Таблица 1.

Температура синтеза, °С	Остаточный мономер, %	Доля привитого ПАА, %
25	28.0	87.0
45	13.0	95.5
60	42.7	94.0

Прививка осуществляется на реакционных центрах, образующихся за счет взаимодействия коллагена с алкилбораном (рис. 1). Молекулы борированного коллагена инициируют полимеризацию по механизму обратимого ингибирования (рис. 2).

Рис. 1.

Рис. 2.

Экстракция сополимеров в аппарате Сокслетта приводит к удалению непрореагировавшего АА. Последующий анализ фракций показал отсутствие гомополимера. По данным гель-проникающей хроматографии происходит увеличение молекулярной массы сополимеров по сравнению с коллагеном, которая не зависит от температуры синтеза. Структура сополимеров, определенная методом растровой электронной микроскопии, имеет аналогичное ПАА пористое строение. Размеры пор не зависят от температуры синтеза сополимера и составляют в среднем 5 мкм. При этом число пор при 45°С максимально.

Радикальная (со)полимеризация 1,1,1,3,3,3-гексафторизопропилакрилата в условиях обратимой передачи цепи

Таранкова К.А., Григорьева А.О., Зайцев С.Д.
Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия
E-mail: csenia7@gmail.com

Одной из задач современной науки о полимерах является управление их свойствами путем контроля процессов образования макромолекул. Полимеризация по механизму обратимой передачи цепи (RAFT-полимеризация) имеет ряд преимуществ, связанных с эффективностью, простотой и универсальностью. Особый интерес представляют полифтор(мет)акрилаты и их сополимеры, на основе которых могут быть получены супергидрофобные поверхности [1].

Целью данной работы является изучение радикальной (со)полимеризации 1,1,1,3,3,3-гексафторизопропилакрилата (ГФИПА) по механизму обратимой передачи цепи.

Исследована гомополимеризация ГФИПА в присутствии дибензилтритиокарбоната (БТК) и 2-циано-2-пропилдодецилтритиокарбоната (ЦПДТ) в качестве RAFT-агентов. Процесс является контролируемым в обоих случаях, на что указывает узкое молекулярно-массовое распределение и линейное увеличение молекулярной массы с конверсией.

Определено положение тритиокарбонатной группы в синтезированных образцах. Установлена структура гомополимеров методом MALDI-TOF MS и MS/MS.

Изучен процесс сополимеризации ГФИПА и глицидилметакрилата (ГМА) в присутствии низкомолекулярного (ЦПДТ) и высокомолекулярных RAFT-агентов. Рассчитаны относительные активности мономеров методами Келена-Тюдеша, Файнемана-Росса и методом наименьших квадратов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 19-03-00843).

Список литературы

[1] Enayati M., Abbaspourrad A. // Journal of polymer science. Part A: Polymer chemistry. 2018. V. 56. P. 1684–1694.

Синтез и свойства металлокомплексов арилоксизамещенных фталоцианинов с f-элементами

Тихомирова Т.В., Налимова К.А., Казарян К.Ю., Ботнарь А.А., Вашурин А.С.
Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия
E-mail: tararjkina@mail.ru

Разработка методов направленного синтеза комплексов лантанидов с арилоксизамещенными производными фталоцианина планарного и сэндвичевого строения является актуальной задачей, так как в основном данные соединения получаются в виде трудноразделимой смеси продуктов различного строения. В настоящем сообщении описывается синтетический подход для получения металлокомплексов фталоцианинов, содержащих на периферии 4-(1-метил-1-фенилэтил)фенокси- или 4-фенилфеноксигруппы с лютецием, эрбием, гадолинием, неодимом и лантаном различного состава.

Строение всех полученных соединений подтверждали методами MALDI-TOF-спектрометрией, ИК и электронной спектроскопией.

Показано влияние ионного радиуса металла на соотношение целевых продуктов при темплатной конденсации соответствующих нитрилов и солей лантанидов. Изучены спектральные свойства синтезированных комплексов в органических растворителях.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, соглашение 17-73-20017 с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ФГБОУ ВО «ИГХТУ».

Синтез и изучение спектральных свойств металлокомплексов фталоцианинов с лантаноидами

Тонкова С.С., Ерзунов Д.А., Вашурин А.С.
Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия
E-mail: tonkova2000@mail.ru

Металлокомплексы фталоцианинов с лантаноидами в качестве центрального атома представляют особый интерес у химиков. Эти соединения перспективны в качестве органических полупроводников и люминесцентных материалов.

В настоящей работе были синтезированы металлофталоцианиты эрбия и лютеция с цианофеноксильными периферическими заместителями. Комплексы были синтезированы посредством нагревания безметального фталоцианина с избытком безводной соли соответствующего металла в кипящем о-дихлорбензоле в присутствии DBU (рис. 1). Очищали соединения при помощи колоночной хроматографии на силикагеле M60 хлороформом в качестве элюента. Структуру и индивидуальность полученных комплексов подтверждали спектроскопическими методами ЯМР, ЭСП, ИК, масс-спектрометрии MALDI-TOF и элементным анализом.

Для полученных металлофталоцианинатов были изучены спектральные характеристики в органических растворителях, вычислены молярные коэффициенты светопоглощения на максимумах электронной абсорбции.

Рис. 1. Схема синтеза металлокомплексов фталоцианинов.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента Российской Федерации, проект МК-204.2019.3.

Синтез 2-(дифенилфосфорил)пирролидинов на основе реакции производных 4,4-диэтоксибутан-1-амина с дифенилхлорфосфином

Турманов Р.А.[1,2], Абдуллаева Д.С.[3], Смолобочкин А.В.[1], Газизов А.С.[1], Бурилов А.Р.[1], Пудовик М.А.[1]

[1]*Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ Казанский научный центр РАН, Казань, Россия*

[2]*Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия*

[3]*Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань, Россия*

E-mail: smolobochkin@iopc.ru

Структурный фрагмент пирролидина входит в состав многих известных биологически активных соединений. Особый интерес вызывают производные пирролидина, имеющие в своём составе фосфорорганический фрагмент – фосфорсодержащие аналоги аминокислоты пролина. Согласно литературным данным, эти соединения проявляют бактерицидную, фунгицидную, гербицидную активность; олигопептиды, включающие фрагмент фосфопролина, представляют интерес как ингибиторы различных протеаз; нуклеозид, содержащий фрагмент фосфонопирролидина, может быть использован при лечении гепатита В.

Нами была обнаружена новая реакция в ряду производных 4,4-диэтоксибутан-1-амина **1**, приводящая к образованию 2-(дифенилфосфорил)пирролидинов **2**. К преимуществам метода можно отнести высокий выход целевых соединений, мягкие условия реакции и отсутствие необходимости использования дорогостоящих реактивов.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских учёных - докторов наук (№ МД-585.2019.3).

Исследование антиокоррозионных свойств серосодержащих производных пространственно-затрудненных фенолов

Тухватуллин Р.Ф.[1], Колчина Г.Ю.[2], Мовсумзаде Э.М.[1]
[1]*Уфимский государственный нефтяной технический университет, Уфа, Россия*
[2]*Стерлитамакский филиал Башкирского государственного университета, естественнонаучный факультет, Стерлитамак, Россия*
E-mail: rust20-11@yandex.ru

В ходе данной работы нами исследована антикоррозионная эффективность некоторых S-содержащих производных *о*-замещенных производных α-метилбензилфенолов.

2-, 2,4-, 2,6-ди-α-метилбензилзамещенные фенолы получены методом *о*-алкилирования фенола стиролом, в присутствии фенолята алюминия.

Серосодержащие пространственно-затрудненные фенолы, в их числе 2,2^1-дитиобис(6-α-метилбензилфенол), 2,2^1-дитиобис(4-метил-6-α-метилбензилфенол), 2,2^1-дитиобис(4-, 6-ди-α-метилбензилфенол), 4,4^1-дитиобис(2,6-ди-α-метилбензилфенол) (соединение 4) получены растворением соотвествующих α-метилбензилфенолов в CCl_4, в атмосфере азота при 15 ^oC и последующим добавлением S_2Cl_2, растворенного в CCl_4. После отгонки растворителя, остатки очищены хроматографированием через колонку, наполненную силикагелем. Выходы веществ 76- 93%.

Исследуемые соединения в составе масла М-11 (1% присадки) были изучены в качестве антикоррозионных присадок по методу НАМИ на аппарате ДК-2 НАМИ в присутствии катализатора нафтената меди (0,02 %) в течение 25 часов при температуре 140 ^oC. В качестве объекта сравнения была выбрана известная полифункциональная присадка ДФ-11 (цинковая соль диалкиларилдитиофосфорной кислоты).

Из результатов испытаний следует, что исследуемые замещенные дитиобис-α-метилбензилфенолы в концентрации 1 % значительно повышают коррозионную стойкость базового масла М-11.

Список литературы

[1] Kolchina G.Yu, Movsumzade E.M., Tukhvatullin R.F., Babayev E.R.. // Petrochemistry and Refining in a Changing Raw Materials Landscape DGMK Conference October 9 – 11, 2017. Dresden, Germany. P. 245-251.

[2] Тухватуллин Р.Ф., Колчина Г.Ю., Мовсумзаде Э.М. // Известия высших учебных заведений. серия: химия и химическая технология. 2018. № 4-5. Т. 2. С. 84-92.

Влияние озона на структуру и свойства нетканых материалов медицинского назначения на основе полигидроксибутирата

Тюбаева П.М.[1], Ольхов А.А.[1,2], Подмастерьев В.В.[2], Попов А.А.[1,2]
[1]*Российский экономический университет имени Г.В. Плеханова, Москва*
[2]*Институт биохимической физики имени Н.М. Эмануэля РАН, Москва*
E-mail: polina-tyubaeva@yandex.ru

В настоящее время разработка и исследование нетканых волокнистых материалов медицинского назначения на основе биополимеров является актуальным научным направлением. Большой интерес представляет исследование влияния озона на материалы и изделия медицинского назначения, так как метод озонирования является одним из эффективных способов стерилизации и обеззараживания медицинских изделий, который может гарантировать проникновение газа в структуру нетканого материала и стерилизацию во всем объеме за короткий промежуток времени.

Целью данной работы было рассмотрение влияния озона на структуру и свойства ультратонких волокон на основе поли-3-гидроксибутирата (ПГБ), которые формируют слой материала. Исследование позволило установить зависимость между характером поглощения озона и структурными особенностями высокопористых материалов. Полученные результаты свидетельствуют о существенном улучшении физико-механических свойств на начальном этапе озонирования нетканого материала на основе ПГБ: рост разрывной нагрузки и модуля упругости в 2 раза, относительного удлинения в 1,5 раза. В работе предложены причины наблюдаемого эффекта, заключающиеся в разрыве макромолекул в аморфной фазе с последующей более регулярной укладкой макроцепей.

Таблица 1. Результаты оценки физико-механических свойств нетканых материалов после озонирования в течение 5 минут.

Наименование материала	Разрывное напряжение, Н (Δ±0.5)	Модуль упругости, МПа (Δ±2МПа)	Относительная деформация, % (Δ ±0.2%)
ПГБ исходный	1.7	40	3.4
ПГБ после озонирования	3.5	59	7.6

В работе была изучена кинетика взаимодействия озона с ПГБ и проанализированы изменения, происходящие в надмолекулярной структуре материала в зависимости от времени обработки.

Список литературы

[1] Filatov U.N. Electrospinning of Fibrous Materials. Moscow: Neft’ i Gaz. 1997.
[2] Shtilman M.I. Technology for obtaining polymers for medical and biological purposes. Moscow: IKC Academkniga. 2006.

Каталитическая конверсия циклогексанона на промышленном биметаллическом алюмоплатинорениевом катализаторе риформинга

Тюлькина И.Р., Давыдов В.О., Сорокин В.В., Кузьмина Р.И.
Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского, Саратов, Россия
E-mail: tyulkina-irin@mail.ru

Актуальной задачей химии каталитических процессов является изучение новых катализаторов и новых объектов для применения известных катализаторов. До настоящего времени большинство изученных катализаторов гидрирования-риформинга изучались по отношению к углеводородам. Действие подобных катализаторов на соединения, содержащие функциональные группы, изучены меньше, однако именно такие процессы могут служить основой для промышленного получения функционализированных синтонов с широкими синтетическими возможностями. Нами впервые исследован промышленный биметаллический катализатор R-98 в реакции превращения циклогексанона. Катализатор R-98 представляет собой металлы Pt и Re, нанесенные на γ-Al_2O_3. Содержание Pt на γ-Al_2O_3 составляет 0,25% масс. В качестве промотирующей добавки в состав катализатора вводят галогены. В настоящее время предпочтительно введение в качестве промотирующей добавки Cl_2, для поддержания и контроля уровня кислотности катализатора [1].

Исследования каталитической конверсии циклогексанона проводились в температурном диапазоне 100-350°С на лабораторной установке проточного типа при атмосферном давлении с объёмной скоростью подачи сырья 1 $ч^{-1}$. Газообразный продукт анализировался на хроматографе «Кристалл-2000М», а полученный жидкий продукт - на ИК спектрометре SHIMADZU и на хромато-масс-спектрометре Finnigan (модель Trace GC-DSQ, USA). Нами обнаружено, что с ростом температуры до 350°С увеличивается выход ароматических и аннелированных соединений: метилнафталин, дибензофуран, бифенил, фенол и др. При 100°С в реакционной среде преобладают неароматические продукты: бициклогексилиден-2-он, 1-метоксициклогексен, 1,1-диметоксициклогексан. Наблюдаемые нами реакции – конденсация, енолизация, образование простых эфиров, кетализация – требуют кислотного катализа. Используемый катализатор имеет необходимые кислотные центры.

Таким образом, использование промышленного катализатора R-98 и иных подобных биметаллических катализаторов в каталитической конверсии циклогексанона позволяет легко получать продукты глубоких превращений и имеющих высокую практическую значимость.

Список литературы

[1] Каталитический риформинг углеводородов. Под ред. проф. Кузьминой Р.И. Саратов: Изд-во СЮИ МВД России. 2002. 252 с.

Синтез и модификация эпоксидированных производных жирных кислот растительных масел

Уланова А.А., Столповская Н.В.
Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия
E-mail: nastya.ulanova.2017@mail.ru

Производные растительных масел широко используются в качестве лубрикантов, эмульгаторов, пластификаторов, так как являются биоразлагаемыми и нетоксичными материалами, обладающими высокой вязкостью и низкой летучестью [1-3]. Одним из актуальных направлений модификации является реакция эпоксидирования, приводящая к образованию эпокси- и дигидроксипроизводных, способных к дальнейшей функционализации. В данной работе изучены процессы модификации эпоксидированных метиловых эфиров жирных кислот подсолнечного масла под действием оксикислот (гликолевой, молочной, винной).

Эпоксидирование метиловых эфиров жирных кислот подсолнечного масла осуществляли при температуре 60°С в течение 8ч надмуравьиной кислотой, генерируемой in situ при взаимодействии муравьиной кислоты и перекиси водорода, в качестве катализатора использовали концентрированную серную кислоту [2].

Рис. 1. Схема модификации метиловых эфиров жирных кислот подсолнечного масла на примере метилолеата.

Модификацию эпоксидированных производных осуществляли реакцией с эквимольным количеством оксикислоты без растворителя и без катализатора при температуре от 120°С в течение 10-12 часов. Таким образом были получены высоковязкие продукты желтого цвета (число омыления 205-246 мг КОН/г) перспективыне для использования в качестве смазывающих материалов, эмульгаторов и загустителей.

Список литературы

[1] Randles S.J., Wright M. // J. Synth. Lubr. 1992. P. 145-161.
[2] Kousaalya A.B., Beyene S.D., Gopal V., et al. // Industrial Crops and Products. 2018. V. 123. P. 25-34.
[3] Salimon J., Yousif N.S.E. // SainsMalaysiana. 2012. V. 41. P. 1239-1244.

Имидазоло-2-диазониевые соли в синтезе новых бензо[e]имидазоло[2,1-c][1,2,4]триазин-6-олов

Улесов А.С., Мангушева Д.А., Требунских Ю.Г., Вандышев Д.Ю., Потапов А.Ю.
Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия
E-mail: francy_2007@mail.ru

Полинуклиофильная природа 2-аминоимидазолов и их производных открывает доступ к синтезу разнообразных конденсированных гетероциклических систем посредством двух- и трехкомпонентных взаимодействий с различными электрофильными агентами. Синтезированные, таким образом, имидазотриазины проявляют широкий спектр биологической активности. Кроме того, способность 2-амининоимидазолов образовывать диазониевые соли, значительно расширяет области их применения.

В литературе имеется не мало данных посвященных получению и дальнейшим взаимодействиям бензимидазоло-2-диазониевым солям [1], но данных о подобных реакциях для незамещенных по 4 и 5 положению 2-аминоимидазолов нет.

Нами рассмотрено сочетание имидазол-2-илдиазониевой соли **2**, полученной диазотированием 2-аминоимидазола **1** в присутствии серной кислоты с коммерчески доступными 1,3-циклогександионами **3a-c**. Известно, что аналогичная реакция с участием солей празол-5-илдиазония приводит к соответствующим гидразонам, циклизующихся далее в дигидропиразоло[5,1-c][1,2,4]бензотриазин-6-оны [2].

В ходе детального изучения полученных нами результатов было установлено, что конденсация имидазол-2-илдиазониевых солей **2** с 1,3-циклогександионами **3a-c**, сопровождающейся каскадными процессами циклизации и окислительной ароматизации, приводят к образованию новых бензо[*e*]имидазоло[2,1-*c*][1,2,4]триазин-6-олов **5a-c**.

Список литературы

[1] Gomha M.S., Shavali S.A., Abdelhamid O.A. // Turkish J. Chem. 2014. V. 38. P. 865.
[2] Shikhaliev Kh.S., Didenko V.V., Voronkova V.A., Kryl'skii D.V. // Russ. Chem. Bull., Int. Ed. 2009. V. 58. P. 1034.

Синтез полибутадиена методом катионной полимеризации

Ульянова Д.М.[1,2], Саблина Н.А.[1], Розенцвет В.А.[1]
[1]*Институт экологии Волжского бассейна – филиал СамНЦ РАН, Тольятти, Россия*
[2]*Тольяттинский государственный университет, Тольятти, Россия*
E-mail: frau-uljanova@mail.ru

Бутадиен широко используется в промышленности для производства пластиков, эластомеров, каучуков и многих других полимерных материалов [1]. Для производства полимеров и сополимеров бутадиена применяют методы радикальной, анионной или ионно-координационной полимеризации. Изучению катионной полимеризации бутадиена уделяется меньше внимания, хотя «катионный» полибутадиен является уникальным по свойствам полимером и может быть использован для производства лакокрасочных материалов, пластификаторов и герметиков. Но ни одна из известных катионных каталитических систем не позволяет синтезировать с высокой скоростью и количественным выходом полностью растворимый полибутадиен [2]. В связи с этим, целью настоящей работы является поиск высокоэффективной каталитической системы для получения полностью растворимого «катионного» полибутадиена, а также исследование структуры его макромолекулярной цепи.

Установлено, что проведение катионной полимеризации бутадиена в присутствии каталитической системы $TiCl_4$–$(CH_3)_3CCl$ позволяет с высокой скоростью и количественным выходом синтезировать полностью растворимые полимеры бутадиена. Кроме того, использование данной каталитической системы делает возможным регулирование молекулярных характеристик полимера за счет варьирования температуры процесса и соотношения *трет*-бутилхлорида к $TiCl_4$. Строение макромолекулярной цепи полученного полибутадиена изучено на основе анализа ^{13}C ЯМР-спектров. Установлено, что ненасыщенная часть полимерной цепи состоит на 81мол.% из 1,4-*транс*-звеньев и на 19 мол.% из 1,2-звеньев. Макромолекулы полибутадиена содержат начальные *трет*-бутильные и концевые хлорсодержащие группы, образующиеся в результате передачи растущей цепи на *трет*-бутилхлорид. С ростом конверсии мономера ненасищенность полимера уменьшается, а содержание начальных *трет*-бутильных и концевых хлорсодержащих звеньев увеличивается.

Таким образом, впервые разработан высокоэффективный способ синтеза полностью растворимого «катионного» полибутадиена.

Список литературы

[1] Holden G., Kricheldorf H.R., Quirk R.P. // Thermoplastic Elastomers. 2004. С. 504.
[2] Marvel C.S., Gilkey R., Morgan C.R. // J. Polym. Sci. 1954. V. 6. C. 483.

Получение сополимеров коллагена и бутилакрилата под действием разных инициаторов

Уромичева М.А., Орлова В.А.
Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия
E-mail: kozinamarina1@yandex.ru

В настоящее время одной из проблем переработки рыбного сырья является образование большого количества отходов, являющихся потенциальным источником ценных белков, например, коллагена, который имеет целый ряд преимуществ по сравнению с аналогом животного происхождения [1].

Целью данной работы является синтез и привитого сополимера рыбного коллагена с бутилакрилатом (БА) в присутствии инициаторов: динитрила азоизомасляной кислоты, инициирующей системы триэтилборан-кислород.

Получение гибридных материалов проводили на основе рыбного коллагена, предварительно выделенного в виде раствора в 3%-ной уксусной кислоте по методике [2]. Синтез осуществляли при 50^0С в атмосфере аргона при интенсивном перемешивании смеси коллагена с БА с инициатором в течение определенного времени. После окончания перемешивания реакционная смесь расслаивалась. В органической фазе методом ИК-спектроскопии идентифицировали гомополимер. В водной фазе по данным ИК спектроскопии, ГПХ и гравиметрии образуется привитой сополимер БА-коллаген по схеме (1):

Рис. 1. Предположительная схема полимеризации коллагена и бутилакрилата. Выход привитого сополимера составил 8-10% независимо от инициатора.

Список литературы

[1] De la Puente P., Ludeña D. // Experimental Cell Research. 2014. V. 322. N 1. P. 1–11.

[2] Пат. 2567171 РФ / Семенычева Л.Л., Кузнецова Ю.Л. Гераськина Е.В. Астанина М.В.; №2014140300; заявл. 06.10.2014; опубл. 15.10.15. 16 с.

Синтез и физико-химические свойства алкилзамещенных 6,7-дигидро-1*H*-1,4-диазепинопорфиразинов

Фазлыева А.М., Скворцов И.А., Стужин П.А.
Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия
E-mail: alinamf@mail.ru

Порфиразины, содержащие акцепторные 1,4-диазепиновые фрагменты [1] и их тетрагидрированные производные, обладающие донорными свойствами, [2] описаны в литературе. В работе впервые получены порфиразины содержащие 6,7-дигидро-1*H*-1,4-диазепиновые кольца имеющие акцепторные имино и донорные аминогруппы.

Конденсацией диаминомалеонитрила с ацетоном или циклогексаноном по методике [3] были получены 6,7-дигидро-1*H*-1,4-дикарбонитрилы, которые были использованы нами для синтеза порфиразинов. Их циклотетраметизация в присутствии алкоголята магния дает комплексы Mg (II), в то время как реакция с алкоголятом лития приводит к образованию соответствующего безметального макроцикла. (рисунок 1). Полученные соединения были охарактеризованы спектрами MALDI-TOF и ^{1}H ЯМР. В электронных спектрах поглощения соединения (рисунок 1) характеризуются наличием длинноволновой полосы поглощения в ближней ИК области. Такая особенность является важной характеристикой и предпосылкой для создания на основе данных красителей фотосенсибилизаторов для фотодинамической терапии.

Рис. 2.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ (проект № 19-31-27001).

Список литературы

[1] Donzello M.P. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. 1998. С. 1553.
[2] Baum S.M. et al. // J. Org. Chem. 2003. № 5 С. 1665–1670.
[3] Begland R.W. et al. // J. Org.Chem. 1974. № 16. С. 2341–2350.

Реакция атмосферного CO_2 и изоцианидов с 2-йоданилинами, приводящая к синтезу хиназолин-2,4(1H,3H)-дионов

Федорова В.А., Кинжалов М.А.
Санкт-Петурбургский государственный университет,
Санкт-Петербург, Россия
E-mail: Fedorvalya1006@mail.ru

Углекислый газ является одними из наиболее перспективных и доступных углеродсодержащих субстратов, поэтому его использование в качестве C1-синтонов открывает новые пути прямого синтеза продуктов тонкого органического синтеза [1]. Однако его широкому применению препятствует низкая реакционная способность, которая может быть увеличена посредством применения металлоорганической каталитической активации. Поэтому разработка эффективных каталитических систем, позволяющих использование CO_2 в мягких условиях, является актуальной задачей.

Одними из кандидатов на эту роль могут стать ациклические диаминокарбеновые комплексы палладия ([Pd]-ADCs) [2]. Разработанный в нашей научной группе удобный способ синтеза этих соединений посредством сочетания NH-нуклеофилов и координированных изоцианидов позволяет получать диаминокарбеновые производные различной структуры [3]. В представленном исследовании разработана каталитическая система на основе диаминокарбеновых комплексов палладия(II) *цис*-$[PdCl_2\{C(NHNHC(O)R^2)N(H)R^1\}(CNR^1)]$ для синтеза хиназолин-2,4(1*H*,3*H*)-дионов из легкодоступных анилинов.

Рис. 1. Синтез хиназолин-2,4(1*H*,3*H*)-дионов с использованием [Pd]-ADCs.

Оптимизация каталитической системы включала подбор растворителя (ДМФ, MeCN, Py), основания (Cs_2CO_3, DBU, CsF,), времени и загрузки катализатора. В оптимизированных условиях (ДМФ, DBU, 90 °C, 4 часа) и (MeCN, DBU, 25 °C) выход продукта достигает 99% при загрузке катализатора 0.1–3%.

Исследования выполнены при поддержке РФФИ (18-33-20073 мол_а_вед) и проведены с использованием оборудования ресурсных центров СПбГУ «Магнитно-резонансные методы исследования», «Рентгенодифракционные методы исследования» и «Методы анализа состава вещества».

Список литературы

[1] Aresta M. et al. // Chem. Rev. 2014. V. 114. P. 1709.
[2] Kinzhalov M.A. et al. // Organometallics. 2013. V. 32. P. 5212.
[3] Kinzhalov M.A. et al. // Coord. Chem. Rev. 2019. V. 399. P. 213014.

Получение хитозана из подмора пчел *Apis millifera*

Хайдарова Х.А.[1], Ихтиярова Г.А.[2], Бахшиллаев А.А.[3], Хайдаров А.А.[3]
[1]*Бухарский государственный университет, Бухара, Узбекистан*
[2]*Ташкентский государственный технический университет, Ташкент, Узбекистан*
[3]*Бухарский инженерно-технический институт, Бухара, Узбекистан*

В последние годы все большую популярность приобретают возобновляемые природные ресурсы, среди которых особое место занимает хитин, второй по распространенности в природе полимер после целлюлозы, и его производный хитозан. Субстанция хитозан входит в состав многих суплементов, с положительным эффектом на снижение уровня холестерина и укрепление иммунной системы. Хитозан и его производные находят также широкое применение в медицине, а также в химической и пищевой промышленности. Особый вид хитозана – пчелозан более мощное биологически активное вещество, чем хитозан полученный из крабов и креветок. Значительный резерв сырья для получения хитозана в Узбекистане представляет местные подморы пчел Apis mellifera.

Нами использован сухой подмор пчел, собранный во время весеннего обновления пчелиной семьи и содержащий значительное количество хитина. Сырье представляет собой черно-коричневую массу со специфическим запахом. Массу подмора подсушивали при температуре около 35°С, выложив тонким слоем. Высушенное сырье измельчали и проводили деминерализацию (ДМ), далее депротеинирование (ДП).

Хитозан получили деацелированием (ДА) хитина 35%-ным водным раствором NaOH. Реакция ДА сопровождается одновременным разрывом гликозидных связей полимера. Хитозан представляет собой полидисперсный по молекулярной массе D-глюкозамина, содержащий 5-15 % ацетамидных групп, а также до 1 % групп, соединенных с аминокислотами и пептидами.

Интерпретацию полученных биополимеров осуществляли снятием ИК-спектров. Из ИК спектрофотометрических данных можно сделать вывод, что деацетилирование хитина изменяет форму хитозана, то есть молекулярные структуры и кристаллы хитозана отличается от молекулярных структур и кристаллов хитина. Это можно представить как сополимеры хитина и хитозана.

Таким образом, получены и характеризованы аминополисахариды хитин и хитозан на основе нового перспективного источника – сухого местного подмора пчел Apis mellifera. Учитывая природное происхождение пчелиного подмора и ее степени возобновляемости, можно заключить, что данное сырье имеет большое практическое значение как исходный материал при получении биоразлагаемых пленок для лечения ожоговых ран в медицине на основе пчелозана и его производных.

Синтез новых полимеров-носителей для макрогетероциклических соединений

Харламова П.С., Николаева О.И., Агеева Т.А.
Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия
E-mail: olgynja1975@mail.ru

Перспективы использования полимеров в различных отраслях неограниченны. В последнее время внимание уделяется синтезу не только гомополимеров, но и сополимеров, имеющих в своём составе функциональные группы, доступные для модификации и для дальнейшего взаимодействия с активными группами различных макрогетероциклических соединений, таких как порфирины и их металлокомплексы. Большой интерес представляет поиск новых водорастворимых полимеров-носителей в связи с перспективами их использования в различных областях медицины.

Полиакрилаты представляют собой обширный и разнообразный класс полимеризационных полимеров, применяющихся во многих областях химической промышленности. Варьирование структуры исходного мономера, а также природы и количества сомономеров акриловой и метакриловой кислот позволяет направленно изменять физико-химические свойства получаемых (со)полимеров. Полиакрилаты являются физиологически безвредными и обладают хорошей растворимостью.

Интересным по строению и свойствам мономером является 2-гидрокси-пропилакрилат (ГПА). Во-первых, он имеет две активные группы – двойную связь и гидроксильную группу. Во-вторых, гидроксильная группа не только улучшает растворимость полимера в воде, но и позволяет легко реагировать с амино-, карбокси- и другими функциональными группами иммобилизуемого на полимер макрогетероциклического соединения.

В настоящей работе проводилась полимеризация ГПА двумя методами: в массе и в растворе ряда растворителей. Изучено влияние типа и концентрации инициатора в реакционной системе, температуры и продолжительности ведения процесса полимеризации на степень конверсии мономера, выход и на молекулярно-массовые характеристики полимера, растворимость. Идентификацию полученного гидроксипропилакрилата и исследование его структуры и свойств осуществляли с привлечением данных ИК-спектров соединений, зарегистрированных на ИК-фурье-спектрофотометре Avatar 360 FT-IR ESP в области 3500-400 см$^{-1}$, элементного, химического и вязкозиметрического методов анализа. Сопоставление полученных данных позволило определить оптимальные условия синтеза полигидроксипропилакрилата в мягких условиях.

Исследование проведено с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ФГБОУ ВО «ИГХТУ». Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант № 18-03-00986.

Влияние смоляной вулканизующей системы на свойства термопластичных вулканизатов на основе АБС-пластика и смеси сополимера бутадиена с акрилонитрилом

Хасанова А.Д.[1], Егоров А.С.[1], Шабалина А.О.[1], Газизуллин А.И.[1], Сайфуллин И.Н.[1], Хусаинов А.Д.[1], Насертдинов И.Д.[2]
[1]*Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия*
[2]*Казанский политехнический колледж, Казань, Россия*
E–mail: alsu_danilovna@mail.ru

Благодаря своей относительно низкой стоимости и достаточно высоким эксплуатационным характеристикам термопластичные вулканизаты (ТПВ) являются в настоящее время одними из самых перспективных классов полимерных композиционных материалов. Значительное влияние на свойства ТПВ оказывает тип и концентрация вулканизующей системы. Основным вулканизующим агентом является сера, которая обычно используется в виде вулканизующей системы совместно с ускорителями и их активаторами. В связи с тем, что серная вулканизация обладает не достаточно высокой стойкостью к повышенным температурам и подвергается процессу подвулканизации, в данной работе представляло интерес исследовать вулканизацию алкилфенолформальдегидными смолами.

Таблица 1. Упруго-прочностные свойства ТПВ с использованием смоляной вулканизующей системы.

Показатели	Смоляная вулканизующая система, мас. ч. на 100 мас.ч. каучука			
	4.0 мас.ч.	6.0 мас.ч.	8.0 мас.ч.	10.0 мас.ч.
Относительное удлинение при разрыве,%	350.0	310.0	240.0	190.0
Относительное остаточное удлинение,%	48.5	42.0	41.0	36.0
Условная прочность при разрыве, МПа	8.6	12.2	15.4	11.6
Твердость по Шору А,	53.0	71.0	77.0	67.0
Эластичность по отскоку,%	24.0	20.0	22.0	24.0
Сопротивлению раздиру, кН/м	22.2	20.9	18.3	14.9

В качестве объектов исследования использовались композиции на основе бутадиен-нитрильного каучука и АБС-пластика при соотношении 70/30, соответственно. Вулканизацию проводили с использованием смоляной вулканизующей системы. Проведенное исследование показало, что ТПВ вулканизованные с использованием смоляной вулканизующей системы имеет высокие упруго-прочностные характеристики (табл.1). Так же, было выявлено, что увеличение содержания соляной вулканизующей системы более 8 мас.ч. приводит к ухудшению технологических свойств, при переработки на экструзионной установки.

Эфиры азодикарбоксилатов в роли акцепторов в реакции Михаэля

Хисамов М.М.[1,2], Сольев П.Н.[1]
[1]*Институт молекулярной биологии им. В.А. Энгельгардта РАН, Москва, Россия*
[2]*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия*
E-mail: hisamovmaratag@mail.ru

Эфиры азодикарбоксилатов являются удобными реагентами для С-Н функционализации. Например, с их помощью в реакциях с С-нуклеофилами можно получить аминокислоты [1]. Недавно в нашей лаборатории были обнаружены новые реакции сочетания фенолов и 8-гидроксихинолинов с эфирами азодикарбоксилатов [2].

Целью нашей работы было исследование присоединения С-нуклеофилов с электроно-акцепторными заместителями к эфирам азодикарбоксилатов. Было исследовано влияние оснований на скорость реакций и выходы продуктов.

Образующиеся аддукты далее будут функционализированы с целью создания потенциальных ингибиторов ферментов репликации вирусов и преноидного биосинтеза простейших и бактерий. Продукты с фосфонатным и карбоксилатным остатками являются миметиками природного неорганического пирофосфата. Таким образом, эти соединения могут влиять на репликацию ключевого фермента внутриклеточного мевалонатного пути синтеза холестерина – фарнезилдифосфатсинтазы и скваленсинтазы. Кроме того, они могут являться ингибиторами пирофосфоролиза, катализируемого обратной транскриптазой ВИЧ, и подавлять репарационную функцию вирусного фермента [3].

Структуру и чистоту соединений подтверждали методами ^{1}H, ^{13}C, ^{31}P ЯМР, высокоэффективной жидкостной хроматографии и масс-спектрометрии.

Рис. 1. Эфиры азодикарбоксилатов в реакции Михаэля.

Список литературы

[1] Guanti G., Banfi L., Narisano E. // Tetrahedron. 1988. 44. 5553.
[2] Solyev P.N., Sherman D.K., Novikov R.A., et al. // Green Chem (2019). Advance article. DOI: 10.1039/C9GC02824B.
[3] Yanvarev D.V., Korovina A.N., Usanov N.N., et al. // Biochimie. V. 127. 2016. P.153-162.

Изучение надмолекулярной структуры в растворе смесей полиэлектролитов и неионогенных полимеров

Хлобыстова Е.С.
Башкирский государственный университет, Уфа, Россия
E-mail: khlobystovalena@yandex.ru

Свойства ионных полимеров могут быть оптимизированы в использовании полимерных смесей, которые являются проверенными инструментами для создания новых типов материалов со структурными и механическими свойствами. Полимерные смеси в растворе часто проявляют свойства, превосходящие свойства каждого отдельного полимерного компонента. Совокупность экспериментальных данных подтверждает необходимость принимать во внимание взаимное влияние полимеров на процессы структурообразования макромолекул, которые имеют место в гомогенных растворах смесей полимеров.

В качестве исследуемых компонентов использовали N-Поливинилпирролидон (ПВП) с М.м.=58кДа марки Plasdone K29/32, сукцинил хитозана (СХТЗ) М.м. = 80 кДа производства ЗАО «Биопрогресс» (г. Щелково, Россия), натрий-карбоксиметилцеллюлоза=200 кДа.

Наличие взаимодействия между макромолекулами доказывали с помощью УФ-спектроскопии. В таблице 1 приведены значения максимумов поглощения в УФ-спектрах полимерных смесей и индивидуальных полимеров. УФ-спектры снимали на спектрофотометре СФ-46 в диапазоне длин волн 190-400 нм.

Таблица 1.

Раствор	Максимальное значение длины волны (l max)
ПВП (1%)	275
ПВП-СХТЗ (1%)	285
ПВП-КМЦ (1%)	280
ПВП (3%)	275
ПВП-СХТЗ (3%)	290
ПВП-КМЦ (3%)	280

Исходя из данных, приведенных в таблице 1 можно сделать вывод о наличии взаимодействия между макромолекулами СХТЗ и ПВП (батохромный сдвиг 10-15 нм). В случае смесей ПВП-КМЦ наблюдается слабое взаимодействие (батохромный сдвиг 5 нм для концентрации 3% масс.), Это может быть обусловлено кооперативным взаимодействием макромолекул.

Таким образом, были получены достоверные данные о формировании надмолекулярных структур в полимерных смесях СХТЗ-ПВП и КМЦ-ПВП.

Связывание гидразонов пиридоксаль-5-фосфата с бычьим сывороточным альбумином в водном растворе

Хохлова А.Ю., Фазли А.В., Завалишин М.Н., Гамов Г.А.
Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия
E-mail: xoay@mail.ru

Связывание низкомолекулярных соединений с транспортными белками крови – важный этап их доставки в живые клетки. По этой причине, исследование новых соединений, потенциально обладающих биологической активностью, зачастую включает изучение их взаимодействия с модельными траспортными протеинами (бычьим либо человеческим сывороточным альбуминами). Для этой цели удобным оказывается применение спектрофлуориметрического и ИК-спектрального методов исследования. Первый позволяет по тушению флуоресценции белка, обусловленной наличием в его составе остатков аминокислоты триптофана, определять константы связывания малой молекулы с протеином, в то время как ИК-спектроскопия позволяет обнаруживать изменения вторичной структуры белка, вызванные ассоциацией малой молекулы.

В табл. 1 приведены константы связывания различных гидразонов пиридоксаль-5-фосфата с бычьим сывороточным альбуминов в водном растворе (pH = 7.4, фосфатный буфер), а также флуоресценция ассоциатов относительно свободного белка.

Таблица 1. Константы устойчивости ассоциатов гидразонов пиридоксаль-5-фосфата и карбогидразидов изоникотиновой (**PLP-INH**), пиколиновой (**PLP-PH**), 2-фуранкарбоной (**PLP-F2H**), 2-тиофенкарбоновой (**PLP-T2H**) и пиразинкарбоновой (**PLP-PZAH**) кислот.

Гидразон	**PLP-INH**	**PLP-PH**	**PLP-F2H**	**PLP-T2H**	**PLP-PZAH**
lg K_b	5.04±0.10	5.38±0.11	5.80±0.14	5.61±0.06	5.07±0.04
$\alpha_{\lambda=333}$, %	5.49±1.77	39.39±6.36	9.72±1.48	15.00±2.33	16.71±4.50

Из результатов табл. 1 видно, что производные пятичленных гетероциклов сильнее связываются с БСА. Гидразон пиколиновой кислоты сохраняет максимальную относительную флуоресценцию, в то время как производное изоникотиновой кислоты ей практически не обладает. Кроме того, в настоящей работе методом ИК-спектроскопии были исследованы изменения вторичной структуры белка, индуцированные введением гидразона в раствор белка. Было установлено, что наименьшее искажение дает производное пиколиновой кислоты, а наибольшее – изоникотиновой.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования (проект 4.7305.2017/8.9) и совета по грантам при Президенте РФ (проект 14.Z56.18.877-МК).

Особенности ферментативного гидролиза трескового коллагена и фибриногена тромбином как этап формирования скаффолда

Часова В.О.[1], Семенычева Л.Л.[1], Егорихина М.Н.[2], Валетова Н.Б.[1], Митин А.В.[1]
[1]*Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия*
[2]*Приволжский исследовательский медицинский университет, Нижний Новгород, России*
E-mail: tchasowa.vika@yandex.ru

Развитие реконструктивной медицины на базе тканевой инженерии связано, прежде всего, с созданием новых материалов высокой функциональности, способных имитировать биологические, структурные и физические функции естественных тканей организма. В настоящее время существует высокая потребность в продуктах тканевой инженерии, в том числе в продуктах скаффолд-технологий. Биополимерные гидрогелевые скаффолды имеют ряд преимуществ и все чаще используются в качестве средств доставки клеток для терапевтического лечения и индукции регенерации тканей. Одними из наиболее востребованных биополимерных материалов для формирования гидрогелевых скаффолдов являются фибриноген / фибрин и коллаген [1,2].

Ранее было показано, что гидролиз высокомолекулярного коллагена независимо от происхождения происходит с достаточно высокой скоростью и в результате образуются гидролизаты коллагена преимущественно с ММ~9 кДа (>80%) [3]. Целью данной работы является анализ скорости гидролиза высокомолекулярного трескового коллагена (ТК) и фибриногена (Fn), выделенного из плазмы крови, в присутствии фермента – тромбина, участвующего в формировании скаффолда, путем сравнения молекулярно-массовых параметров белков методом гельпроникающей хроматографии, а также анализ влияния коллагена на структурно-механические свойства получаемых биорезорбируемых клеточных скаффолдов.

Выделение коллагена осуществляли согласно авторскому методу [4]. Ферментативный гидролиз тромбином проводили в стандартных условиях при соотношении белок : тромбин $=10^3$:1. Молекулярно-массовые характеристики гидролизата ТК и Fn определяли методом ГПХ. Оказалось, что гидролиз Fn происходит с более медленной скоростью, чем ТК.

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП «Новые материалы и ресурсосберегающие технологии» НИИХ ННГУ.

Список литературы

[1] De la Puente P., Ludeña D. // Exp. Cell Res. Elsevier. 2014. V. 322. № 1. P. 1–11.
[2] Dong C., Lv Y. // Polymers (Basel). 2016. V. 8. № 2. P. 42-62.
[3] Семенычева Л.Л., Валетова Н.Б., Часова В.О. и др. // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2019. № 4. С. 27-33.
[4] Патент RU 2567171 C1. Бюлл. изобретения №31. 2014.

Сополимер бутилакрилата с винилбутиловым эфиром, синтезированный системой триэтилборан-кислород компенсационным способом как макроинициатор

Часова Ю.О.
Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия
E-mail: y_chasova@mail.ru

Перспективные направления использования полимерных материалов тесно связаны с получением высокомолекулярных соединений с новыми свойствами**.** Хорошо известны оригинальные инициаторы радикальной полимеризации системы, включающие триалкилбораны. Ранее установлено [1], что при сополимеризации бутилакрилата (БА) с винилбутиловым эфиром (ВБЭ) при большом избытке и кипении последнего при инициировании системой триэтилборан (ТЭБ) - кислород благодаря участию бороксильного радикала, образующегося при окислении ТЭБ наряду с алкильными и алкоксильными радикалами [2], формирование части макромолекул чередующегося сополимера происходит по механизму обратимого ингибирования.

Целью данной работы является определение коэффициента микрогетерогенности (Км*)* сополимера бутилакрилата с винилбутиловым эфиром, синтезированного в условиях, приведенных в работе [1] и получение пост-сополимера при использовании его как макроинициатора.

В данной работе Км рассчитывали по ^{13}С ЯМР-спектрам сополимера по методике [3,4]. Для проведения пост-сополимеризации сополимер БА-ВБЭ растворяли в избытке ВБЭ, доводили раствор до кипения, вводили новую порцию БА и термостатировали реакционную массу при кипении ВБЭ в течение некоторого времени. Пост-сополимер выделяли из раствора, анализировали состав с использованием метода ИК-спектроскопии и молекулярно-массовые параметры методом гель-проникающей хромотографии.

Км для сополимера БА с ВБЭ, синтезированного в условиях, приведенных в работе [1] имеет значение 1,8, средние значения длин блоков 1,03 для БА и 1,24 для ВБЭ. Эти параметры подтверждают близкую к чередующейся микроструктуру цепи сополимера. Нарастание среднечисленной молекулярной массы и смещение кривых молекулярно-массового распределения, а также нарастание общей массы выделенного из реакционной массы продукта свидетельствуют об образовании пост-сополимера БА с ВБЭ, состав которого по данным ИК-спектроскопии близок к эквимольному.

Список литературы

[1] Семенычева Л.Л., Маткивская Ю.О. // Известия Академии наук. Серия химическая. 2017. № 9. С. 1660-1664.
[2] Заремский М.Ю., Гарина Е.С. // ВМС. Серия Б. 2013. Т. 55. № 5. С. 601–624.
[3] Васнев В.А., Кучанов С.И. // Успехи химии. 1973. Т. 42. С. 2194.
[4] Мингалеев В.З. и др. // Доклады академии наук. 2011. Т. 440. № 4. С. 488-490.

Взаимодействие катионных фотосенсибилизаторов с мицеллярными и полимерными носителями

Черевина Е.А.[1], Рыбенкова А.А.[1], Шухто О.В.[1], Кустов А.В.[2], Крестьянинов М.А.[2], Худяева И.С.[3], Белых Д.В.[3], Березин Д.Б.[1]
[1]*Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия*
[2]*Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново, Россия*
[3]*Институт химии ФГБУН Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар, Россия*
E-mail: cherewina.ewg@yandex.ru

Фотодинамическая терапия (ФДТ) – метод лечения онкологических заболеваний, некоторых заболеваний кожи или бактериальных инфекций, основанный на применении светочувствительных веществ – фотосенсибилизаторов (ФС) – и света определённой длины волны. К соединениям, перспективным в качестве ФС, применяется ряд требований; одним из основных является преимущественное нахождение молекулы ФС в биологических жидкостях в мономерной (неассоциированной) форме.

В качестве таких веществ могут быть использованы монокатионные или трикатионные хлорины, производные хлорофилла *a*:

Для доставки ФС в ткани используется ряд методов, в частности иммобилизация на различных носителях, таких как полимеры, мицеллы, липосомы и др. В настоящей работе были изучены особенности поведения перспективных ФС в средах, приближенных к биологическим, их способность образовывать ассоциаты в растворах, включаться в мицеллы и взаимодействовать с полимерыми носителями. Определено минимальное избыточное количество ПАВ (TWEEN-80, Pluronic P-123, PVP, PEG), необходимое для разрушения ассоциатов молекул окрашенных веществ. Изучено взаимодействие перспективных ФС с мицеллами TWEEN-80. Глубина включения в частицу коллоидной системы определена путем измерения тушения флуоресценции мицеллярных растворов ФС йодидом калия.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ (проект № 20-01-00153).

Список литературы

[1] Berezin D.B., Kustov A.V., Krestyaninov M.A., et al. // J. Molec. Liquids. 2019. V. 283. P. 532-536.

Вязко-упругие свойства растворов натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы

Лаздин Р.Ю.[1], Котяшов М.С.[2], Чернова В.В.[1]
[1]*Башкирский государственный университет, Уфа, Россия*
[2]*Уфимский государственный нефтяной технический университет, Уфа, Россия*
E-mail: polymer-bsu@mail.ru

Известно, что реологические (вязкостные) характеристики растворов полимеров оказывают существенное влияние на процессы их переработки, а также на структуру и свойства получаемых из растворов изделий. При этом следует учитывать, что процесс переработки полимеров происходит в широком диапазоне скоростей сдвига, а растворы и расплавы полимеров в большинстве своем представляют неньютоновские жидкости, поэтому невозможно измерить вязкость при одной скорости сдвига и экстраполировать ее на другие значения, следовательно возникает необходимость в исследовании вязкостных характеристик полимерного раствора в широком диапазоне значений скорости сдвига. Целью данной работы стало изучение реологических свойств водных растворов натриевой соли карбоксиметилцелцеллюлозы (Na-КМЦ) в воде. Выбор полимера был обусловлен спектром его свойств, обуславливающих широкое его применение. В работе использовали Na-КМЦ, со степенью замещения γ=70% и с молекулярной массой 260000 а.е.м, pH=7.2. Реологические измерения водных растворов Na-КМЦ проводили на модульном динамическом реометре Haake Mars III при 25°C в двух режимах -непрерывного сдвигового деформирования в диапазоне скоростей сдвига от 0.1 до 100 $с^{-1}$ и в осцилляционном режиме. Для растворов Na-КМЦ в интервале концентраций от 0.01 до 10% мас. в диапазоне амплитуд от 0.1 до 10 Па и частот осцилляции от 0.1 до 10 Гц, раствор соответствовал области линейной вязкоупругости, так как значения модулей не зависели от амплитуды напряжения. Исследования реологических свойств водных растворов Na-КМЦ показали, что для них характерно наличие концентрационной области (от 0.03 до 0.3 г/дл) неструктурированных полуразбавленных растворов без образования сетки зацеплений. Превышение концентрации выше 0.3 г/дл приводит к формированию флуктуационной сетки зацеплений со сменой механизма переноса с трансляционного на рептационный. Начиная с содержания Na-КМЦ в растворе 5 г/дл и более, в зависимости напряжения от скорости сдвига наблюдаются аномалии, свидетельствующие о проявлении эффекта Вайсенберга, обусловленного появлением в системе не только сдвиговых, но и нормальных напряжений, и сопровождается переходом системы от поведения, характерного для вязко-упругой жидкости к поведению, типичному для упруго-вязких тел. Данные особенности реологического поведения водных растворов Na-КМЦ необходимо учесть при получении материалов на ее основе.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта 19-33-90093.

Применение палладий-катализируемого арилирования для синтеза *мезо*-гетероциклзамещенных порфиринов

[1]*Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия*
[2]*Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново, Россия*
E-mail: ov_gor@mail.ru

Порфирины представляют большой интерес, как для фундаментальных разработок, так и для прикладного применения. Возможность разнообразной химической модификации этих соединений по периферии макроцикла и по координационному центру с образованием сверхпрочных комплексов металлов выдвигает их в разряд первоклассных препаратов для фотодинамической терапии рака, электро- и фотокатализаторов восстановления и окисления, преобразователей световой энергии, материалов, обладающих нелинейными оптическими свойствами, органических полупроводников и жидких кристаллов. Среди всего этого разнообразия наиболее перспективным направлением изучения порфиринов является синтез мезо- и β-замещенных порфиринов, так как они являются идеальной блоком для построения надмолекулярных структур.

Поэтому нами был проведен синтез ряда *мезо*-гетоциклзамещенных порфиринов методом палладий-катализируемого арилирования и выявлена активность гетероциклов, использованных для гетерилирования.

Исследование проведено в рамках выполнения государственного задания науки и высшего образования РФ и с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ФГБОУ ВО «ИГХТУ».

Моделирование водородных связей в молекулярных кристаллах аланина

Шаджаева А.Н., Волкова Т.Г.
Ивановский государственный университет, Иваново, Россия
E-mail: tgvolkova@yandex.ru

Аминокислоты являются перспективными соединениями для создания лекарственных препаратов. В настоящей работе исследована система водородных связей (Н-связей) в молекулярных кристаллах тирозина и определена энергия взаимодействия между двумя его молекулами.

Модели фрагментов молекулярных кристаллов были построены на основе результатов рентгеноструктурных исследований, содержащихся в Кембриджской кристаллографической базе данных [1]. Квантово-химические расчеты энергии взаимодействия и ее декомпозиция были проведены по методу Морокумы (HF/6-31G) (PC GAMESS) [2-4].

В кристаллической структуре тирозина одна молекула аминокислоты образует с соседними шесть Н-связей N–H---O (рис.1). Исследуемый фрагмент молекулярного кристалла можно разбить на шесть пар и оценить энергию взаимодействия с каждой соседней молекулой.

Рис.1. Система водородных связей в кристалле аланина [1].

Результаты моделирования позволяют сделать вывод о том, что в молекулярном кристалле аланина есть водородные связи разной силы. Декомпозиция энергии взаимодействия двух молекул аланина показала, что основной вклад в энергию взаимодействия дает электростатическая составляющая. В целом же можно сказать, что в молекулярном кристалле присутствуют три типа водородных связей, отличающихся друг от друга по энергетике и геометрии.

Список литературы

[1] Cambridge Crystallographic Date Centre (CCDC): http://www.ccdc.com.ac.uk.
[2] Granovsky A.A. PCGAMESS version 7.1.http://classic.chem.msu.su/gran/gamess/index.html.
[3] Morokuma K., Kitaura K. // International Journal of Quantum Chemistry. 1976. V. X. P. 325-327.
[4] Morokuma K. // J. Chem. Phys. 1971. V. 55. P. 1236-1244.

Коллоидно-химические свойства смесей анионных ПАВ

Шаймухаметова И.Ф., Таипова Р.Н., Богданова С.А.
Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия
E-mail: i.farsovna@yandex.ru

Коллоидно-химические свойства смесей ПАВ в последнее время интенсивно изучаются. Их полезные свойства значительно превосходят свойства индивидуальных соединений. Синергические эффекты связаны с образованием в растворах смешанных мицелл или смешанных поверхностных адсорбционных слоев и широко используются во многих технологиях: нанесение покрытий, флотация, нефтедобыча, разработка рецептур косметических средств и др. В современных пеномоющих косметических средствах практически всегда используются смеси ПАВ. Вместе с тем коллоидно-химические свойства смесей в зависимости от мольного соотношения компонентов изучены недостаточно.

Целью данной работы являлось изучение коллоидно-химических свойств растворов анионных ПАВ – оксиэтилированного лаурилсульфата (лауретсульфата) натрия и лаурилсульфата натрия, а также их смесей в зависимости от соотношения компонентов с целью оптимизации состава пеномоющих композиций.

Поверхностное натяжение определялось на приборе П.А.Ребиндера. Краевой угол смачивания поверхности политетрафторэтилена растворами анионных ПАВ и их смесей определялся при 20^0С методом сидящей капли в ячейке с гидравлическим затвором при помощи катетометра КМ-8, снабженного микрометрической насадкой. Коэффициент шероховатости определялся на основании профилограмм, полученных на профилографе - профилометре П-203. Пенообразующая способность ПАВ определялась по методу Росс-Майлса.

Изотермы поверхностного натяжения для растворов смесей лауретсульфата натрия и лаурилсульфат натрия в соотношении 1:3 и 2:1 демонстрируют лучшее снижение поверхностного натяжения по сравнению с другими исследуемыми растворами ПАВ. Повышение смачиваемости наблюдается только для композиции в соотношении 2:1. Возрастание пенообразующей способности наблюдается при соотношении компонентов 1:3.

Найденные свойства исследованных систем составов 2:1 и 1:3 показывают лучшие параметры по сравнению с индивидуальными компонентами, что позволяет рекомендовать их для использования в пеномоющих композициях.

Представленные результаты показывают, что отсутствует корреляция между пенообразующей способностью и поверхностным натяжением для оптимизации смеси. Это свидетельствует о том, что снижение поверхностного натяжения не является единственным фактором получения устойчивых высокопенных систем. Важной характеристикой являются реологические свойства пен.

Модификация 5,10,15,20-(4'-бромфенил)-21,23-дитиапорфирина методом С-Н-функционализации

Шарапов М.Ф.[1], Киселёв А.Н.[1,2], Горнухина О.В.[1], Сырбу С.А.[2]
[1]*Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия*
[2]*Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново, Россия*
E-mail: ov_gor@mail.ru

В последние годы наблюдается повышенный интерес к созданию новых материалов с направленной функциональностью (сенсибилизационные, полупроводниковые, каталитические, биомиметические и др. свойства). В связи с этим исследование С-Н-функционализации в области химии тетрапиррольных макрогетероциклов имеет очень важное значение. Так как применение реакции С-Н-функционализации катализируемой комплексами переходных металлов, в частности палладием, позволяет вводить в состав макрогетероциклов объемные гетероциклические заместители и повышать выход конечного продукта.

Поэтому целью настоящей работы является модификация структуры бромзамещенного дитиапорфирина с использованием реакции С-Н-функционализации, посредством которой были получены продукты с гетероциклическими фрагментами. В отличии от тетрафенилпорфирина, где в основном были получены продукты тригетарилирования с небольшим количеством тетрагетарилирования, для 21,23-дитиапорфирина характерно исключительное тетрагетарилирование с хорошими, для макрогетероциклов, выходами.

Исследование проведено в рамках выполнения государственного задания науки и высшего образования РФ и с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ФГБОУ ВО «ИГХТУ».

Новая реакция эфиров азодикарбоксилатов с 8-гидроксихинолином – метод получения производных с потенциальной анти-ВИЧ активностью

Шерман Д.К.[1,2], Сольев П.Н.[1]
[1]*Институт молекулярной биологии имени В.А. Энгельгардта РАН, Москва, Россия*
[2]*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия*
E-mail: didge.j@yandex.ru

В наше время вирус иммунодефицита человека (ВИЧ) является огромной социальной проблемой. Разработка новых гидразонов, основанных на 7-гидразино-8-гидроксихинолине, позволила бы расширить ряд ингибиторов этого вируса. По своей структуре они напоминают 7-аминометил-8-гидроксихинолины, среди которых ранее были найдены ингибиторы интегразы ВИЧ, потенциальные препараты против болезни Альцгеймера, а также «перехватчики» активных форм кислорода при клеточном окислительном стрессе [1]. Целью нашей работы стала разработка удобного метода синтеза таких производных и изучение механизма С–Н-функционализации.

В нашей работе мы изучили химию эфиров азодикарбоксилатов в роли электрофила в реакции замещения 8-гидроксихинолина. Подбором катализатора нам удалось добиться количественного превращения исходного 8-гидроксихинолина в монозамещенный продукт. Реакция носит селективный характер – С–Н-функционализация проходит в *орто*-положение. 8-Гидроксихинолин, как цвиттер-ион, затрудняет компактное выделение продуктов на колоночной хроматографии, поэтому мы подбирали оптимальную элюирующую систему. Целевые гидразоны получены “one-pot” методом, то есть без выделения промежуточного продукта – 7-гидразино-8-гидроксихинолина (Схема 1). В настоящее время нами проверяется биологическая активность полученных соединений в отношении интегразы ВИЧ и цитотоксичность.

Рис 1. Синтез целевых гидразонов.

Результаты исследования опубликованы в журнале "Green Chemistry" [2].

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда (проект № 18-74-00094). Авторы выражают благодарность к.х.н. Новикову Р.А. за регистрацию спектров ЯМР.

Список литературы

[1]. Song H., Xu H., Chen W., Zhan P., Liu X. // Med. Chem. Commun. 2015. V. 6. P. 61-74.
[2]. Solyev P.N., Sherman D.K., Novikov R.A., et al. // Green Chem. 2019. Accepted manuscript. DOI: 10.1039/C9GC02824B.

Особенности синтеза порфиринполимеров в условиях микроволнового излучения

Шилов И.В., Печникова Н.Л., Любимцев А.В., Агеева Т.А.
Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия
E-mail: schilovivan.2013@yandex.ru

Возможности использования микроволнового излучения (МВИ) в органическом синтезе позволяют не только значительно сократить время процесса, но и целенаправленно изменить его направление и получить соединения, которые в традиционных условиях синтезировать затруднительно. Так в химии макрогетероциклических соединений использование МВИ дает возможность существенно снизить время синтеза и повысить выход целевых продуктов, а в случае ряда несимметричных порфиринов получить их только в условиях МВИ [1, 2]. Объединение в единую супрамолекулярную систему порфиринов, обладающих множеством полезных прикладных свойств, и полимеров открывает путь к новым функциональным материалам различного назначения. Особый интерес представляют порфиринполимерные соединения, растворимые в водных средах. Варьирование соотношения исходных компонентов, времени реакции, температуры позволяет синтезировать различные по характеристикам порфиринполимеры (ПП).

Нами были получены водорастворимые ПП на основе акриламида и винил-фенил-замещенных порфиринов в условиях МВИ. Синтез соединений осуществляли в условиях радикальной сополимеризации. На начальном этапе подбора оптимальных условий проведения процесса меняли время реакции, а содержание порфириновых фрагментов в полимерной цепи контролировали спектрофотометрически по электронным спектрам поглощения водных растворов ПП. Нами отмечены отличительные особенности спектров поглощения исходных порфириновых мономеров и ПП на их основе. По мере протекания реакции радикальной сополимеризации происходит не только встраивание порфириновых звеньев в растущую макромолекулярную цепь, но и изменение структуры порфириновых мономеров. Таким образом, получается ПП, имеющий в своем составе помимо молекул исходных порфиринов хлориновые или бактериохлориновые фрагменты. С одной стороны, это затрудняет определение состава полученных соединений, с другой стороны, позволяет получить уникальные гибридные органические материалы.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 18-03-00986).

Список литературы

[1] Kuznetsova A.S., Pechnikova N.L., Zhabanov Yu.A. et al. // J. Porphyrins Phthalocyanines. 2019. V. 23. P. 296-302.
[2] Dogutan D.K., Bediako D.K., Teets T.S., et al. // Org. Lett. 2010. V. 12. P. 1036-1039.

Арилитаконимиды в синтезе новых гетероциклических систем

Шмойлова Я.Ю., Ковыгин Ю.А., Шихалиев Х.С.
Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия
E-mail: kovygin@chem.vsu.ru

N-замещенные итаконимиды – удобные полиэлектрофилы для рециклизации с образованием разнообразных гидрированных гетеросистем. Доступность предшественников и лёгкость получения этих соединений открывают широкие препаративные возможности.

Для 3-оксопиперазин-2-илиденкарбоксилатов отмечается антигипертензивная, анальгетическая и анксиолитическая активность [1,2]. Весьма перспективным является введение таких фрагментов в гибридные молекулы, при помощи рециклизации.

Итаконимиды **1a-e** взаимодействуют с (3-оксо-3,4-дигидрохиноксалин-2(1*H*)-илиден)метилацетатом **2** в уксусной кислоте в условии микроволновой активации (300Вт) в течении 3 часов, с образованием 9-(2-анилино-2-оксоэтил)-6,7-диоксо-6,8,9,10-тетрагидро-5H-пиридо[1,2-a]хиноксалин-7-карбоксилатов **3a-e**.

Ar= a: 2-Me,3-Cl-C_6H_3 ; c: 4-Et-C6H4;
b:2-OMe,5-Cl-C_6H_3 d:2,4-di-Cl- C6H3;
; e: 3,4-Cl,F-C6H3;

В ЯМР-^{1}H-спектрах полученных соединений, ключевыми для подтверждения структуры являются сигнал мультиплета третичного протона в области 3.7 м.д. и дублеты дублетов экзоциклической (3.57 м.д.) и эндоциклической (4.10 (3.94) м.д.) метиленовых групп.

Список литературы

[1] Милютин А.В., Сафонова Н.В., Махмудов Р.Р., и др. // Хим. фарм. ж. 1996. V. 30. № 3. P. 42.

[2] Милютин А.В., Сафонова Н.В., Голенева А.Ф., и др. // Хим. фарм. ж. 1994. V. 28. № 12. P. 37.

Спиновые ловушки различного строения как источники нитроксильных радикалов в технологии Atom Transfer Radical Coupling

Шоипова Ф.Х., Алыева А.Б., Колякина Е.В.
Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия
E-mail: fatimahs@mail.ru

Один из способов получения новых материалов с заданными свойствами – это модифицирование структуры полимеров, которое позволяет изменить его физико-химические свойства. Нами разработан метод сочетания полистирола (ПС), получаемого в контролируемых условиях, с использованием спиновых ловушек различного строения (Radical Trap-Assisted Atom Transfer Radical Coupling – RTA-ATRC). Разрабатываемый подход позволяет синтезировать полимерные молекулы, содержащие в своем составе нитроксильный фрагмент как внутри цепи, так и в виде концевой группы. В реакциях RTA-ATRC в качестве источников стабильных нитроксильных радикалов использовался ряд спиновых ловушек, относящихся к классу нитрозосоединений: метилнитрозопропан (МНП), нитрозодурол (НД) и трибромнитрозобензол (ТБНБ). В случае проведения сочетания ПС с использованием МНП и НД разработанная методика позволяет синтезировать полимеры с включенными в цепь центральными нитроксильными фрагментами, как при температуре 80°С, так и при 50°С. Об эффективности осуществления процесса свидетельствует удвоение молекулярной массы (ММ) полученного продукта и последующее снижение ММ до значения исходного ПС в результате осуществления деструкции при 130°С в среде высококипящего растворителя в присутствии кислорода воздуха. Степень сочетания (χ) составляет 0.78–0.87, что идентично средней величине χ=0.7–1.0 для ПС, получаемого по методу RTA-ATRC в присутствии мононитронов и динитронов различного строения.

В отличие от МНП и НД бромсодержащий аналог в идентичных условиях проведения процесса менее эффективен как агент сочетания полимерной цепи. Действительно, при использовании компонентов в концентрациях [ПС]:[ПМДЭТА]:[CuBr]:[Cu]:[ТБНБ]=1:5:5:5:5 в различных температурных режимах установлено, что χ составляет значения 0.31–0.39. При этом полимер, полученный в высокотемпературном режиме, преимущественно содержит концевые нитроксильные фрагменты. Снижение исходной концентрации ТБНБ в пять раз, позволяет осуществлять процесс сочетания с χ=1.0.

Таким образом, строение спиновой ловушки оказывает непосредственное влияние на условия процесса сочетания высокомолекулярных радикалов и строение конечного продукта. Разрабатываемый нами подход RTA-ATRC позволяет получать модифицированный ПС, содержащий как концевые нитроксильные группы, так и нитроксильный фрагмент внутри полимерной цепи.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант №20-03-00150).

Изучение адсорбции ионов свинца на сукцинатах крахмала

Шумилова Е.Ю., Нещадимова Е.А., Протопопов А.В.
Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова, Барнаул, Россия
E-mail: a_protopopov@mail.ru

Нами были проведены опыты по синтезу сложных эфиров крахмала с янтарной кислотой в присутствии тионилхлорида. С увеличением продолжительности и температуры синтеза наблюдается возрастание степени замещения в полученных продуктах. При этом максимально достигнутая степень замещения составляет единицу. Исследование методом ИК-спектроскопии полученных продуктов, показало образование сложноэфирной связи. Впоследствии была изучена адсорбция тяжелых металлов на однозамещенном сукцинате крахмала на примере ионов свинца.

Рис. 1. Изотерма адсорбции ионов свинца.

Полученная изотерма адсорбции имеет вид характерный для полимолекулярной адсорбции и впоследствии была обработана с применением уравнения Дубинина-Радушкевича, которое показало хорошую сходимость в линейной форме. В ходе проведенных исследований были получены сложные эфиры крахмала с янтарной кислотой с различной степенью замещения. Предложенный метод позволяет получать самые различные сложные эфиры крахмала с карбоновыми кислотами, тем самым широко варьируя эмульгирующие свойства получаемых модифицированных крахмалов и область их применения. Исследования адсорбционной способности показали возможность применения полученных сложных эфиров в качестве энтеросорбентов.

Список литературы

[1] Протопопов А.В., Ворошилова А.В., Клевцова М.В., Бобровская С.А. // Ползуновский вестник. Барнаул: Изд-во Алт ГТУ. 2016. № 2. С. 171-176.

Влияние надмолекулярной организации на некоторые характеристики пленочных образцов сукцинамида хитозана, полученных из водных растворов

Шуршина А.С., Галина А.Р., Лаздин Р.Ю., Кулиш Е.И.
Башкирский государственный университет, Уфа, Россия
E-mail: anzhela_murzagil@mail.ru

Для создания полимерных пленок медицинского назначения с контролируемым выходом лекарственного препарата первостепенно изучение процесса диффузии воды в полимерную матрицу, поскольку необходимым условием, обеспечивающим диффузионный транспорт лекарственного вещества из полимерной матрицы, является ее набухание в воде. Под влиянием диффундирующих в пленку молекул воды полимерная матрица может претерпевать различные изменения, связанные с перестройкой структуры материала. Молекулы воды, обладая значительно большей подвижностью по сравнению с высокомолекулярным веществом, проникают внутрь полимерного материала, увеличивая свободный объем образца. В свою очередь, любые изменения, происходящие в надмолекулярной структуре полимера, могут сказаться на комплексе его свойств, в том числе и на процессах диффузии.

Целью данной работы стал анализ диффузионных характеристик пленочных полимерных материалов, полученных из водных растворов, на основе натриевой соли сукцинамида хитозана.

Анализ полученных кинетических кривых сорбции паров воды пленками натриевой соли сукцинамида хитозана в рамках уравнения Ритгер-Пеппаса показал, что диффузия происходит по аномальному режиму. Данный факт нашел свое подтверждение при расчете значений коэффициентов диффузии (значения коэффициента диффузии на начальном и конечном участке не совпадают).

Также можно отметить, что значения коэффициента диффузии зависят от толщины пленки и концентрации полимера в исходном растворе, что также свидетельствует об отклонении режима сорбции паров воды полимерными полисахаридными пленками от классического режима и реализации аномального режима диффузии.

Зависимость коэффициента диффузии от толщины пленки и от концентрации полимера в исходном растворе предполагает тот факт, что пленки одного и того же полимера, различающиеся толщиной или временем сушки, не равнозначны со структурно-физической точки зрения.

Таким образом, в ходе выполнения исследования было установлено, что процессы сорбции паров воды пленками натриевой соли сукцинамида хитозана не подчиняются закону Фика и проходят в аномальном режиме диффузии.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта 19-33-90093.

Выявление и количественное определение сайтов посттрансляционных модификаций методом ВЭЖХ-МС / МС в белковых компонентах плазмы крови (на примере фибриногена) с целью создания базы для разработки нового диагностического подхода

Юрина Л.В.[1], Васильева А.Д.[1], Азарова Д.Ю.[1], Иванов В.С.[1], Бугрова А.Е.[1], Индейкина М.И.[1,2], Кононихин А.С.[2,3], Николаев Е.Н.[4], Розенфельд М.А.[1]
[1] *Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН, Москва, Россия*
[2]*Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н Семенова РАН, Институт энергетических проблем химической физики им. В.Л. Тальрозе РАН, Москва, Россия*
[3]*Московский физико-технический институт, Долгопрудный, Россия*
[4]*Сколковский институт науки и технологий, Сколково, Россия*
E-mail: lyu.yurina@gmail.com

В настоящее время изучение окисления белков, в том числе белков плазмы крови, является одним из наиболее перспективных научных направлений в области радикальной биологии и медицинской науки. С помощью результатов, полученных в рамках исследования, с помощью метода ВЭЖХ-МС / МС можно создать принципиально новые диагностические подходы для клинической и лабораторной практики, основанные на обнаружении и количественном определении окислительных центров, возникающих в результате развития окислительный стресс при различных патологиях.

В рамках данного исследования были разработаны и адаптированы следующие методы, основанные на иммунопреципитации на магнитных частицах (для фибриногена): 1) иммуноферментный анализ на магнитных частицах для определения количества осажденных белков; 2) трипсинолиз на магнитных частицах за исключением стадии элюирования для дальнейшего анализа с помощью высокоэффективной жидкостной хроматографии и тандемной масс-спектрометрии (ВЭЖХ-МС / МС). Разработка методов трипсинолиза на магнитных шариках за исключением стадии элюирования для дальнейшего анализа (ВЭЖХ-МС / МС) позволила: 1) упростить процедуры при работе с большим количеством образцов, 2) сократить общее время анализа, 3) избежать появления окислительных модификаций, не связанных с патологическими условиями или вызванных окислением, но возникающих в результате длительной подготовки образца или использования агрессивных условий элюирования, которые препятствуют анализу результатов.

Развитие таких исследований приведет к большему пониманию роли окислительных модификаций белков в нормальных и патологических условиях.

Исследование выполнено при поддержке РФФИ № 18-04-01313_а. Данные масс-спектрометрии были получены при поддержке РНФ № 16-14-00181.

Синтез и исследование 2,3-дициано-1фенил-диазаборолина

Яковенко П.О., Стужин П.А., Хамдуш М.
Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия
E-mail: aurum270499@gmail.com

Последние время мир переживает бум развития органической и печатной электроники, которая постепенно начинает отыгрывать первые рубежи у классической неорганической (кремниевой) электроники. Органическая и печатная электроника – это новая технология, которая позволит выпускать тонкие и гибкие устройства. Так представляется возможным производство всей линейки электрических и электронных компонентов микросхем – от транзисторов, памяти и батарей до процессоров, датчиков и дисплее. Освещение на органических светодиодах – OLED (organic light-emitting diode), дешёвые электронные метки радиочастотной идентификации RFID (radio frequency identification), скручиваемые в рулон дисплеи, гибкие солнечные батареи, одноразовые приборы для диагностики и новые игрушки, гибкие сенсорные экраны, печатные батареи, транзисторы и устройства памяти. С этой точки зрения, химия тетрапирольных макрогетероциклических соединений представляет практический интерес.

Тетрапиррольные макрогетероциклические соединения являются предметом интенсивных исследований в современной координационной и органической химии. Динитрильные предшественники для таких порфиразинов легко получить на основе диаминомалеонитрила. Так из ДАМН легко получаются дикарбонитрилы с 6-членным пиразиновым циклом, 5-членным имидазольным, триазольным, 1,2,5-халькогенадиазольным. В литературе имеется множество данных о динитрилах в состав которых входят различные гетероатомы (например, такие как - S, Se, N).

В настоящей работе мы впервые получили динитрил, содержащий в гетероцикле атом бора. При взаимодействии фенилборной кислоты с диаминомалеонитрилом был получен 1-фенил-диазаборолин-2,3-дикарбонитрил (рис 1.). Новое соединение было охарактеризовано методами ИК, ^{1}H, ^{11}B, ^{13}C ЯМР спектроскопии и изучено методом циклической вольтамперометрии. В докладе также представлены результаты его исследования в реакциях макроциклизации.

Рис. 3.

Исследование комплексов доксорубицина с поливинилпирролидоном методом изомолярных серий

Яковлев И.В.[1], Боровикова Л.Н.[2], Писарев О.А.[1,2]
[1]*Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, Санкт-Петербург, Россия*
[2]*Институт высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург, Россия*
E-mail: yakovlev.iliya@gmail.com

Изучение процессов комплексообразования препаратов с полимерами различной структуры представляет и большую практическую ценность.

Цель работы - исследование комплексов противоопухолевого антрациклинового антибиотика доксорубицина (ДОХ) с биоактивным полимером поливинилпирролидоном (ПВП) методом изомолярных серий. ПВП представляет из себя биосовместимый амфифильный полимер, а ДОХ - противоопухолевый антибиотик антрациклинового ряда, оказывающий антимитотическое и антипролиферативное действие. Его пики поглощения в УФ -области связаны с гидрофобным фрагментом - антрахиноидным агликоном даунорубицинона, аминосахар даунозамина молекулы ДОХ имеет максимумы поглощения при 485, 495 и 535 нм в видимой области. Это обусловлено электронными переходами между валентными молекулярными орбиталями встроенного в кольцо атома кислорода и аминогруппы. Эффекты в видимой области спектра указывают на электростатические взаимодействиями по этим функциональным группам.

Комплексы были исследованы модифицированным методом изомолярных серий. В настоящей работе этот метод был адаптирован для изучения комплексов ДОХ с ПВП и выявления функциональных групп ДОХ, вступающих во взаимодействие. Спектрофотометрически при всех характеристических пиках поглощения ДОХ исследовалась серия растворов, в которых варьировались массовые концентрации компонентов, но их сумма оставалась постоянной. Для всех изученных концентрационных соотношений ДОХ-ПВП, при комплексообразовании отчетливо наблюдалось уменьшение абсолютного значения величины оптического поглощения (гипсохромный эффект), но не наблюдается сдвигов пиков поглощения. Таким образом, вещества образуют комплекс за счет нековалентных связей (гидрофобных и электростатических). Были рассчитаны $\Delta D = D_{ДОХ} - D_{комплекса}$ и построены кривые изомолярных серий для комплексов ДОХ и ПВП. Для амфифильной молекулы ПВП и молекулы ДОХ наблюдается интересный характер зависимости межмолекулярных взаимодействий антибиотик – полимер. При соотношении в масс % 4-6 (ДОХ-ПВП) взаимодействие в комплексе идет по всем функциональным группам ДОХ: имеют место как гидрофобные, так и электростатические взаимодействия. Также достаточно прочное связывание в комплексе наблюдается при соотношении компонентов 8 – 2, но при этом связь в комплексе идет не по всем функциональным группам ДОХ.

2-((4,4-Диэтоксибутил)амино)этан-1-сульфонат натрия в синтезе новых азотсодержащих гетероциклов и каликс[4]резорцинов

Яхшиликова Л.Ж.[2], Бекренев Д.Д.[2], Вагапова Л.И.[1], Смолобочкин А.В.[1], Газизов А.С.[1], Бурилов А.Р.[1], Пудовик М.А.[1]

[1]*Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ Казанский научный центр РАН, Казань, Россия*

[2]*Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия*

E-mail: lola26032012@mail.ru

Среди 2-арилпирролидинов и полифенольных соединений обнаружено большое число биологически активных соединений широкого спектра действия. Поэтому разработка новых, более простых и удобных в препаративном отношении способов получения соединений этих классов остаётся одной из важных задач синтетической химии.

Нами разработан оригинальный подход к получению новых водорастворимых 2-арилпирролидинов и каликс[4]резорцинов, содержащих сульфонатный фрагмент, на основе кислотно-катализируемой реакции 2-((4,4-диэтоксибутил)амино)этан-1-сульфоната натрия с резорцином и его производными. Подобраны условия этой реакции, позволяющие селективно получать либо макроциклические, либо гетероциклические продукты.

Работа осуществлена при финансовой поддержке РФФИ и Правительства Республики Татарстана в рамках научного проекта № 14-43-160004.

СЕКЦИЯ 2
Неорганическая химия, химия высокочистых веществ

Synthesis and biomedical application of tantalum oxide (Ta_2O_5) nanoparticles

Nazarovskaia D.A.[1], Koshevaya E.D.[2], Simakov M.S.[3], Krivoshapkina E.F.[1], Krivoshapkin P.V.[1]
[1]*ITMO University, Saint Petersburg, Russia*
[2]*Institute of Chemistry, FRC Komi SC UB RAS, Syktyvkar, Russia*
[3]*Veterinary hospital named after Ivan Fillmore, Saint Petersburg, Russia*
E-mail: nazarovskaia@scamt-itmo.ru

According to statistics from the World Health Organization, up to 80 % of cancer cases which were diagnosed at an early stage are exposed to successful medical therapy, while the chances of treatment with late detection of tumors are reduced to 15 %. Therefore, timely and accurate diagnosis is a key factor to effective and immediate cancer therapy.

The area of study in oncology nanoscience related to theranostics is progressive. Theranostics implies one nano compound to mix capacity to detect tumor tissues and to produce adverse side effects on them while monitoring of treatment. Nano compound can be different: organic, inorganic, hybrid nanoparticles, liposomes, etc. It is relevant to create new agents based on inorganic nanoparticles of metal oxides with a high atomic number, which are biocompatible and relatively non-toxic to a living organism [1]. One of the most perspective material for medication is tantalum oxide nanoparticles (Ta_2O_5 NPs) [2, 3].

The aim of this work is to obtain and characterize Ta_2O_5 NPs, as well as to study their properties for application in biomedical purposes.

The hydrosols of Ta_2O_5 NPs were obtained via solvothermal synthesis and investigated using a number of chemical and biological methods, including dynamic light scattering, transmission electron microscopy (TEM), x-ray diffraction (XRD), *in vitro* cytotoxicity test, and computed tomography (CT) *in vitro* and *in vivo*.

A novel technique for the synthesis of Ta_2O_5 NPs was developed. This simple and large-scale method increases the availability of creating new highly effective contrast agents for the visualization of cancer. A low-toxic and biocompatible perspective drug also solves the issues of intolerance in patients with iodine contrasts, which are widely used in modern clinical practice.

This work was supported by Russian Foundation for Basic Research (Project No. 18-29-11078).

References

[1] Chen X., et. al. // Chem. Soc. Rev., 2019, V. 48, P. 3073-3101.
[2] Bonitatibus P., et. al. // Chem. Commun., 2010, V. 46, P. 8956–8958.
[3] Oh M., et. al. // J. Am. Chem. Soc. 2011, V. 133, P. 5508–5515.

Сложные оксиды состава $Ba_{1-x}Pr_xFe_{1-y}Co_yO_{3-\delta}$: кислородная нестехиоимерия и электротранспортные свойства

Базуева М.В., Волкова Н.Е., Гаврилова Л.Я.
Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия
E-mail: bazueva01997@gmail.com

Целью настоящей работы является определение кристаллической структуры, изучение кислородной нестехиометрии и электротранспортных свойств твердых растворов $Ba_{1-x}Pr_xFe_{1-y}Co_yO_{3-\delta}$.

Синтез образцов осуществляли по глицерин-нитратной технологии на воздухе. Заключительный отжиг проводили при 1100°С с последующим медленным охлаждением до комнатной температуры. Фазовый состав образцов определяли рентгенографически. Определение параметров элементарной ячеек осуществляли с использованием программы «CelRef 4.0», уточнение - методом полнопрофильного анализа Ритвелда в программе «FullProf 2008».

По данным РФА установлено, что области гомогенности твердых растворов $Ba_{1-x}Pr_xFe_{1-y}Co_yO_{3-\delta}$ при x=0.3 и y=0.2 лежат в интервалах составов $0.1 \leq y \leq 0.6$ и $0.1 \leq x \leq 0.7$. Все однофазные образцы кристаллизуются в кубической ячейке пр. гр. *Pm3m*. Повышение концентрации Pr приводит к уменьшению параметра элементарной ячейки, тогда как увеличение содержания ионов кобальта незначительно влияет на параметр *a*, что объясняется размерным эффектом. Методами йодометрического титрования и высокотемпературной термогравиметрии установлено, что индекс кислородной нестехиометрии (δ) возрастает с увеличением температуры, концентрацией ионов бария и кобальта в образцах. Обмен кислородом между сложными оксидами и газовой фазой начинается вблизи 400°С. Из температурных зависимостей относительного удлинения керамических образцов рассчитаны средние значения КТР для $Ba_{1-x}Pr_xFe_{1-y}Co_yO_{3-\delta}$ (таблица 1).

Таблица 1 – Среднее значение КТР для $Ba_{1-x}Pr_xFe_{1-y}Co_yO_{3-\delta}$ на воздухе

Состав	T°C	КТР*10^6, K^{-1}
$Ba_{0.7}Pr_{0.3}Fe_{0.7}Co_{0.3}O_{3-\delta}$	25-350	14.0
	450-1000	26.3
$Ba_{0.7}Pr_{0.3}Fe_{0.9}Co_{0.1}O_{3-\delta}$	25-350	14.6
	450-1000	25.7
$Ba_{0.8}Pr_{0.2}Fe_{0.8}Co_{0.2}O_{3-\delta}$	25-350	13.8
	450-1000	24.5

Электротранспортные свойства сложных оксидов изучали с помощью 4-х контактного метода в зависимости от температуры на воздухе. Максимальное значение электропроводности образцов достигается вблизи 400°С. Коэффициент Зеебека положителен во всем интервале температур, что свидетельствует о преимущественном дырочном типе проводимости.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 18-73-00159

Изучение гелиевой проницаемости керамических минералоподобных материалов

Балкарова Ж.Б., Потанина Е.А., Болдин М.С., Ланцев Е.А.
Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия
E-mail: balkarowa.zhanna@yandex.ru

Одной из важных проблем современного материаловедения является разработка материалов с высокими характеристиками радиационной устойчивости. Изучается концепция включения альфа излучающих изотопов в керамические минералоподобные матрицы с последующим захоронением. Но возникает проблема, связанная с неизвестностью поведения керамик при накоплении альфа частиц, выделившихся в ходе радиоактивного распада, и, как следствие, возможное разрушение матрицы.

Керамические материалы на основе минералоподобных соединений представляют собой перспективные матрицы для консолидации радиоактивных отходов. Исследовали минералоподобные соединения, фосфаты со структурами коснарита (NZP) и лангбейнита, характеризующиеся широким изоморфизмом образующих их атомов, имеющие родственные структуры, и отличающиеся отсутствием или наличием соответственно каналов диффузии, по которым могли бы отводиться частицы гелия.

Изученные соединения содержат в своем составе лантаниды, которые являются химическими аналогами актинидов. Разработана методика синтеза порошков. Технологию SPS использовали для получения керамики на их основе. Порошки и керамики характеризовали методами рентгеновского анализа и сканирующей электронной микроскопии. Исследование гелиевой проницаемости проводилось на течеискателеметодом обдува гелием. Химическую устойчивость исследовали методом длительного статического выщелачивания. Из экспериментов было установлено, что имело место образование керамики с высокими физико-механическими характеристиками (по сравнению с обычным методом спекания). Продолжительность процесса спекания составляла 15-17 минут. Полученные значения относительной плотности имели значения 96-99%. Были проведены эксперименты по контролируемому изменению пористости, что необходимо для установления оптимальных условий для эффективного удаления гелия – продукта распада альфа-отходов - из керамических компаундов.

Получены предварительные данные об изучении процессов потока и диффузии гелия через керамику с контролируемой пористостью, предварительно установлена зависимость гелиевой проницаемости от пористости керамики. По полученным данным сделали вывод, что исследуемые керамики устойчивы к воздействию воды в течение длительного времени вне зависимости от плотности исходных образцов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 16-13-10464).

Стандартные термодинамические функции стёкол Ge-S-Bi, включая энтальпию образования

Балуева К.В., Плехович А.Д., Кутьин А.М.
Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Девятых РАН, Нижний Новгород, Россия
E-mail: balueva@ihps.nnov.ru

Использование метода минимизации энергии Гиббса для предсказания условий получения сложных по составу стекол по данным о более простых составляющих требует знания стандартных термодинамических функций, сведения о которых либо ограничены, либо вовсе отсутствуют. При этом люминесцентные характеристики висмутсодержащих халькогенидных стёкол зависят от степени окисления висмута, которая коррелирует с его зарядовым состоянием, взаимосвязанным с определением энтальпии образования в рамках метода валентно-орбитальной аппроксимации (ВОА).

Целью работы является определение стандартных термодинамических функций высокочистых стёкол GeS_x:Bi ($1 < x < 2$), включая энтальпию образования.

На первом этапе по результатам калориметрического исследования (Netzsch DSC 404 F1 *Pegasus*) стёкол GeS_x:Bi ($1 < x < 2$) и последующей обработки полученных экспериментальных данных в диапазоне $T \rightarrow 0$ до 750 К были рассчитаны следующие термодинамические функции: теплоёмкость $C_p°(T)$, изменение энтальпии $H°(T) - H_l°(0)$, энтропии $S°(T) - S_l°(0)$ и энергии Гиббса $G°(T) - H_l°(0)$. Кроме того, на основе электронных характеристик атомов методом ВОА были предварительно рассчитаны стандартные энтальпии образования изучаемых стёкол в области требуемых соотношений атомов Ge, S и Bi.

На втором этапе термодинамические функции изучаемых стёкол в состоянии расплава, найденные по ассоциативной модели раствора с использованием метода Гиббса, в соответствующем температурном интервале были сопоставлены с термодинамическими данными, полученными для стёкол в результате прямого калориметрического эксперимента. Результат такого сопоставления – определение искомой стандартной энтальпии образования стёкол GeS_x:Bi ($1 < x < 2$), значение которой сравнивалось с рассчитанной методом ВОА энтальпией.

Полученный полный набор стандартных термодинамических функций, включая энтальпию образования, необходим для прогнозирования условий синтеза устойчивых к кристаллизации стёкол с выявлением степени окисления висмута, что может ускорить разработку висмутсодержащих стёкол и получение наиболее перспективных для практического применения составов.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-33-90220.

Структурные особенности и низкотемпературное исследование $Bi_5Ti_3MnO_{15}$

Барыкин А.В., Крашенинникова О.В., Сыров Е.В., Князев А.В.
Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия
E-mail: manton97@gmail.com

В последние несколько лет мультиферроики стали предметом интенсивных исследований, благодаря наличию у них интересных физических свойств и потенциальному применению в оборудовании для преобразования энергии, таком как датчики, преобразователи, устройства памяти. Интерес к мультиферроикам обусловлен совокупностью сегнетоэлектрических и магнитных свойств. Однако, до сих пор механизм сосуществования в магнитного и сегнетоэлектрического упорядочения не изучен, особенно в системах с перовскитоподобной структурой, таких как фазы Ауривиллиуса. Физические свойства железосодержащих фаз Ауривиллиуса уже хорошо известны, однако в литературе практически отсутствуют сведения о структурных особенностях, а также низкотемпературных свойствах марганецсодержащих соединений. В связи с этим, синтез, изучение данных соединений и сравнение их свойств является актуальной задачей.

Соединение $Bi_5Ti_3MnO_{15}$ было получено высокотемпературным твердофазным методом синтеза. Реакционную смесь в необходимом стехиометрическом соотношении помещали в фарфоровый тигель и проводили синтез в интервале при температуре 1223 К в течение 12 часов. Фазовую индивидуальность полученного соединения контролировали методом рентгенофлуоресцентного метода анализа.

С целью изучения структурных изменений в зависимости от температуры нами проведены терморентгенографические исследования в области температур 80-400 К. Принципиальных различий в полученных рентгенограммах не было обнаружено, поэтому можно сделать вывод, что структурные изменения происходят в рамках ромбической сингонии ячейки. Аналитическое индицирование рентгенограмм позволило выявить температурные зависимости параметров элементарной ячейки. Согласно литературным данным указанный переход соответствует переходу металл-изолятор.

Для фазы $Bi_5Ti_3MnO_{15}$ было проведено уточнение структуры методом Ритвельда по данным порошковой рентгенографии. В качестве исходной модели использовали координаты атомов структуры $Bi_5Ti_3FeO_{15}$. Рассчитанные кристаллографические характеристики $Bi_5Ti_3MnO_{15}$ a = 5.394 (1)Å,b = 5.424 (3) Å, c = 42.12 (1) Å, V = 1226.5(2) Å^3 (пр. гр. *Fmm2*, Z = 4). Перовскитоподобный пакет структуры $Bi_5Ti_3MnO_{15}$ состоит из четырёх слоев октаэдров, образованных атомами Ti и Mn, в пустотах между которыми находятся ионы Bi^{3+}. Блоки $[Bi_2O_2]^{2+}$ представляют собой квадратные пирамиды, в вершинах которых расположены атомы Bi.

Область существования и структура твердого раствора Co-замещенного феррита иттрия$YFe_{1-x}Co_xO_{3\pm\delta}$

Брюзгина А.В., Коломиец Е.С., Кузнецова Е.В., Урусова А.С., Черепанов В.А.
Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия
E-mail: anna.brjuzgina@urfu.ru

На сегодняшний день использование соединений с перовскитоподобной структурой в качестве материалов электродов высокотемпературных топливных элементов и катализаторов дожига выхлопных газов является перспективным [1]. Феррит иттрия $YFeO_{3-\delta}$ и твердые растворы на его основе обладают каталитической активностью для комплексного окисления углеводородов и могут использоваться в качестве катализаторов горения, датчиков, а также в качестве твердых электролитов [2].

Область существования и структура твердого раствора Co-замещенного феррита иттрия$YFe_{1-x}Co_xO_{3\pm\delta}$ была исследована на воздухе при 1100˚С.

Образцы для исследования были получены по стандартной керамической и глицерин-нитратной технологиям. Отжиг образцов проводили при температуре 900-1100˚С на воздухе.

По результатам рентгенофазового анализа установлено, что в изучаемых условиях в системе Y-Fe-Co-O образуется четыре ряда твёрдых растворов: твёрдые растворы на основе CoO, на основе Fe_2O_3, на основе $CoFe_2O_4$ и на основе феррита иттрия ($YFeO_{3\pm\delta}$).

В данной работе подробно был изучен ряд на основе феррита иттрия состава $YFe_{1-x}Co_xO_{3\pm\delta}$.Дифрактограмма сложного оксида $YFeO_{3\pm\delta}$ была проиндексирована в рамках орторомбической ячейки (пр. гр. *Pnma*). По результатам РФА установлено, что замещение железа на кобальт привело к образованию твёрдых растворов состава $YFe_{1-x}Co_xO_{3-\delta}$ с $0\leq x\leq 0.45$. Подобно незамещенному ферриту иттрия данные сложные оксиды так же были описаны в рамках орторомбической ячейки (пр. гр. *Pnma*).

Показано, что увеличение содержания кобальта в $YFe_{1-x}Co_xO_{3-\delta}$ приводит к монотонному уменьшению параметров и объёма ячеек, что можно объяснить размерным эффектом.

Работа выполнена при поддержке совета по грантам Президента Российской Федерации стипендии Президента Российской Федерации молодым ученым и аспирантам (Конкурс СП-2019) No СП-3689.2019.1«Получение новых перспективных материалов для электрохимических устройств на основе феррита иттрия-бария».

Список литературы

[1] Bouwmeester H. J.M. // Catal. Today. 2003. V. 82. P.141-150.
[2] Aono H., Moritani K., Naohara T., et al. // Mater. Letters. 2011. V 65. P. 1454 – 1465.

Поиск новых химических составов апатитов для создания функциональных материалов различного назначения

Буланов Е.Н., Сюй Ц., Вайс Д.Д.
Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия
E-mail: bulanoven@yandex.ru

Соединения со структурой минерала апатита благодаря высокой изоморфной емкости структурного типа могут быть представлены веществами, химический состав которых охватывает более половины элементов Периодической системы Д.И. Менделеева. Исключительное разнообразие химического состава приводит к возможности получения материалов различного назначения: от удобрений до биокерамик. В рамках проводимых исследований используются подходы, основанные на кристаллохимических особенностях структурного типа, позволяющих спрогнозировать ранее неизвестные составы апатитов для создания функциональных материалов.

Апатиты как матрицы для связывания радионуклидов интересны благодаря возможности включения в структуру йода. Разработанные подходы позволили синтезировать апатиты, содержащие йод в сочетании с крупными катионами: $Pb_5(PO_4)_3I$ и $Ba_5(PO_4)_3I$.

Данные о возможном координационном окружении d-переходных элементов позволили предсказать и синтезировать ряд апатитов, перспективных с точки зрения их использования в качестве неорганических пигментов. Впервые были получены, идентифицированы и охарактеризованы соединения состава $Ba_5(MnO_4)_3Br$, $Na_3Ca_2(MoO_4)_3F$, $Sr_5(CO_4)_3Br$ и многие другие.

Новые матрицы для лантаноидов для создания новых люминесцентных материалов можно изготавливать на основе борсодержащих апатитов состава $M^{II}_5(BO_3)_3L$. В настоящее время кристаллохимия таких соединений, а также границы возможного количества внедренных лантаноидов мало изучены. В настоящее время проводится получение соединений указанного состава на основе стронция и галогенов F, Cl, Br.

Отдельного внимания заслуживают работы по химической модификации составов биокерамик на основе гидроксиапатита. С целью получения антибактериальной активности материала в матрицу апатита изоморфно внедряются катионы Bi^{3+} и Sb^{3+}. Исследование ряда бинарных систем методами порошковой рентгенографии позволило не только выяснить особенности распределения внедряемых катионов по кристаллографическим позициям структуры апатита, но и найти границы существования данной структурного типа, обнаружив ряд морфотропных превращений.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Совета по грантам при Президенте РФ.

Получение и оптические свойства празеодимсодержащих теллуритно-молибдатных стекол

Булдакова Л.В., Горяев В.М., Иванова А.Э., Сибиркин А.А.
Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия
E-mail: wwwxumuk@mail.ru

Интерес к празеодимсодержащим оксидным стеклам в настоящее время связан с возможностью их использования для создания компактных магнитооптических устройств. Перспективной стеклообразующей системой, способной растворять значительные количества оксидов редкоземельных элементов, является система $TeO_2 - MoO_3$.

Целью работы является получение празеодимсодержащих теллуритно-молибдатных стекол из шихты, составленной из веществ разной химической природы, и исследование их оптической прозрачности.

Получены стекла системы $TeO_2 - MoO_3 - Pr_2O_3$ из шихты, составленной из неорганических кислот и солей, способных в индивидуальном состоянии образовывать смесь бинарных оксидов – макрокомпонентов стекла, и из шихты, содержащей сложные оксиды теллура, молибдена и празеодима. Зарегистрированы спектры пропускания этих стекол.

Отмечается снижение оптической прозрачности стекол с повышением температуры и продолжительности гомогенизирующей плавки шихты и с ростом содержания триоксида молибдена в системе. Найдены подходящие температурно-временные условия гомогенизирующего плавления шихты, обеспечивающие получение стекол с улучшенной прозрачностью в коротковолновой части области пропускания.

Свойства сложных оксидов, образующихся на основе кобальтита иттрия $Y_{1-x}Ca_xCoO_{3-\delta}$

Визнер А.С., Брюзгина А.В., Урусова А.С., Аксёнова Т.В.
Уральский Федеральный Университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия
E-mail: nastyavizner1998@gmail.com

В настоящем исследовании изучалась кислородная нестехиометрия и относительное линейное расширение, допированных по А-подрешетке кобальтитов иттрия $Y_{1-x}Ca_xCoO_{3-\delta}$. Образцы состава$Y_{1-x}Ca_xCoO_{3-\delta}$, используемые для изучения свойств, были приготовлены по глицерин-нитратной технологии в интервале составов $0.0 \leq x \leq 0.1$ с шагом 0.05 в интервале температур 400–900°С на воздухе. Кислородная нестехиометрия была определена методом йодометрического титрования, с использованием устройства автоматического титрования, также была определена степень окисления кобальта. Растворение образцов проводили в разбавленной соляной кислоте HCl (квалификация ч.д.а.) (3:1), содержащей избыток йодида калия, с протеканием следующей реакции:

$$2Co^{z+}+(z-2)\,I^- \rightarrow 2Co^{2+}+(z-2)I^- \quad (1)$$

Поскольку содержание кислорода в кобальтите иттрия связано со средней степенью окисления ионов кобальта $Y^{3+}_{0.9}Ca^{2+}_{0.1}Co^{z+}O_{3+\delta}$, его можно рассчитать по определенному количеству йода, выделившегося в реакции 1. Количество выделяющегося йода определяли титрованием тиосульфатом натрия:

$$I^-+2S_2O_3^{2-} \rightarrow I^-+S_4O_6^{2-} \quad (2)$$

Установлено, что при введении кальция, содержание кислорода уменьшается. Коэффициенты термического расширения (КТР) измерены на дилатометре Netzsch DIL 402C в интервале температур 25–900ºС на воздухе. Для расчета коэффициента образцы брикетировались под давлением с дальнейшим отжигом при температуре 900ºС в течении 20 ч., с медленным нагревом и охлаждением (≈45°/1ч). После чего определялась относительная плотность образцов, которая составила не менее 50%. Зависимости термического расширения от температуры не имеет линейный характер, поэтому были описаны полиномом 5-ой степени:

$$\frac{\Delta L}{L_0} = a + b_1 * T + b_2 * T^2 + b_3 * T^3 + b_4 * T^4 + b_5 * T^5$$

Изобарические коэффициенты термического расширения (α_p) определяли в соответствии с уравнением:

$$\alpha_P = \frac{1}{L_0}\left(\frac{d\Delta L}{dT}\right) = b_1 + b_2 * T + b_3 * T^2 + b_4 * T^3 + b_5 * T^4,$$

где T – абсолютная температура, ºС; a, b_1, b_2, b_3, b_4, b_5– некоторые постоянные.
Установлено, что при увеличении содержания кальция в образцах значения коэффициентов термического расширения уменьшаются с 2.44 10^{-5} ºС$^{-1}$ до 1.97 10^{-5} ºС$^{-1}$.

Оценка содержания атомов Mo^{+5} в празеодимсодержащих теллуритно-молибдатных стеклах

Горяев В.М., Булдакова Л.В., Иванова А.Э., Сибиркин А.А.
Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия
E-mail: wwwxumuk@mail.ru

Интерес к празеодимсодержащим теллуритно-молибдатным стеклам связан с возможностью их применения в магнитооптике. Высокие значения постоянной Верде достигаются введением в стекло значительных количеств оксида празеодима. Материалы с высоким удельным вращением плоскости поляризации электромагнитного излучения в магнитном поле востребованы при изготовлении компактных магнитооптических устройств [1].

Введение в шихту значительных количеств тугоплавкого оксида празеодима повышает ее температуру ее гомогенизирующей плавки. Это является причиной восстановления части атомов Mo^{+6} до Mo^{+5}. Атомы Mo^{+5} действуют как примесь, вызывая поглощение изучения в видимой и ближней инфракрасной области спектра [2]. Целью работы являлось оценка содержания примеси Mo^{+5} в празеодимсодержащих теллуритно-молибдатных стеклах. Стекла получены плавкой шихты при температурах 750 - 950 °C в течение 5 – 30 минут с последующим охлаждением расплава в разогретой металлической форме. Содержание атомов Mo^{+5} в полученных стеклах найдено из спектров поглощения образцов с использованием коэффициентов экстинкции.

Сопоставлено содержание атомов Mo^{+5} в празеодимсодержащих теллуритно-молибдатных стеклах и в двойных теллуритно-молибдатных стеклах, полученных в одинаковых условиях.

Список литературы

[1] Borelli N.F. // The Journal of Chemical Physics. 1964. V. 41. № 11. P. 3289 –3293.
[2] Jose R., Arai Y., Ohishi Y. // Applied Physics Letters. 2008. V. 93. P. 161901.

Фазообразование в системах $Na_{3-x}Cs_xFe(PO_4)_2$ и $Na_{3-x}Cs_xFe_2(PO_4)_3$

Григорьева О.П.
Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия
E-mail: oksankagrigorevaa@mail.ru

Семейство сложных безводных ортофосфатов каркасного и слоистого строения, включающих элементы в степенях окисления от +1 до +5, характеризуется труднорастворимой устойчивой структурой, способной выдерживать высокие температуры и тепловые удары. Эти свойства в сочетании с химической и радиационной устойчивостью таких веществ позволяют рассматривать их в качестве перспективных конструкционных и функциональных керамик, в том числе керамических матриц для утилизации радиоактивных отходов. Важным достоинством каркасных и слоистых фосфатов является возможность включения в структуру щелочных металлов. Введение в их состав железа вместо часто используемых металлов IVB группы позволяет разрабатывать недорогие по стоимости монофазные матрицы и материалы с требуемыми свойствами.

Целью настоящей работы является изучение фазообразования, кристаллической структуры, термической и гидролитической устойчивости сложных фосфатов вида $Na_{3-x}Cs_xFe_2(PO_4)_3$ и $Na_{3-x}Cs_xFe(PO_4)_2$.

Синтез новых фосфатов выполнен методом совместного осаждения солей из водных растворов. Финальные температуры отжига составили 400-750°C. Образцы изучены с помощью методов рентгенографии, электронной микроскопии и микрозондового анализа, ИК-спектроскопии и дифференциально-термического анализа.

По результатам исследования выявлены концентрационные и температурные границы существования твердых растворов, а также закономерности фазо- и структурообразования в изученных рядах сложных фосфатов. Результаты исследования показали, что в ряду $Na_{3-x}Cs_xFe(PO_4)_2$ синтезированные образцы кристаллизуются в структуре глазерита ($2.5 \le x \le 3$) и глазеритоподобной структуре с моноклинным искажением ячейки ($0 \le x \le 0.2$). В ряду $Na_{3-x}Cs_xFe_2(PO_4)_3$ твердые растворы структурного типа коснарита образуются в области составов при $0 \le x \le 0.3$.

Проведено структурное исследование фосфата $Cs_3Fe(PO_4)_2$ методом Ритвельда (FullProf). По данным порошковой рентгенографии, определено его тепловое расширение. В качестве исходной модели для структурного исследования использовали координаты атомов в структуре сульфата калия-натрия. Рассчитанные кристаллографические характеристики $Cs_3Fe(PO_4)_2$: a = 5.832(1) Å, c = 7.136(1) Å, V = 210.2(1) Å^3 (пр. гр. $P\bar{3}m$, Z = 1, χ^2 = 1.21).

В кристаллической решетке изученного соединения (рис. 1) можно выделить два типа колонок: колонки из чередующихся фосфатных тетраэдров и цезиевых десятивершинников и колонки из октаэдров FeO_6 и

двенадцативершинников, построенных вокруг атома цезия. Вследствие искажения полиэдров наблюдается некоторый разброс длин связей, однако в целом их значения типичны для данных координационных многогранников.

Рис. 1. Фрагмент кристаллической структуры $Cs_3Fe(PO_4)_2$.

Гидролитическая устойчивость образца $Cs_3Fe(PO_4)_2$ изучена методом длительного выщелачивания согласно ГОСТу Р 52126-2003. Установившаяся скорость выщелачивания составила величину 10^{-4} г/(см^2·сут). По уровню гидролитической устойчивости изученное соединение не уступает используемым в настоящее время матричным материалам.

Полученные данные представляют интерес при разработке устойчивых керамических матриц для иммобилизации в кристаллической структуре цезия, часто присутствующего в ядерных отходах.

Сорбционное извлечение платины из солянокислых растворов

Дыба А.Р.[1,2], Калинин Р.Г.[1], Перфильева Н.С.[2]
[1]*ОАО «Красцветмет», Красноярск, Россия*
[2]*Сибирский Федеральный Университет, Красноярск, Россия*
E-mail: a.dyba@krastsvetmet.ru

Для аффинажных предприятий остается актуальной задача, связанная с обеспечением глубоко извлечения металлов платиновой группы из растворов с содержанием целевого компонента до 500 мг/л. Выделение металлов из данных растворов, реализуемое через осаждение их малорастворимых соединений, характеризуется остаточными концентрациями на уровне 50 мг/л и выше. Сорбционные методы позволяют извлекать целевые компоненты до остаточных концентраций 0,1 мг/л и менее. Целью настоящей работы является изучение сорбционного извлечения Pt из солянокислых растворов ОАО «Красцветмет».

Мельниковым А.М. ранее было установлено, что наиболее подходящими сорбентами для сорбции Pt являются аниониты различной основности. Так же было показано, что значимой разницы в сорбционной активности между Pt (II) и Pt (IV) нет, а селективность сорбентов по отношению к Pt более 95%. Для исследования был выбран солянокислый раствор с содержанием Pt от 50 до 500 мг/л, ОВП раствора составил 775±10 мВ и дополнительной коррекции не подвергался. Проведенные исследования подтвердили, что наибольшую селективность к Pt проявляют сорбенты анионообменного типа.

Для выбранного сорбента осуществили серию динамических экспериментов по подбору скорости и способа подачи исходного раствора. Оптимальная скорость подачи раствора составила 1 КО/ч (КО – объем сорбента). Наилучший способ подачи заключается в пропускании раствора снизу-вверх, что позволяет избежать пристеночных эффектов. Нарушение режима подачи раствора приводит к ранним проскокам и возникновению избыточного давления в теле колонны.

Известно, что наиболее эффективным десорбентом является кислый раствор тиомочевины, т.к. тиомочевина образует устойчивые комплексы с Pt. Так при использовании в качестве десорбента 5% раствора тиомочевины удалось получить десорбат со средней концентрацией 20 г/л и достичь степени десорбции не менее 95%. В качестве способа подачи выбрано пропускание десорбирующего агента сверху-вниз. Оптимальная скорость пропускания раствора при десорбции составила 5 КО/ч.

Остаточная концентрация Pt в рафинате не превышает 0,1 мг/л, что в свою очередь обуславливает степень извлечения выше 99%. Представленные показатели говорят об эффективности предложенного сорбционного метода извлечения Pt в сравнении с осадительными технологиями.

Получение тонкопленочного покрытия SnO_2 золь-гель методом

Зиновьева С.С., Фадейкина И.Н., Широкова А.Д.
Государственный университет «Дубна», Дубна, Россия
E-mail: sofya.zinowiewa@yandex.ru

Тонкопленочные материалы на основе соединений олова представляют наибольший научный и практический интерес в области фотовольтаики и солнечной энергетики. Диоксид олова находит широкое применение в качестве электродного материала в солнечных батареях, светодиодах, в транзисторах и так называемых «умных окнах», а также является активным материалом в газовых сенсорах. В ходе работы были модифицированы методики золь-гель синтеза пленок SnO_2 на проводящем стекле (ITO) в качестве подложки, рассмотрен вариант допирования фторид-ионами. Описано влияние растворителя (для приготовления золей использовались изобутиловый, пропиловый, изопропиловый, изобутиловый спирты), подготовки подложек, температуры сушки и отжига пленки на качество образующейся пленки. Остаточные органические компоненты после отжига оценивались с помощью метода ИК-Фурье спектроскопии. С помощью УФ-спектроскопии найдена ширина запрещенной зоны некоторых образцов TiO_2 и SnO_2.

Рис.1. Идентификация пленок с помощью ИК-Фурье спектроскопии и определение ширины запрещенной зоны графическим методом на основе анализа УФ-спектра

Список литературы

[1] Ahmed S. F. et al. //Journal of sol-gel science and technology. 2006. Т. 39. №. 3. С. 241-247.

Химическая устойчивость стекол системы TeO_2 – MoO_3

Иванова А.Э., Федотова И.Г.
Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия
E-mail: irina.goreva89@mail.ru

Одним из перспективных материалов для применения в различных областях оптики являются теллуритные стекла. Для оптических материалов одной из важных характеристик является химическая устойчивость, поскольку она определяет эксплуатационные характеристики изделия, изготовленного из такого материала. Низкая химическая устойчивость ограничивает и усложняет процесс изготовления и эксплуатации устройства. Поэтому исследование химической устойчивости, особенно к действию внешней окружающей атмосферы, является важным этапом при получении новых материалов. Для оптических стекол важно состояние поверхности при изготовлении из них оптических элементов. Гладкие поверхности с низкой шероховатостью могут быть получены методом химического травления. При этом качество поверхности определяется выбранным реагентом и pH среды.

Одной из систем, свойства стекол в которой достаточно подробно изучены является система $TeO_2 - MoO_3$. В этой системе возможно получение стекол в широком интервале составов, что позволяет варьировать свойства стекла.

Данная работа посвящена исследованию влияния кислой, нейтральной и щелочной сред на состояние поверхности и пропускание стекол системы $TeO_2 - MoO_3$. Изменение состояния поверхности стекла состава $(TeO_2)_{0.67}(MoO_3)_{0.33}$ под действием дистиллированной воды, соляной кислоты и раствора гидроксида калия исследовали с помощью микроскопа при стократном увеличении. Пропускание теллуритно-молибдатных стекол до и после взаимодействия с реагентами исследовали в интервале длин волн от 450 до 2000 нм на спектрофотометре UV-3600 Shimadzu.

Установлено, что стекла системы $TeO_2 - MoO_3$ являются достаточно стойкими к действию воды, соляной кислоты при комнатной температуре. Стекла исследуемой системы устойчивы к действию атмосферной влаги и не требуют нанесения дополнительного защитного покрытия при эксплуатации при комнатной температуре. При воздействии раствора гидроксида калия на поверхности теллуритно-молибдатного стекла при комнатной температуре образуется налет белого цвета, что заметно снижает качество поверхности.

Продолжительный контакт теллуритно-молибдатного стекла с дистиллированной водой, соляной кислотой и раствором гидроксида калия и повышение температуры раствора реагента приводят к снижению уровня пропускания стекла. К наиболее значительному снижению пропускания теллуритно-молибдатного стекла приводит действие раствора гидроксида калия.

Получение ориентированных пленок диоксида титана на подложках R-Al_2O_3 одностадийным гидротермальным методом

Иванов А.В., Макаревич О.Н., Макаревич А.М., Бойцова О.В.
Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия
E-mail: ivanov_alexey13@mail.ru

Диоксид титана (TiO_2) получил известность благодаря широкому кругу потенциальных применений в фотокатализаторах, пигментах, оптических покрытиях, ультрафиолетовых детекторах, солнечных батареях и др [1]. Тем не менее, для создания крупномасштабных высокопроизводительных устройств на его основе, необходимо использовать покрытия с высоким кристаллическим совершенством, что требует дополнительных исследований в области получения эпитаксиальных пленок диоксида титана. Данная работа демонстрирует химический подход к синтезу материалов подобного рода с использованием простого одностадийного гидротермального метода.

В качестве прекурсора для гидротермального синтеза использовался водный раствор оксалата титанила-аммония $(NH_4)_2TiO(C_2O_4)_2$ (полученный по авторской методике) в смеси с соляной кислотой. Гидротермальный синтез проводили в автоклавах с тефлоновыми вкладышами объемом до 60 мл. Полученных пленки характеризовали методами РФА (2θ- и φ-сканирование), РЭМ, АСМ и КР-спектроскопии.

В результате работы показано, что pH раствора прекурсора оказывает решающее влияние на кинетику образования пленок, позволяя при правильном выборе условий синтеза получать пленки TiO_2(R) с преимущественной ориентацией (101) (Рис. 1), что соответствует эпитаксиальному росту на подложке R-Al_2O_3. Универсальность этого метода может быть распространена на получение ориентированных пленок других оксидов переходных металлов и композитов на их основе.

Рис. 1. РФА (а) и РЭМ (б) пленки TiO_2(R)/R-Al_2O_3.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (грант №18-73-10212).

Список литературы

[1] Shen S. et al. // Prog. Mater. Sci. Elsevier, 2018. Vol. 98. P. 299–385.

Получение высокочистого стеклообразного $^{28}SiO_2$ золь-гель методом

Игнатова К.Ф.[1], Кужелев И.А.[1], Комшина М.Е.[2]
[1]*Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия*
[2]*Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Девятых РАН, Нижний Новгород, Россия*
E-mail: ignatova00@bk.ru

Материалы на основе кварцевого стекла с модифицированным изотопным составом кремния и кислорода представляют фундаментальный и практический интерес [1,2]. В [2] указывается на возможность изготовления кварцевых световодов с сердцевиной из $^{30}Si^{18}O_2$ и оболочкой из $^{28}Si^{16}O_2$. Однако в литературе нет данных о получении и характеристиках изотопно обогащенных кварцевых стекол.

Целью работы является получение и изучение свойств высокочистого стеклообразного $^{28}SiO_2$ золь-гель методом.

Для получения $^{28}SiO_2$ проводили реакцию $^{28}SiCl_4$ (степень обогащения 99.9954±0.0015 ат. % по ^{28}Si) с осушенным этиловым спиртом и гидролиз образованного $^{28}Si(OC_2H_5)_4$ водно-спиртовым раствором в мольном соотношении $^{28}Si(OC_2H_5)_4$:C_2H_5OH:H_2O=1:4:4. Далее раствор помещали в фторопластовые формы и выдерживали до образования ксерогеля, который затем прокаливали. Для ускорения процесса гелеобразования и формирования монолитных образцов было проведено исследование по подбору катализатора и температурного режима осушки. В качестве катализаторов использовали водные растворы HF, HCl, HNO_3 в количестве 0.01, 0.05, 0.1 (в долях относительно $^{28}Si(OC_2H_5)_4$). Полученные образцы представляли собой прозрачные стекла.

Согласно данным рентгенофазового анализа, образцы являются аморфными и не содержат кристаллические включения. Светопропускание стеклообразного диоксида кремния–28 и кварцевого стекла природного изотопного состава, снимали на спектрофотометре Shimadzu UV–3600 в диапазоне 190 – 3200 нм.

Определение примесного и изотопного состава $^{28}SiCl_4$ и полученного $^{28}SiO_2$ проводили методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой. Содержание примесей химических элементов находится в пределах $n\cdot10^{-4} – n\cdot10^{-6}$ масс.%. Содержание основного изотопа кремния-28 составляет 99.9955±0.0003 ат. %.

Список литературы

[1] Плеханов В.Г. // Изотопическая инженерия. Успех физических наук. 2000. т. 170. №11. с. 1245-1252.
[2] Allan D.C., Brown J.T. // Isotopically altered optical fiber. Patent USA № 0022562. 03.02.2005.

Исследование элементов огранения и стабильной секущей трёхкомпонентной взаимной системы Na,Ba||I,SO_4

Керимова К.И., Зубкова А.В., Сухаренко М.А.
Самарский государственный технический университет, Самара, Россия
E-mail:sukharenko_maria@mail.ru

Расплавляемые композиции на основе солей щелочных и щелочноземельных металлов широко применяются в промышленности. Поэтому их исследование является перспективным и актуальным. Методом ДТА проведено экспериментальное исследование трёхкомпонентной взаимной системы на основе бромидов и сульфатов натрия и бария [1].

Проведенный литературный обзор по двойным системам, ограняюим исследуемую тройную [2-3], показал, что в исследуемой трехкомпонентной взаимной системе неизученными являются три двухкомпонентные системы ограниния: NaI-Na_2SO_4, NaI-BaI_2 и BaI_2-$BaSO_4$. Поскольку расплав йодида бария в условиях эксперимента получить невозможно, в работе исследовано только одна двухкомпонентная система - NaI-Na_2SO_4. Выявлены характеристики двойной эвтектики - температура плавления – 639°C, состав эвтектического сплава – 50 экв.% NaI + 50 экв.% Na_2SO_4.

В результате экспериментального исследования квазибинарной системы NaI-$BaSO_4$ было установлено, что данная система является эвтектической. Выявлены характеристики двойной эвтектики: температура плавления 652°C, состав 5%$BaSO_4$ и 95% NaI. Из этого можно сделать вывод, что квазидвойная система является стабильной диагональю трёхкомпонентной взаимной системы Na,Ba||I,SO_4. Стабильная диагональ NaI-$BaSO_4$ разбивает квадрат составов на два стабильных треугольника NaI-Na_2SO_4-$BaSO_4$, NaI-BaI_2-$BaSO_4$.

Список литературы

[1] Аносов В.Я., Озерева М.И., Фиалков К.Я. Основы физико-химического анализа. М.: Наука, 1984. 215 с.
[2] Посыпайко В.И., Алексеева Е.А. Диаграммы плавкости солевых систем. Ч.III. Двойные системы с общим катионом. М.: «Металлургия», 1979. 204 с.
[3] Посыпайко В.И., Алексеева Е.А. Диаграммы плавкости солевых систем. Ч.II. Двойные системы с общим анионом. М.: «Металлургия», 1977. 304 с.

Синтез и изучение фазообразования арсенат-фосфатов $Na_3R_2(AsO_4)_x(PO_4)_{3-x}$ (R = Fe, Cr)

Ключенков И.А.
Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия

Гранаты − обширная группа близких по строению и свойствам минералов из класса силикатов, имеющая общую формулу $R^{2+}{}_3R^{3+}{}_2(SiO_4)_3$, где R^{2+} = Ca, Fe, Mg, Mn, а R^{3+} = Al, Fe, Cr, Mn. Для гранатов характерна легкость замещения элементами друг друга без нарушений кристаллической структуры. Структурные фазовые переходы, иногда наблюдаемые в таких соединениях при повышенных температурах, могут привести к значительным изменениям объема кристаллов и даже к их разрушению. С этой точки зрения информация об их параметрах очень важна для понимания рабочего диапазона материалов. Кроме того, знание о фазовых переходах при быстром нагреве/охлаждении требуется, если материалы используются вдали от термодинамического равновесия.

Данная работа посвящена синтезу кристаллических твердых растворов $Na_3R_2As_xP_{3-x}O_{12}$ (R = Fe, Cr) и экспериментальному исследованию их фазообразования.

Образцы $Na_3R_2As_xP_{3-x}O_{12}$ (R = Fe, Cr) получены методом совместного осаждения солей из водных растворов с последующей термообработкой при 90, 400–900°C. ТГ/ДТА-исследование (DTG-60H, Shimadzu) термического поведения кристаллических образцов $Na_3R_2As_xP_{3-x}O_{12}$ в сочетании с рентгенографическими экспериментами (дифрактометр XRD-6000, Shimadzu), сканирующей электронной микроскопией и микрозондовым анализом (JEOL JSM-7600F), инфракрасной спектроскопией (FTIR 8400S спектрометр, Shimadzu) использовали для идентификации и характеристики полученных продуктов.

Фазовый переход из одной кристаллической структуры в следующую в изученных образцах твердых растворов легко происходит при относительно небольших изменениях температуры, и свойства фаз существенно различаются. Выявлены зависимости параметров решетки твердых растворов $Na_3M_2As_xP_{3-x}O_{12}$ от химического состава. Представлены диапазоны термодинамической стабильности низкотемпературной (кубическая) и высокотемпературной (ромбоэдрическая) модификаций.

Получение ик-прозрачной композиционной керамики Y_2O_3-MgO с субмикронным размером зёрен

Пермин Д.А.[1], Беляев А.В.[1], Балабанов С.С.[1], Кошкин В.А.[1], Болдин М.С.[2], Попов А.А.[2], Мурашов А.А.[1,2]

[1]*Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Девятых РАН, Нижний Новгород, Россия*

[2]*Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия*

E-mail: dustchem@bk.ru

Оптическая керамика по сравнению с монокристаллами и стеклами, обладает лучшими механическими, термомеханическими и сравнимыми оптическими свойствами. Композиционный керамический материал оксид магния/оксид иттрия (MgO-Y_2O_3) с субмикронным размером зёрен является перспективным для создания защитных окон инфракрасных систем аэрокосмической техники. Основной стадией получения оптической керамики является синтез наноразмерных слабоагломерированных порошков высокой чистоты. Одним из методов синтеза ультрадисперсных порошков MgO-Y_2O_3 является самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС).

Целью данной работы являлась разработка методики синтеза порошков оксидов иттрия-магния сжиганием растворов нитратов иттрия-магния и аминоуксусной кислоты, а также установление условий спекания на их основе ИК-прозрачной керамики.

Были получены растворы прекурсоров состава $Y_2Mg(NO_3)_8$:4Gly , нагрев которых до температур ~ 250°C приводил к получению пористого порошкообразного продукта.

Свойства порошков были охарактеризованы рядом инструментальных методов. По данным рентгенофазового анализа продукт СВС представляет собой смесь кубических фаз оксида иттрия и магния с характерным размером области когерентного рассеяния 20-30 нм. Морфология синтезированных порошков характеризуется наличием рыхлых пористых агломератов состоящих из первичных частиц со средним размером 50-100 нм.

Консолидацию порошков проводили методом электроимпульсного плазменного спекания (ЭИПС) в вакууме в интервале температур 1050-1250°C. В результате были получены керамические образцы композитного материала MgO-Y_2O_3 с характерным размером зёрен 150-250 нм. Измерены спектры пропускания полученных керамик методом ИК-Фурье спектроскопии. Наибольшее линейное пропускание 82% на длине волны 5 мкм (толщина образца 1 мм) достигнуто на образцах, полученных спеканием при температуре 1150°C и давлении 50МПа.

Исследование выполнено при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда (проект № 19-73-10127)

Моделирование структуры фосфата кальция-германия

Кузнецова П.Д., Муханова Е.А.
Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону, Россия
E-mail: kuzn26@list.ru

Компьютерное моделирование в химии позволяет моделировать и рассчитывать свойства материалов, которые трудно не только синтезировать в лаборатории, но и исследовать в дальнейшем. Основные группы методов, используемые исследователями, – квантовохимические расчеты и методы молекулярной динамики [1]. Для предсказания структур используются такие программы, как USPEX [2], GULP [3], CALYPSO [4]. Целью нашей работы был расчет оптимальной структуры фосфата кальция-германия известного состава и параметров в программе GULP. Актуальность работы связана с тем, что последние исследования фазовых равновесий в системе $CaGe_2O_4$-$Ca_3(PO_4)_2$ дают расхождения в равновесных структурах с информацией 1970-х годов.

В программе GULP используется генетический алгоритм [5] - это метод, с помощью которого можно искать глобальные минимумы, а не локальные. Концепция метода, как следует из названия, заключается в процедуре «естественного отбора» в рамках программы, который аналогичен такому же отбору в природе. Для моделирования было выбрано соединение $Ca_5(PO_4)_2GeO_4$, которое по литературным и экспериментальным данным может иметь структуры типа гидроксиапатита, силикокарнотита и витлокита.

По результатам расчета наиболее устойчивой оказалась структура типа витлокита (рис. 1).

Рис. 1. Распределение атомов в $Ca_5(PO_4)_2GeO_4$ по результатам оптимизации

Список литературы

[1] Sayle D.C. Atomistic Models and Molecular Dynamics Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2006. p. 247–286.
[2] Glass C. W., Oganov A. R., Hansen N. //Computer physics communications. 2006. V. 175. №. 11-12. P. 713-720.
[3] Gale J. D., Rohl A. L. //Molecular Simulation. 2003. V. 29. №. 5. P. 291-341.
[4] Wang Y. et al. // Computer Physics Communications. 2012. V. 183. №. 10. P. 2063-2070.
[5] Woodley S. M. et al // Physical Chemistry Chemical Physics. 1999. V. 1. №. 10. – P. 2535-2542.

Сложнооксидные кобальтосодержащие термоэлектрики

Лавренова Ж.А., Князев А.В.
Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия
E-mail: LavrenovaZhA@yandex.ru

Обратимое и прямое преобразование между электрической энергией и тепловой энергией осуществляется термоэлектрическим эффектом, который обеспечивает жизнеспособный способ выработки энергии из отработанного тепла. Эффективность преобразования материалов термоэлектрической технологии обычно определяется безразмерным показателем добротности ZT, который определяется:

$$ZT = \frac{S^2\sigma}{\kappa}T, \quad (1)$$

где:

T – абсолютная температура [K],

C – коэффициент Термоэдс [μVK^{-1}],

σ - электропроводность [$\Omega^{-1}cm^{-1}$],

κ - теплопроводность [$Wm^{-1}\ K^{-1}$].

В соответствии с уравнением (1), термоэлектрический материал должен обладать большим коэффициентом Зеебека, высокой электропроводностью и низкой теплопроводностью. Взаимозависимость этих величин усложняет улучшение показателя Z*T*.

Термоэлектрическая технология производства электроэнергии – это один из наиболее перспективных методов получения энергии из отработанных и/или природных источников тепла. Преобразование тепловой энергии в электрическую может помочь решить некоторые глобальные проблемы (например, проблему глобального потепления путем сокращения выбросов CO_2).

С момента открытия термоэлектрической мощности в слоистом соединении -Na_xCoO_2, кобальтосодержащие оксиды привлекли большое внимание в качестве перспективных кандидатов для термоэлектрических материалов. Оксиды кобальта кальция, близкие по составу к $Ca_3Co_4O_9$, представляют большой интерес с физической точки зрения, о чем свидетельствуют их термоэлектрические и магнитосопротивляющие свойства

Низкое значение *ZT* поликристаллического $Ca_3Co_4O_9$ в основном обусловлено относительно низким коэффициентом электрической мощности из-за довольно низкого *S* и высокого *ρ*. Катионное легирование является одним из перспективных подходов для улучшения электрических характеристик поликристаллического $Ca_3Co_4O_9$.

Золь-гель синтез и фазообразование двойных и тройных фосфатов титана (циркония) и элементов в степени окисления +2 состава $M^{II}_{0.5+2x}E^{IV}_{2-x}(PO_4)_3$

Лавренов Д.А., Петьков В.И.
Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия
E-mail: Lavrenov_D.A@mail.ru

Фосфаты каркасного строения, включающие в состав титан (цирконий) и катионы металлов в степени окисления +2, изучаются как основа минералоподобных керамик, обладающих высокой термической, химической, радиационной устойчивостью и регулируемым тепловым расширением. Цель работы – синтез и определение концентрационно-температурных полей существования представителей структурных типов природного минерала коснарита $KZr_2(PO_4)_3$ (часто называют по синтетическому аналогу NaZr$_2$(PO$_4$)$_3$, NZP) и $Sc_2(WO_4)_3$ (SW) в системах $M_{0.5+2x}E_{2-x}(PO_4)_3$ (M = Mg+Zn, Mn; E = Ti, Zr). Индивидуальные соединения (x = 0) и твердые растворы синтезированы золь-гель методом. В качестве исходных реагентов использовали соли металлов M^{2+} и E^{4+}, дигидрофосфат аммония. Реакционные смеси подвергали поэтапной изотермической термообработке с диспергированием в интервале 90−1100°C на воздухе. Также для получения фосфатов использовали цитратный метод Печини. К раствору лимонной кислоты добавляли растворы солей металлов, затем добавляли раствор дигидрофосфата аммония и этиленгликоль. Образцы высушивали, диспергировали и подвергали ступенчатому отжигу при температурах 90, 130, 350, 600−800°C. Метод Печини обеспечил мелкодисперсное однородное распределение ионов в составе полимерного геля и позволил понизить температуру получения однофазного продукта синтеза по сравнению с вариантом золь-гель синтеза с использованием неорганических реагентов. Полученные образцы представляли собой поликристаллические порошки. Они охарактеризованы методами рентгенографии (дифрактометр Shimadzu LabX XRD-6000) и ИК-спектроскопии (спектрофотометр Shimadzu FTIR-8400S).

Для изученных систем концентрационные поля кристаллизации на основе соответствующих структур составили: $Mg_{0.5+x}Zn_xTi_{2-x}(PO_4)_3$ – NZP, $0 \le x \le 0.5$; $Mg_{0.5+x}Zn_xZr_{2-x}(PO_4)_3$ – SW, $0 \le x \le 0.5$; $Zn_{0.5+x}Mg_xZr_{2-x}(PO_4)_3$ – SW, $x = 0$; $Mn_{0.5+2x}Zr_{2-x}(PO_4)_3$ – SW, $0 \le x \le 0.35$; $Mn_{0.5+2x}Ti_{2-x}(PO_4)_3$ – NZP, $x = 0$. Показано, что катион Zn^{2+} проявляет тенденцию к тетраэдрической координации и заселяет внекаркасные позиции (КЧ 4). Для систем 1 и 2 формулу, отражающую распределение катионов в каркасе и полостях, следует записать как $Zn_xMg_{0.5}[Mg_xE_{2-x}(PO_4)_3]_{3\infty}$ с КЧ цинка 4, а магния 4 (в полости) и 6 (в каркасе).

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-29-12063.

Исследование переработки отходов ювелирной промышленности

Ломакин М.С., Сыров Е.В., Крашенинникова О.В., Князев А.В.
Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия
E-mail: lomakin-michael@mail.ru

Формомассы (формовочные смеси) используются в промышленности для точного литья по выплавляемым моделям. Наиболее распространенным составом данных материалов является механическая смесь гипса $CaSO_4 \cdot 0.5H_2O$, кварца α-SiO_2 и кристобалита SiO_2 с незначительной примесью функциональных добавок.

Одной из основных проблем применения формомасс является невозможность их повторного использования и необходимость утилизации. При протекании технологического процесса литья изменениям подвергается лишь гипсовая составляющая смеси, претерпевающая реакции $CaSO_4 \cdot 0.5H_2O \rightarrow CaSO_4 \cdot 2H_2O \rightarrow CaSO_4 \rightarrow CaSO_4 \cdot 2H_2O$; кварц и кристобалит при этом не претерпевает никаких изменений, то есть отход содержит до 80% (масс.) наиболее ценного материала, готового к использованию. Таким образом, извлечение гипса из смеси-отхода представляется актуальной задачей.

Для достижения этой цели была предложена гетерогенная реакция гипса с водным раствором сульфата аммония, вероятно протекающая с образованием растворимого соединения типа коктаита (1). Была исследована кинетика этой реакции при температуре 298 К с добавлением избытка $(NH_4)_2SO_4$ (рис.1).

$$CaSO_4 \cdot 2H_2O + (NH_4)_2SO_4 \rightarrow (NH_4)_2Ca(SO_4)_2 + 2H_2O \qquad (1)$$

Рис. 1 Кинетическая кривая и логарифмическая зависимость концентрации для реакции (1)

Изменение массовой доли гипса в смеси отслеживалось методом рентгенофлуоресцентного анализа с помощью калибровочной кривой по линии Ca Kα. По результатам измерений был выявлен порядок реакции n = 1, по прямолинейной логарифмической зависимости концентрации был рассчитан коэффициент скорости реакции $k = 0.030 \pm 0.001$ мин$^{-1}$ при T = 298K.

Исследование примесного поглощения ионов Cu^{2+} в стеклах системы TeO_2 – ZnO – MoO_3

Ломтева О.А., Замятина Е.В., Замятин О.А.
Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия
E-mail: xef7@mail.ru

Особо чистые вещества на основе теллуритных стекол являются привлекательными материала в виду их особых свойств и перспективны для изготовления волоконных световодов, лазеров и устройств хранения информации. Однако, их применение в значительной степени ограничено высокими оптическими потерями, обусловленных в видимой и ближней ИК области спектра ионами 3d-переходных элементов, проявляющихся в виде широких полос поглощения. Целью данной работы было получение трехкомпонентных стекол системы TeO_2 – ZnO – MoO_3, легированных ионами Cu^{2+}, и установление положения полос поглощения во всей области пропускания.

Получение стекол выполнено расплавным методом, а легирование проведено путем введение в шихту заданного объема раствора нитрата меди(II). Образцы стекол представляли собой диски диаметром 9 мм и имели различную толщину для измерения оптических свойств. Спектры пропускания зарегистрированы на спектрометре UV-3600 Shimadzu в диапазоне длин волн 310 – 3200 нм.

На основании спектров было установлено наличие одной интенсивной полосы поглощение положение максимума которой незначительно зависит от концентрации ионов меди(+2) в стекле. На основании энергетической диаграммы были оценены энергии электронных переходов данного иона.

Из серии легированных стекол с различной концентрацией Cu^{2+} был рассчитан удельный коэффициент поглощения и установлена его спектральная зависимость в широком диапазоне длин волн. На основании данной зависимости было оценено минимальное содержание примесных ионов меди в стеклах для достижения заданного уровня оптических потерь и пригодных для вытяжки световодов.

Из спектров электронного парамагнитного резонанса стекол, содержащих парамагнитные центры Cu^{2+}, были рассчитаны значения g-факторов и установлена взаимосвязь важнейших параметров со спектральными характеристиками.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и Правительства Нижегородской области в рамках научного проекта № 18−43−520010.

Кристаллическая структура и физико-химические свойства соединений, образующихся в системах Sr-Pr-Co-O

Маклакова А.В., Власова М.А., Волкова Н.Е., Черепанов В.А.
Уральский Федеральный Университет имени первого президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия
E-mail: anastasia_maklakova@mail.ru

Физико-химические свойства оксидов, образующихся в системах Ln-Me-Me/-O (где Ln – лантанид, -Me – щелочноземельный металл, Me/ - 3-d металл) зависят от их кристаллической структуры, на формирование которой существенное влияние оказывает содержание кислорода. В связи с этим информация о методах получения, физико-химических свойствах и стабильности оксидов при варьировании химического состава на сегодняшний день является актуальной.

Поэтому целью данной работы явились изучение кристаллической структуры сложнооксидных соединений, образующихся в системе Pr-Sr-Co-O.

Синтез образцов проводили по стандартной керамической и глицерин-нитратной технологиям. Заключительный отжиг проводили при 1100 °C на воздухе в течение 240 часов с промежуточными перетираниями и последующим медленным охлаждением на комнатную температуру. Фазовый состав полученных оксидов контролировали рентгенографически. Идентификацию фаз проводили при помощи картотеки JCPDS и программного пакета «fpeak». Определение параметров элементарных ячеек из дифрактограмм осуществляли с использованием программ «CelRef 4.0», уточнение полнопрофильного анализа Ритвелда в программе «FullProf 2008».

По глицерин-нитратной технологии были синтезированы оксиды $Sr_{1-x}Pr_xCoO_{3-\delta}$, где x=0.1-0.6 с шагом 0.1. Согласно результатам РФА установлено, что в системе Pr-Sr-Co-O образуется ряд твёрдых растворов: $Sr_{1-x}Pr_xCoO_{3-\delta}$ при $0.1 \leq x \leq 0.5$. Рентгенограммы всех однофазных оксидов удовлетворительно описываются в рамках орторомбической ячейки пространственной группы *Pbnm*.

Для всех однофазных оксидов были рассчитаны параметры элементарной ячейки и координаты атомов. Показано, что при увеличении концентрации ионов Pr наблюдается уменьшение параметров и объёма элементарной ячейки для сложных оксидов, что связано с размерными эффектами.

Кислородную нестехиометрию образцов при комнатной температуре определяли с помощью дихроматометрического титрования.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-33-90058

Индукционная левитация как метод получения высокочистых монодисперсных наночастиц металлов

Марков А.Н., Воротынцев А.В., Капинос А.А., Мохначев Н.А.
Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева, Нижний Новгород, Россия
E-mail: markov.art.nik@gmail.com

В последнее время все больший интерес уделяется наночастицам, что вызвано как минимум двумя причинами. Во-первых, уменьшение размера частиц – один из основных параметров улучшения каталитической активности. Во-вторых, проявление новых свойств и квантовых эффектов, не характерных для объёмных веществ, такие как магнитные свойства, оптические свойства и др. Поэтому получение наночастиц является важным этапом в создании техники нового поколения. В работе предлагается новый газофазный аэрозольный метод получения наночастиц - индукционная потоковая левитация ИПЛ. ИПЛ позволяет получать высокочистые, монодисперсные наночастицы и нанокластеры с высокой производительностью. Кроме того, метод является экологически безопасным, так как не используются органические растворители и «агрессивные» вещества. Технология метода заключается в удержании расплавленной капли металла в состоянии левитации с помощью высокочастотного электромагнитного поля создаваемой катушкой индуктивности специальной формы. Испарившееся атомы металла уносятся инертным газом хладагентом в зону конденсации, где происходит гомогенный рост наночастиц, где далее улавливаются раствором ионной жидкости для предотвращения агломерации. Применяя реакционные газы (кислород, водород и др.) можно получать оксиды, гидриды, нитриды, сульфиды, а также core-shell структуры и интерметаллические соединения.

В рамках работы спроектирована и построена установка ИПЛ мощность 5 кВт и частотой переменного электромагнитного поля 1 МГц. Получены наночастицы титана, алюминия и никеля с использованием потоковой левитации. Для конденсации частиц и сбора их в диспергаторе использовались инертные газы Ar и He. Размер частиц и морфология частиц были охарактеризованы с использованием DLS и SEM анализа. Чистота синтезированных наночастиц была подтверждена с использованием методов XRD, XRF. Кроме того, было исследовано влияние различных параметров процесса, таких как расход газа-носителя, приложенная мощность, температура образца, на получение наночастиц.

Средний размер полученных наночастиц находился в диапазоне ~ 20-50 нм. Использование гелия в качестве газа-носителя приводит к меньшим размерам частиц и более узкому распределению по размерам по сравнению с аргоном при постоянной температуре и постоянному расходу газа. Увеличение скорости потока газа-носителя и температуры образца приводит к уменьшению размера частиц.

Двойные катионные замещения в структуре слоистого титаната феррита висмута: синтез, фазообразование, свойства

Митрофанова А.В.[1], Фортальнова Е.А.[1,2], Сафроненко М.Г.[1], Политова Е.Д.[2], Мосунов А.В.[2]
[1]*Российский университет дружбы народов, Москва, Россия*
[2] *Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова, Москва, Россия*
E-mail: chemistann@gmail.com

Фазы Ауривиллиуса, к которым относится слоистый титанат феррит висмута $Bi_5FeTi_3O_{15}$, характеризуются общей формулой $A_{m-1}Bi_2B_mO_{3m+3}$. Эти структуры состоят из чередующихся заряженных слоев $(Bi_2O_2)^{2+}$ и перовскитных блоков, включающих m слоев $(A_{m-1}B_mO_{3m+1})^{2-}$ [1]. Введение различных ионов-допантов в структуру титаната феррита $Bi_5FeTi_3O_{15}$ (m=4) оказывает значительное влияние на фазообразование, термическую устойчивость, сегнетоэлектрические и магнитные свойства керамик на его основе. Поэтому такие исследования являются актуальным направлением в области создания функциональных керамических материалов ввиду широких перспектив их применения [2-5].

Синтез объектов исследования $Bi_3Nd_2Fe_{1+y}Ti_{3-2y}Nb_yO_{15}$ *(BNdFTNb)* и $Bi_3Tb_2Fe_{1+y}Ti_{3-2y}Nb_yO_{15}$ *(BTbFTNb)* с y = 0.0 – 0.6 и Δy = 0.2 проводили по керамической технологии из оксидов с использованием муфельного отжига. Фазообразование и физико-химические свойства полученных образцов исследовали методами РФА, ДТА, диэлектрической и ИК-спектроскопии.

В результате проведенного исследования установлено влияние катионов РЗЭ на фазообразование в многокомпонентных сложнооксидных системах *BNdFTNb* и *BTbFTNb*. «Нулевые» образцы обеих систем $Bi_3Nd_2FeTi_3O_{15}$ и $Bi_3Tb_2FeTi_3O_{15}$, соответственно, представляют собой твёрдые растворы со структурой слоистого перовскита, изоструктурные $Bi_5FeTi_3O_{15}$. Дальнейшее изменение содержания катионов в позициях B перовскитных блоков приводит к формированию твёрдых растворов на основе $NdFeO_3$ и $Bi_4Ti_3O_{12}$ в составе образцов *BNdFTNb*, а в ряду *BTbFTNb* аналогичные количественные изменения сопровождаются формированием твёрдых растворов со структурой пирохлора на основе $Bi_2Ti_2O_7$.

Список литературы

[1] Shashkov M. S., Malyshkina O. V., Piir I. V., Koroleva M. S. // Physics of the Solid State. 2015. V. 57. № 3. PP. 518–521.
[2] Bai Y., Chen J., Tian R., Zhao S. // Materials Letters. 2016. V.164. PP. 618–622.
[3] Chen C-X.,·Liu Y-K., Zheng R-K. // Journal of Materials Science: Materials in Electronics. 2017. V. 28. № 11. PP.7562–7567.
[4] Chen X., Lu Z., Huang F., et al. // Journal of Alloys and Compounds. 2017. V. 693. PP. 448–453.
[5] Zuo X., Zhang M., He E., et al. // Journal of Alloys and Compounds. 2017. V. 726. PP. 1040–1046.

Сорбция вольфрама из растворов выщелачивания анионитами промышленных марок

Балдина А.С., Наливайко К.А., Титова С.М., Муравлева А.М., Скрипченко С.Ю.
Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия
E-mail: k.a.nalivaiko@urfu.ru

Данное исследование направлено на выбор марки анионитов для разработки технологии сорбционной переработки первичного вольфрамового концентрата. На сорбцию направляются растворы выщелачивания концентрата гидроксидом натрия.

Сорбцию вольфрама вели анионитами промышленных марок гелевой (Purofine PFA460, AB-17, Purolite A660) и макропористой (Purolite A193, Purolite A830, Purolite A500, АМ-п) структуры. Эксперимент вели в статическом режиме. Навески анионитов массой 100 мг в воздушно-сухом состоянии (в SO_4^{2-} - рабочей форме) приводили в контакт при постоянном перемешивании с 50 см^3 исходного раствора, содержащего 36,31-1977,56 мг/дм^3 вольфрама и 15 г/дм^3 NaOH. Растворы подкисляли серной кислотой до pH 2,8. Время контакта фаз составило 7 суток. Температура процесса 22°С. На рис. 1 приведены изотермы сорбции вольфрама исследуемыми анионитами.

Рис. 1. Изотермы сорбции вольфрама анионитами промышленных марок

Сорбция вольфрама из исследуемых растворов с высокой эффективностью осуществляется анионитами макропористой структуры. Максимальные значения СОЕ по вольфраму получены для анионитов АМ-п (бензилтриметиламмониевые функциональные группы), Purolite A830 (комплексные амины в качестве функциональных групп) и Purolite A500 (с четвертичными аммониевыми основаниями I типа).

Гистидином и орнитином в водном растворе

Никитина М.Г.
Ивановский государственный университет, Иваново, Россия
E-mail: nikmariyaa@gmail.ru

Изучение смешанного комплексообразования 3d-металлов с аминокислотами является актуальным направлением, так как комплексообразование с участием аминокислот и олигопептидов применяется в биологии, нанобиотехнологии, биохимии и фармацевтической химии. И поэтому выявление особенностей связывания катионов металлов с аминокислотами и подбор оптимальных условий для этого процесса может способствовать более эффективному использованию их в различных медико-биологических, нанобиотехнологических и биохимических методиках.

В ходе работы была проведена серия pH-потенциометрических титрования растворов ($Ni(NO_3)_2$ + HOrn·HCl + HHis) раствором NaOH при 25ºC и ионной силе 0,5 (KNO_3) при соотношениях Ni : His : Orn = 1:1:1, 1:2:1 и 1:1:2. ЭДС цепи с переносом, включающей стеклянный и хлорсеребряный электроды, измеряли компенсационным методом. Обработку экспериментальных данных pH-потенциометрических измерений осуществляли по программе PHMETR. Согласие между рассчитанной кривой и экспериментом при соотношении Ni : His : Orn = 1:1:1 достигалось при учете образования наряду с комплексом NiOrnHis смешанных комплексов состава NiHOrnHis+ и NiOrnHis-1-. В случае соотношения Ni : His : Orn = 1:1:2 выявлено существование в растворе наряду с указанными выше смешанного комплекса состава NiHisOrn2-.

Поливариантный характер координации изучаемых аминокислот делает выявление состава смешанных комплексов с анионными и цвиттер-ионными формами аминокислот достаточно сложной задачей, требующей привлечения данных разных методов. По мере установления состава смешанных комплексов нами были рассчитаны полные термодинамические параметры процессов их образования. Измерения тепловых эффектов были выполнены на ампульном калориметре смешения с изотермической оболочкой и термистерным датчиком температуры. Обработку калориметрических данных проводили по программе HEAT.

Для системы Ni – Orn – His была снята серия электронных спектров поглощения растворов в зависимости от pH. Измерение оптической плотности проводили на спектрофотометре КФК-3. Сопоставление данных термодинамики и спектрофотометрии позволило предложить наиболее вероятный тип координации аминокислотных остатков в смешанных комплексах.

Синтез и исследование ионных ассоциатов N,N-диметилбигуанида с анионами гетерополикислот

Перевозова В.И.
Тверской государственный университет, Тверь, Россия
E-mail: GoodTime.Vlada@yandex.ru

Получены малорастворимые ионные ассоциаты N,N-диметилбигуанида (BG) с анионами гетерополикислот: фосфорновольфрамовой (ФВК), фосфорномолибденовой (ФМК), кремневольфрамовой (КВК), кремнемолибденовой (КМК). Образцы были выделены в виде осадков белого (ФВК и КВК) и зеленого (ФМК и КМК) цвета. После промывания на фильтре холодной водой образцы были высушены при комнатной температуре и, затем, при 100 °С в течение 3 часов в сушильном шкафу. Образцы имеют состав: $(BG)_2H_7[P(Mo_2O_7)_6]\cdot 3H_2O$,$(BG)_2H_7[P(W_2O_7)_6]\cdot 3.5H_2O$,$(BG)_3H_8[Si(Mo_2O_7)_6]\cdot 3H_2O$, $(BG)_3H_8[Si(W_2O_7)_6]\cdot 3.5H_2O$, который был определен методами электронно-зондового анализа с помощью энергодисперсионного спектрометра INCA Energy 350, используемого в качестве аналитической приставки к растровому электронному микроскопу JEOL JSM-6610LV и ТГ/ДСК термического анализа на установке Netzsch STA 449 F3 Jupiter. Также было проведено исследование методом ИК спектроскопии на приборе Bruker Equinox 55.

N,N-диметилбигуанид (метформин) широко используется в медицинской практике для лечения сахарного диабета. В лекарственных формах (таблетках) используется в виде гидрохлорида. Полученные ионные ассоциаты в дальнейшем будут исследованы как электродоактивные вещества химических сенсоров, предназначенных для анализа лекарственных форм метформина.

Эксперименты выполнены на приборах Тверского регионального межведомственного центра коллективного пользования

Синтез и исследование сложных фосфатов $M_{0.5+x}Mg_xZr_{2-x}(PO_4)_3$ (M – Cd, Sr)

Перова Е.Р.
Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия
E-mail: perovakatharina@gmail.com

Фосфаты каркасного строения привлекают внимание, так как обладают высокой стойкостью к воздействию температуры и давления, агрессивных химических сред, широкому изоморфизму катионов и рассматриваются как перспективные конструкционные и функциональные керамики с регулируемыми свойствами.

Цель данной работы – синтезировать и исследовать строение рядов сложных фосфатов $M_{0.5+x}Mg_xZr_{2-x}(PO_4)_3$ (M – Cd, Sr). Для получения этих систем использовался золь-гель метод. Он является наиболее распространенным методом синтеза. Исходными реагентами служили $CdCl_2{\cdot}2.5H_2O$, $Sr(NO_3)_2$, MgO, $ZrOCl_2$ и $(NH_4)_2HPO_4$. При синтезе водные растворы солей металлов сливали при перемешивании, затем медленно добавляли раствор гидрофосфат аммония. Реакционные смеси высушивали при 90°C и подвергали ступенчатому обжигу до завершения синтеза при температурах 600-750°C. Перед каждым повышением температуры вещество диспергировали.

Синтезированные фосфаты охарактеризованы методом рентгенографии (рентгеновский порошковый дифрактометр Shimadzu Lab XRD-6000).

Полученные результаты (рис. 1) свидетельствуют об образовании в системах $Cd_{0.5+x}Mg_xZr_{2-x}(PO_4)_3$ ($0 \le x \le 0.6$) и $Sr_{0.5+x}Mg_xZr_{2-x}(PO_4)_3$ ($0 \le x \le 0.5$) ограниченных твердых растворов NZP-строения. Наблюдалось монотонное изменение их кристаллографических характеристик с изменением состава.

Рис. 1. Рентгенограммы фосфатов $Cd_{0.5+x}Mg_xZr_{2-x}(PO_4)_3$.

Синтез фосфат-органических матриц для абиогенного воспроизводимого синтеза пептидов

Петров С.С.[1], Шишкина А.К.[1], Буланов Е.Н. [1], Скобликов Н.Э.[2,3], Князев А.В.[1]
[1] *Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия*
[2]*Краснодарский научный центр по зоотехнии и ветеринарии, Краснодар, Россия*
[3]*ООО «СЛ МедикалГруп», Краснодар, Россия*
E-mail: sergeypetrov1811@gmail.com

Исследование направлено на получение и изучение свойств фосфат-органических частиц, характеризующихся наличием включённых в поверхностный слой азот-содержащих гетероциклических соединений. Такие поверхностно модифицированные частицы должны обладать рядом важных свойств. Во-первых, способностью (реализуемой в особых моделируемых условиях) к селективному связыванию на своей поверхности аминокислот (в том числе – с полярными боковыми цепями) определённого стереохимического класса. Во-вторых, при переносе в моделируемые условия горячего органического потока, – способностью к последующей воспроизводимой полимеризации связанных аминокислот в олигомерные макромолекулы – пептиды с определённой последовательностью аминокислотных остатков. Актуальность задачи определяется как востребованностью знаний о возможности абиогенного воспроизводимого синтеза пептидов, так и возможностью разработки нового метода твердофазного пептидного синтеза, основанного на предложенном алгоритме.

В рамках исследования был осуществлён выбор конкретных фосфатных минералов, способных к поверхностному модифицированию органическими гетероцикличскими азот-содержащими соединениями, в т.ч. – азотистыми основаниями. В частности, речь идет о минералах со структурами апатита, витлокита и мерилита. Химические составы соединений подбирались с учетом возможности их существования в природе, а также потенциальной реализуемости механизмов селективного связывания на поверхности аминокислот. Для проведения первичных экспериментов были выбраны нано- и микро структурированный гидроксиапатит $Ca_5(PO_4)_3OH$, витлокиты β-$Ca_3(PO_4)_2$ и $Ca_{2,5}Mg_{0,5}(PO_4)_2$, мерилиты $Ca_9MgNa(PO_4)_7$ и $Ca_9MgK(PO_4)_7$. Для синтеза использовали метод твердофазной реакции. Полученные вещества были охарактеризованы комплексом методов рентгеновской дифракции и ИК-спектроскопии. Для проведения исследований по поверхностной адсорбции аминокислот были получены керамические образцы на базе синтезированных соединений путем прессования смеси (60/40) веществ и карбонатом аммония, и последующим обжигом при температуре 600°C, что позволяет получить керамику с разветвленной микроструктурой.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и Краснодарского края в рамках научного проекта № 19-44-230040-р_а.

Структурные особенности двойных перовскитов состава La_2NiMnO_6 и $NaLaNiMnO_6$

Подкопаев П.М., Крашенинникова О.В., Сыров Е.В.
Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород
E-mail: podkopaeff.pashka@yandex.ru

Материалы на базе перовскитов представляют большой научный и технологический интерес. Все большее внимание привлекают к себе двойные перовскиты, химический состав которых описывается общей формулой A2BB'O6. В последние годы проводятся многочисленные исследования новых двойных перовскитов, чтобы выявить причину возникновения их полезных свойств, таких как магнитосопротивление и магнитоемкость, для создания материала с заданными свойствами [1].

Среди редкоземельных двойных перовскитов соединение La_2NiMnO_6 является одним из наиболее широко изученных материалов благодаря его хорошим магнито-диэлектрическим свойствам и ферромагнитному переходу при температуре, близкой к комнатной температуре (T_C=270K) [2]. La_2NiMnO_6 имеет двойную природу: при комнатной температуре имеет моноклинную структуру с пространственной группой $P2_1/n$) а при более высоких температурах становится ромбоэдрическим (R-3). Часто эти две фазы сосуществуют при комнатной температуре, при этом моноклинная фаза является преобладающей.

Методом высокотемпературного твердофазного синтеза нами получены соединения состава La_2NiMnO_6 и $NaLaNiMnO_6$, последнее получено впервые. Реакционную смесь в стехиометрическом соотношении помещали в алундовый тигель и нагревали в интервале температур 1273-1473 K в течение 36 часов. Фазовую индивидуальность контролировали методом рентгенофазового метода анализа.

Для изучения структурных изменений при фазовых переходах методом терморентгенографии изучены температурные зависимости параметров элементарной ячейки полученных соединений в интервале 80-475 K. Для обоих соединений обнаружены аномалии, связанные с ферромагнитными фазовыми переходами. Также были изучены основные закономерности теплового расширения данной фазы.

Список литературы

[1] Tirmali P.M., Mane S.M., Patil S.K., Kulkarni S.B. // J Mater Sci: Mater Electron. 2016. V. 27. P. 4314–4320.
[2] S.F. Mater, etal. // J.Magn.Magn.Mater. 2007. V. 308 P. 116.

Оксид $Y_{3-x}Gd_xAl_2(AlO_4)_3$. Синтез порошков и керамик, изучение их свойств

Пушкова Д.А., Алексеева Л.С.
Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет имени Н. И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия
E-mail:cefaliarh@yandex.ru

Сложный оксид $Y_{3-x}Gd_xAl_2(AlO_4)_3$ является перспективным материалом для ядерных технологий: как кристаллическая матрица для иммобилизации радиоактивных отходов, так и в качестве выгорающего поглотителя в активных зонах реактора [1].

Целью данной работы являлось изучение пределов вхождения гадолиния в состав оксида $Y_{3-x}Gd_xAl_2(AlO_4)_3$ со структурой граната и оптимизация методики синтеза твердых растворов этого ряда, где x варьировался от 0 до 3. В ходе эксперимента варьировались: скорость добавления NH_4OH, скорость перемешивания раствора, температура раствора.

Порошковые образцы получали методом соосаждения. К смеси водных растворов нитратов $Y(NO_3)_3$, $Al(NO_3)_3$ и $Gd(NO_3)_3$ добавляли 5%-ный раствор NH_4OH. Полученный осадок высушивали при 90 °C и поэтапно нагревали до 1000°C. Фазовый состав полученного соединения определяли методом рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре Shimadzu LabX XRD-6000.
По данным РФА образуется непрерывный ряд твёрдых растворов. В ходе эксперимента не наблюдалось значительного влияния параметров синтеза на фазообразование фазы граната.

Список литературы

[1] Аль Давахра Сааду. автореф. дис. . канд. техн. наук (05.14.03) МИФИ. М., 2006. 143 с.

Влияние природы фтороцирконатов на характеристики гидроксидов, синтезированных методом гетерофазной конверсии с участием KOH

Пьяе Пьо, Жуков А.В., Чижевская С.В.
Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия
E-mail: pyaephyo881@gmail.com

Получить хорошо фильтрующиеся осадки гидроксидов циркония позволяет метод гетерофазной конверсии (ГК), заключающийся в обработке твердого соединения раствором основания. В качестве исходных соединений могут использоваться различные соединения циркония, например, оксихлорид, сульфат, основной сульфат, фтороцирконат калия и др. [1,2]. Отличительной особенностью метода ГК является наследование гидроксидом морфологических особенностей исходного соединения (прекурсора).

В настоящей работе на примере фтороцирконатов щелочных элементов и аммония – соединений циркония с различным составом и структурой изучены химический состав и морфология гидроксидов циркония, синтезированных методом ГК (концентрация KOH – 150 г/л, температура – 25ºC, длительность контакта фаз –120 мин, перемешивание фаз).

Гидроксиды циркония получали по методике, аналогичной для $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ [3]. Степень конверсии в гидроксид циркония (α) рассчитывали как отношение массы фтора в объединенном фильтрате к массе фтора в навеске фтороцирконата, взятой для проведения эксперимента. Содержание OH-групп в продуктах ГК определяли по методу Тананаева-Зайцева. Микроструктуру образцов изучали с помощью оптического микроскопа Полар 3 (Микромед).

Установлено, что продукты ГК наследуют морфологические особенности исходных кристаллов фтороцирконатов, а степень конверсии коррелирует с ионным радиусом катиона фтороцирконата: K_2ZrF_6 (1,33 Å) < $(NH_4)_2ZrF_6$ (1,43 Å) < Cs_2ZrF_6 (1,67 Å). При достижении степени конверсии близкой к 100%, состав синтезированных гидроксидов приближается к δ-форме – $ZrO_{1.5}(OH)$ в случае фтороцирконатов щелочных элементов и представляет смесь δ- и γ-форм ($ZrO(OH)_2$) в случае фтороцирконатов аммония. В процессе ГК средний размер толщины кристаллов гидроксидов, синтезированных из гексафтороцирконатов калия и цезия, уменьшается на 15-30% и на 25-30% в случае гидроксидов, синтезированных из гептафтороцирконата калия и фтороцирконатов аммония.

Список литературы

[1] Зайцев Л.М., Забелин В.Н., Сахаров В.В и др. // Ж. неорган. химии. 1972. Т. 17. Вып. 1. С. 60-65.
[2] Жуков А.В., Чижевская С.В., Пьяе Пьо // Неорганические материалы. 2017. Т. 53. № 7. С. 762-768.
[3] Жуков А.В., Чижевская С.В., Пьяе Пьо., Панов В.А. // Неорганические материалы. 2019. Т. 55. № 10. С. 1051-1058.

Кинетика неизотермической кристаллизации алюмоиттриевого граната, легированного ионами эрбия (Er^{3+}:$Y_3Al_5O_{12}$)

Ростокина Е.Е., Плехович А.Д.
Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Девятых РАН, Нижний Новгород, Россия
E-mail: Katkova@ihps.nnov.ru

Алюмоиттриевый гранат, легированный ионами редкоземельных элементов (RE:YAG), является одним из ключевых материалов квантовой электроники и лазерной инженерии. Особое значение среди таких материалов занимают лазерные элементы (ЛЭ) на основе YAG, легированного эрбием. ЛЭ Er:YAG имеют длину волны генерации 2.94 мкм, что обусловливает их широкое применение в медицинских лазерах, стоматологии и научном приборостроении [1,2]. ЛЭ Er:YAG с низкой концентрацией эрбия (до 1 %) используются в лазерной хирургии глаза с безопасной длиной волны генерации 1.6 мкм. Несмотря на то, что алюмоиттриевый гранат является широко используемым материалом, кинетике и механизму формирования RE:YAG посвящено крайне мало публикаций. Исследование кинетики и механизма фазовых превращений в сложных системах является важной технологической задачей, решение которой позволит совершенствовать технологии получения материалов необходимого качества. Данная работа посвящена исследованию кинетики неизотермической кристаллизации алюмоиттриевого граната, легированного ионами эрбия в разной концентрации (0 – 90 ат.%), из аморфной дисперсной фазы и оптимизации режимов получения прозрачных Er:YAG керамик на основе полученных кинетических данных. Синтез ультрадисперсных аморфных порошков гидроксидов алюминия-иттрия-эрбия проводили по ранее разработанной методике на основе агрегативно устойчивых гидрозолей составов $5AlOOH \cdot 3(Y,Er)(OH)_2(OOCCH_3)$. Исследование кинетики кристаллизации Er:YAG выполнялось в неизотермических условиях методом ТГ-ДСК на термоанализаторе Netzsch STA 409 PC Luxx (Germany). На основе кинетической модели Аврами-Ерофеева определены кинетические параметры процесса кристаллизации в зависимости от содержания оксида эрбия. С использованием найденных параметров вычислены температурно-временные фазовые диаграммы, позволяющие определить оптимальные режимы в процессах термической обработки и спекания, и оптимизированы условия получения прозрачной Er:YAG керамики.

Исследование выполнено по программе фундаментальных научных исследований государственных академий наук на 2013-2020 годы (проект №0095-2018-0016).

Список литературы

[1] Chen D., Fincher C.L., et al. // Opt. Lett. 1999. V. 24. P. 385–387.
[2] Hibst R., Keller U. // Lasers Surg. Med. 2005. V. 9. P. 338–344.

Тройные фосфаты тория со структурой монацита. Синтез и анализ кристаллической структуры.

Савушкин И.А., Лукоянов А.Ю.
Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия
E-mail: 38savushkin@gmail.com

В настоящее время активно развивается использование радиоактивных веществ во многих сферах жизнедеятельности: атомная энергетика, медицина, органические и неорганические синтезы, геология и многое другое. Но это создает проблему утилизации радиоактивных отходов. Наиболее безопасным способом утилизации отходов ядерной энергетики, является их захоронение в глубоких геологических формациях. А для иммобилизации РАО используют внедрение радионуклидов в кристаллическую структуру минералов – матрицу, которая не будет подвергаться разрушению и аморфизации.

Рис.1. Пример структуры монацита

Разработка новых материалов для иммобилизации опасных отходов ядерных реакторов является актуальной задачей. Благодаря химической, термической и радиационной стабильности, а также низким коэффициентам теплового расширения соединения со структурой монацита (рис.1) подходят для решения этой задачи. Монацит является достаточно редким минералом и, как правило, встречается в виде примеси гранитных изверженных и гнейсовых метаморфических породах. Этот минерал склонен изовалентному и гетеровалентному изоморфизму, поэтому способен включать в свой состав различные редкоземельные и щелочноземельные элементы, а также актиноиды, которые могут замещать церий. В данной работе представлены результаты исследования соединений со структурой монацита с общей формулой $CaLnTh(PO_4)_3$ (где Ln=La,Sm Eu,). Все представленные соединения были синтезированы твердофазным способом, путем отжига нитратов и дальнейшем спекании при температуре 1280°C. В качестве исходных реагентов использовали $Th(NO_3)_4{\cdot}5H_2O$, La_2O_3, Sm_2O_3, Eu_2O_3 $(NH_4)_2HPO_4$ и $Ca(NO_3)_2$. Проведено исследование методом порошковой рентгеновской дифракции (Shimadzu XRD-6000) с последующей интерпретацией данных методом Ритвельда в программном комплексе Topas 3, функциональный состав уточнен методом ИК-спектроскопии (ИК-Фурье спектрофотометр Shimadzu FTIR-8400S) а термическая стабильность проверена методом ТГ-ДТА (Setaram LABSYS TG-DTA/DSC 1600). В результате чего были уточнены кристаллографические параметры и изучены особенности строения синтезированных соединений и выявлены закономерности.

Синтез и исследование строения сложных фосфатов $Na_{1-x}Eu_{x/3}Ti_2(PO_4)_3$

Седов В.А., Азаметс А.А.
Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия
E-mail: sedov.domasniy@yandex.ru

Синтез и исследование новых керамик открывает возможности создания высокотехнологичных материалов на их основе. Примером таких керамик могут служить фосфаты каркасного строения, обладающие высокой температурой плавления, химической и радиационной стойкостью, высокой твёрдостью и прочностью, низкой теплопроводностью. Внедрение ионов лантаноидов в структуру каркасных фосфатов придаёт им ценные люминесцентные характеристики.

В настоящей работе проведен синтез и исследование строения системы сложных фосфатов $Na_{1-x}Eu_{x/3}Ti_2(PO_4)_3$ ($0 \le x \le 1$).

Фосфаты синтезированы методом Печини. Для понижения температур синтеза и повышения кристалличности конечных продуктов применяли прессование реакционных смесей, отожженных на промежуточных температурах, в керамики, в том числе, с использованием спекающих добавок. По данным порошковой рентгенографии (Shimadzu XRD-6000) установлено, что изученные соединения относятся к структурному типу минерала коснарита $KZr_2(PO_4)_3$. Однофазные продукты получены при 670°C и устойчивы до 800-850°C.

Рис. 1. Рентгенограммы сложных фосфатов $Na_{1-x}Eu_{x/3}Ti_2(PO_4)_3$.

На рис. 1, 2 приведены рентгенограммы и ИК-спектры синтезированных образцов $Na_{1-x}Eu_{x/3}Ti_2(PO_4)_3$. Фосфаты в области составов $0 \le x \le 0.2$ проиндицированы в пр. гр. $R\bar{3}c$, а в интервале $0.3 \le x \le 1.0$ – в $R\bar{3}$. В ИК-спектрах изученных образцов к валентным асимметричным ν_3 колебаниям отнесены полосы в области 1280 – 1000 см$^{-1}$, к валентным симметричным ν_1 – полосы колебаний при 970 – 900 см$^{-1}$, деформационные асимметричные колебания ν_4 проявились при 650 – 500 см$^{-1}$. При этом различие спектров для разных пространственных групп особенно отчетливо проявилось в областях деформационных и валентных асимметричных колебаний, где с понижением симметрии начинают проявляться дополнительные полосы. Результаты ИК-спектроскопии хорошо согласуются с данными рентгенофазового анализа.

По полученным рентгенографическим данным рассчитаны кристаллографические характеристики изученных фосфатов (рис. 3). Изменения параметров *a* и *c* от состава в целом определяются наложением нескольких факторов. Параметр *a* является функцией толщины колонок из октаэдров TiO_6 и тетраэдров PO_4, а параметр *c* – высоты структурных фрагментов. Различие ионных радиусов Na^+ и Eu^{3+} невелико, но с увеличением концентрации европия в составе фосфатов происходит постепенное уменьшение заселенности полостей каркаса. Из-за электростатического отталкивания ионов кислорода в вакантных полостях происходит увеличение параметра *c*. Согласно литературным данным, для фосфатов структурного типа коснарита часто одновременно с этим наблюдается деформация и скоррелированный поворот каркасообразующих полиэдров в направлении, перпендикулярном оси *c* ячейки. Поскольку катионы натрия и европия характеризуются средними размерами, влияние увеличения их концентрации на толщину колонок невелико по сравнению с эффектом ее уменьшения вследствие структурных деформаций. В результате наблюдается уменьшение параметра *a* с ростом *x*.

Рис. 2. ИК-спектры сложных фосфатов $Na_{1-x}Eu_{x/3}Ti_2(PO_4)_3$.

Рис. 3. Зависимость кристаллографических параметров $Na_{1-x}Eu_{x/3}Ti_2(PO_4)_3$ от состава.

Получение и изучение строения минеральных фосфатов и арсенатов, содержащих Cs и Sr

Семенов Н.В.
Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия
E-mail: smnv.nik@yandex.ru

Каркасные фосфаты и арсенаты, являющиеся структурными аналогами минерала лангбейнита ($K_2Mg_2(SO_4)_3$), известны как перспективные материалы с высокими оптическими и магнитными характеристиками, изотропным тепловым расширением, а также как матрицы для захоронения радиоактивных отходов, содержащих, в частности, Cs-Sr-фракцию.

Цель данной работы – синтез и изучение структурных особенностей фосфатов и арсенатов состава $MSrFe_2(PO_4)_3$ и $MSrFe_2(AsO_4)_3$ (M – K, Cs).

Для получения фосфатов и арсенатов использовали метод совместного осаждения солей из водных растворов с последующей термообработкой при 90°C и 400−950°C в течение 24−120 часов на каждой стадии. Поэтапный нагрев чередовали с диспергированием для обеспечения гомогенизации образцов. Полученные образцы исследовали с использованием порошковой рентгенографии (Shimadzu XRD-6000), инфракрасной спектроскопии (Shimadzu FTIR 8400S), сканирующей электронной микроскопии и микрозондового анализа (JEOL JSM-7600F), которые показали образование индивидуальных фаз структурного типа лангбейнита (пр. гр. $P2_13$).

Рис. 1. Рентгенограммы $KSrFe_2(PO_4)_3$:
1 – экспериментальная, 2 –вычисленная,
3 –штрих-рентгенограмма, 4 – разностная.

Рис 2. Элементарная ячейка $KSrFe_2(PO_4)_3$.

Кристаллическая структура фосфата $KSrFe_2(PO_4)_3$ была уточнена методом Ритвельда по результатам рентгенографических исследований (рис. 1 и 2), соединение кристаллизовалось в структурном типе лангбейнита. Полученные факторы R_{wp} и R_p составили 7.2 и 4.7% соответственно. В основе структуры лежит каркас, состоящий из вершинно-связанных октаэдров FeO_6 и тетраэдров PO_4. Атомы K и Sr полностью заселяют внекаркасные полости, статистически занятые ионами K^+ и Sr^{2+}.

Структурные особенности и фотокаталитические свойства соединений $HLaNb_2O_7$ и $HNdNb_2O_7$

Смирнов С.М., Крашенинникова О.В., Сыров Е.В.
Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия
E-mail: unity2033@mail.ru

Соединения с общей формулой $A'A_{n-1}B_nO_{3n+1}$ известны под названием фаз Диона-Якобсона (где A и A' – это атомы щелочных, щелочно-земельных и редкоземельных элементов, в качестве B обычно выступают переходные элементы, n – количество октаэдрических слоёв). В структуре данных соединений слои октаэдров разделены катионами щелочных элементов, занимающих позицию A'. Октаэдры могут быть образованы элементами 5 или 4 группы. Значение *n* определяется количеством перовскитных слоев и может принимать значения от 2 до 7. Представители данного семейства обладают рядом особенностей, среди которых можно выделить отдельно следует выделить способность к ионному обмену и фотокаталитическую активность, в связи с этим изучение данных соединений является актуальной задачей.

Фазы состава $RbLaNb_2O_7$ и $RbNdNb_2O_7$ были получены высокотемпературным твердофазным методом синтеза. Реакционную смесь в необходимом стехиометрическом соотношении помещали в тигель и проводили синтез в интервале при температуре 1373 K в течение 48 часов. Затем методом ионообменных реакций были получены протонированные формы данных соединений $HLaNb_2O_7$ и $HNdNb_2O_7$. Полноту протекания ионообменных реакций контролировали методом рентгенофлуоресцентного метода анализа. Результаты элементного состава полученных соединений показали практически полное отсутствие следов рубидия в образцах. Это также подтверждает, что замещение элементов в межслойном пространстве структуры произошло полностью.

Для фаз $HLaNb_2O_7$ и $HNdNb_2O_7$ было проведено уточнение структуры методом Ритвельда по данным порошковой рентгенографии. В качестве исходных моделей использовали координаты атомов структур $HLaNb_2O_7$. Выбор модели обусловлен подобием его рентгенограммы и рентгенограммы изучаемого слоистого перовскита. Было установлено, что оба соединения кристаллизуются в пространственной группе P4/mmm. В обеих структурах связи катионов и кислорода в перовскитовом слое являются недостаточными, что вызывает искажение октаэдров октаэдров для компенсации.

Изучение структуры и свойств новых сложнооксидных материалов на основе феррита бария-иттрия состава $Y_2Ba_3Fe_{5-x}Co_xO_{13+\delta}$

Соломахина Е.Е., Брюзгина А.В., Урусова А.С.
Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия
E-mail: el.sol.11.12.1998@gmail.com

Соединения состава $Y_2Ba_3Fe_{5-x}Co_xO_{13+\delta}$ вызывают интерес благодаря своей необычной структуре.

В ходе исследования был синтезирован ряд оксидов состава $Y_2Ba_3Fe_{5-x}Co_xO_{13+\delta}$ с содержанием кобальта $1.7 \leq x \leq 2.1$

Образцы были синтезированы по глицерин-нитратной технологии. В качестве исходных компонентов использовали оксид иттрия, карбонат бария, оксалат железа, металлический кобальт. Отжиг проводили при температуре 1100ºС в течение 100 часов с промежуточными перетираниями. После последнего отжига образцы закаляли на воздухе. Скорость закалки – 500º/мин.

Было установлено, что полученные однофазные образцы $Y_2Ba_3Fe_{5-x}Co_xO_{13+\delta}$ описываются тетрагональной ячейкой типа $a \times a \times 3a$ (для $1.7 \leq x \leq 1.8$) и $a \times a \times 5a$ (для $1.9 \leq x \leq 2.1$) (пр. гр. *P4/mmm*). Из расчетов, выполненных с помощью программного пакета «FullProf» можно сделать вывод, что при замещении ионов железа на кобальт в $Y_2Ba_3Fe_{5-x}Co_xO_{13+\delta}$, параметры элементарных ячеек уменьшаются, что связано с меньшим радиусом кобальта по сравнению железом (таблица 1).

Таблица 1. Параметры элементарных ячеек $Y_2Ba_3Fe_{5-x}Co_xO_{13+\delta}$.

Состав	*a*, Å	*c*, Å	V, (Å)^3	R_p, %	R_{wp}, %	R_{ewp}, %
1.70	3.904(1)	11.699(1)	178.31(1)	17.6	31.5	14.66
1.80	3.901(1)	11.659(1)	177.42(1)	17.3	34.7	13.92
1.90	3.895(1)	19.372(1)	293.89(1)	11.1	23.3	11.17
2.00	3.874(1)	19.095(1)	286.58(1)	20.7	28.1	13.86
2.10	3.845(1)	18.879(1)	279.11(1)	15.3	29.5	17.02

Основываясь на результатах по восстановлению однофазных образцов в атмосфере водорода в ТГ-установке и йодометрическому титрованию оксидов, были установлено, что с увеличением содержания кобальта в образцах $Y_2Ba_3Fe_{5-x}Co_xO_{13+\delta}$ значение кислородного индекса уменьшается.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 18-33-01283 мол_а.

Синтез апатитов состава $Ca_{10-2x}Bi_xNa_x(PO_4)_6F_2$

Стасенко К.С., Хребтова И.А., Розыев З., Сюй Ц., Буланов Е.Н.
Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия
E-mail: Korshak.Ksenia@yandex.ru

Одним из ключевых направлений развития медицинского материаловедения является создание биомиметических керамических материалов на основе соединений со структурой апатита. Накопленный массив информации об изоморфизме различных атомов в рассматриваемом структурном типе позволяет химически модифицировать материал с целью улучшения его механических, биологических и др свойств.

В ряде исследований [1-3] было показано, что наличие висмута в структуре апатита придает материалу антибактериальные свойства, натрия – улучшает биорезорбируемость, фтор увеличивает прочностные характеристики. В данном исследовании была поставлена задача комбинирования данных элементов в структуре апатита для дальнейшего исследования материала в медицинских (в частности, стоматологических) приложениях. Синтез порошкообразных образцов состава $Ca_{10-x}Bi_xNa_x(PO_4)_6F_2$ проводился методом реакции в твердой фазе согласно представленному уравнению реакции:

$$(10\text{-}2x)\ Ca(NO_3)_2{\cdot}4H_2O + x\ Bi(NO_3){\cdot}5H_2O + 6\ NH_4H_2PO_4 + (x\text{-}y)\ NaF + y\ NaNO_3 + (2\text{-}x+y)\ NH_4F \rightarrow Ca_{10-2x}Bi_xNa_x(PO_4)_6F_2 + \textit{газообразные продукты реакции}$$

Стехиометрическая смесь реактивов после диспергирования в агатовой ступке помещалась в алундовый тигель и нагревание проводили по схеме 573 К (8 часов) → 873 К (6 часов) → 1223 К (18 часов). Твердые растворы при x = 4 получено и идентифицировано методом порошковой рентгенографии впервые. Анализ порошковых рентгенограмм методом аналитического индицирования позволяет сделать вывод о положительных отклонениях зависимостей параметров элементарных ячеек от правил Вегарда и Ретгерса, что свидетельствует о меньшей прочности химических связей в твердых растворах по сравнению с индивидуальными соединениями $Ca_{10}(PO_4)_6F_2$ и гипотетическим $Bi_5Na_5(PO_4)_6F_2$.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Совета по грантам при Президенте РФ.

Список литературы

[1] Sumathi S., Gopal B. // Ceramics International. 2015. V. 41. P. 4852-4860.
[2] Šupová M. // Ceramics International. 2015. V. 41. P. 9203-9231.
[3] Kim S.-J., Bang H.G., Song J.-H., Park S.Y. // Ceramics International. 2009. V. 35. P. 1647-1650.

Влияние фторида цинка на микроструктуру и оптические свойства керамик Co^{2+}: $ZnAl_2O_4$

Сысоев В.В.[1], Балабанов С.С.[2], Беляев А.В.[2]
[1] *Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия*
[2]*Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Девятых РАН, Нижний Новгород, Россия*
E-mail: belyaev@ihps.nnov.ru

Кристаллы шпинелей, легированные Co^{2+}, например, $MgAl_2O_4$, используются для пассивного переключения добротности эрбиевых лазеров. Излучение эрбиевых лазеров является безопасным для глаз и имеет практическое значение для определения расстояния, дистанционного зондирования, картирования ветра и т.д. Монокристаллы шпинели Co^{2+}: $MgAl_2O_4$ имеют низкую интенсивность насыщения и большой порог лазерного повреждения. $ZnAl_2O_4$, по сравнению с $MgAl_2O_4$, обладает сопоставимыми механическими свойствами, но при этом имеет более высокую теплопроводность (~ 18 Вт·м$^{-1}$К$^{-1}$). Однако рост монокристаллов $ZnAl_2O_4$ высокого оптического качества затруднен. Как альтернатива была предложена керамическая технология, получать материалы высокого оптического качества с легко масштабируемым производством.

В настоящей работе изучено влияние спекающей добавки на микроструктуру и оптические свойства прозрачных керамик Co^{2+}:$ZnAl_2O_4$. Керамики получали горячим прессованием при 1520 °C в течение 4 часов из порошков, легированных 0.02 или 0.10 ат.% Co, в присутствии 3-10 мас.% фторида цинка (ZnF_2), как спекающей добавки. Были получены прозрачные диски (диаметр 15 мм, толщина 2 мм) с легкой синей окраской. Их структура была подтверждена порошковой рентгенограммой. С увеличением содержания ZnF_2 фактическая концентрация Co^{2+} в керамике линейно уменьшалась. Предложен механизм этого процесса с участием CoF_2, в качестве промежуточной фазы. Электронно-микроскопические исследования керамик показали четкие границы зерен без вторичных фаз, отсутствие пор и узкое распределением зерен по размерам. Светопропускание при ~ 2 мкм составляло 83.2-84.0% в зависимости от содержания ZnF_2, которое близко к теоретическому значению (T = 84.3%). Спектры пропускания содержали две интенсивные полосы поглощения, относящиеся к ионам Co^{2+} в сайтах Td: при 0.5-0.7 мкм (переход $^4A_2$ (^4F) → $^4T_1$ (^4P)) и при 1.1–1.6 мкм (переход $^4A_2$→ $^4T_1$(^4F)). Изменяя начальную концентрацию Co^{2+} в прекурсоре и содержание добавки для спекания ZnF_2, можно точно варьировать фактическую концентрацию Co^{2+} и, таким образом, коэффициент поглощения в области 1.6 мкм. Эти результаты актуальны для разработки керамических насыщающихся поглотителей для PQS эрбиевых лазеров.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (пр. № 18-33-00152.)

Исследование состава образцов отходов переработки катализаторов

Абдрахманова А.К., Титова С.М., Муравлева А.М., Скрипченко С.Ю.
Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия
E-mail: avotitms@mail.ru

В настоящее время разработано и производится большое количество катализаторов, основными потребителями которых является химическая, нефтехимическая и автомобильная промышленность. Состав, технология изготовления катализаторов определяется непосредственно областью их применения. Цезийсодержащие катализаторы были разработаны еще во второй половине XX века и в настоящее время широко применяются в производстве серной кислоты, аммиака и ряда других соединений.

Отработанные катализаторы направляются на переработку, которая представляет из себя сложный комплексный процесс, позволяющий получить ряд товарных продуктов, например, высокочистые оксиды металлов. Однако отходы, получаемые в результате переработки катализаторов, также могут служить источником ценных элементов. Прежде чем приступить к разработке технологии извлечения металлов, необходимо провести детальный анализ образцов с целью оценки целесообразности их переработки.

Объектом исследования данной работы являются образцы отходов переработки цезийсодержащих катализаторов - кристаллическое вещество серого цвета. Полученные образцы исследовали методами рентгенофазового (РФА) и рентгенофлуоресцентного анализа.

По данным РФА, исследуемое вещество представляет собой алюмоцезиевые квасцы с химической формулой $CsAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ кубической сингонии, и параметрами кристаллической решетки: a=12,3580 A, b=12,3580 A, c=12,3580 A. Химический состав образцов определен методом рентгенофлуоресцентного анализа (табл. 1).

Таблица 1. Массовая доля элементов в образце алюмоцезиевых квасцов, %.

S	18,63	**Cr**	0,54	**Ni**	0,007
Cs	33,50	**K**	0,50	**Ca**	0,006
Al	5,14	**Na**	0,31	**Cl**	0,004
V	1,48	**Fe**	0,053	**Sr**	0,003
Si	1,09	**Rb**	0,053	**P**	0,003
C	0,36	**Ti**	0,006	**Nb**	0,0001

Таким образом, исследуемые образцы являются перспективным источником цезия – массовая доля Cs составила 33,50 %. Выделенный и очищенный от примесных элементов цезий может быть возвращен в технологию производства цезийсодержащих катализаторов.

Получение халькогенидных пленок методом пиролиза аэрозолей

Томилова Т.С., Гаврищук Е.М., Савин Д.В., Иконников В.Б., Сучков А.И.
Институт химии высокочистых веществ им. Г. Г. Девятых РАН,
Нижний Новгород, Россия
E-mail: tomilova@ihpps.nnov.ru

Интерес к получению пленок полупроводников $A^{II}B^{VI}$, легированных оптически и электрически активными примесями, обусловлен их широким применением в микроэлектронике и лазерной технике [1]. Новым перспективным направлением применения пленок может быть их использование в качестве легирующих компонентов для получения лазерных сред на основе халькогенидов цинка, в том числе и по технологии твердофазного сращивания. Одним из эффективных методов получения пленок является метод пиролиза аэрозолей или спрей пиролиз (СП), достоинствами которого являются экономичность, простота, высокая скорость роста пленок.

Целью работы явилась разработка методики получения халькогенидных пленок методом пиролиза аэрозолей а также оценка возможности использования синтезированных пленок в качестве источников легирования халькогенидов цинка оптически и электрически активными примесями.

Установлены оптимальные в термодинамическом приближении условия получения пленок Fe:CdS, FeS, Fe:Al:CdS, CdS:Al: определены соотношения между компонентами прекурсора в исходном растворе, а также температура области осаждения. На подложках из кварцевого стекла и CVD-ZnSe синтезированы пленки заданного состава (FeS, CdS:Fe, CdS:Al, Fe:Al:CdS) толщиной от 1 до 10 мкм. Установлена корреляция между составами исходных растворов прекурсоров и осаждаемых пленок. Показана возможность получения халькогенидных пленок, солегированных оптически и электрически активными примесями. Методами РФА и растровой электронной микроскопии исследована структура и морфология синтезированных пленок. Установлено влияние условий получения (состав исходного раствора, температура подложки) на структуру и морфологию пленок CdS, легированных железом и алюминием. Методом твердофазного сращивания и последующей высокотемпературной газостатической обработки (HIP-обработки) получены образцы ZnSe с внутренним слоем, легированным ионами железа и алюминия. Установлено влияние условий HIP-обработки на распределение оптически активной примеси в объеме полученных структур.

Работа выполнена по теме госзадания № 0095-2019-0004.

Список литературы

[1] S.Yılmaz, S.B. Törelib et al. // Materials Science in Semiconductor Processing. 2017. Vol.60. Pages 45-52.

Исследование физико-химических свойств трехкомпонентных стекол, содержащих триоксид молибдена

Тушкин Д.О., Замятина Е.В., Замятин О.А.
Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия
E-mail:xef7@mail.ru

Многокомпонентные стекла на основе оксидов тяжелых элементов имеют значительные преимуществах, по сравнению с галогенидными, халькогенидным и др. и перспективны для изготовления оптических фильтров, преобразователей и устройств памяти. Особый интерес имеют теллуритные стекла, модифицированные оксидами различных элементов. Поиску новых составов, обладающих стеклообразующей способностью, посвящено значительное число публикаций. Наиболее перспективными считаются составы на основе цинка и молибдена виду широкого окна прозрачности и приемлемых условий синтеза. Традиционными прекурсорами являются оксиды указанных элементов, тогда как в данной работе применены в качестве исходных веществ неорганические кислоты и соли.

Целью настоящей работы было изучение физических, оптических и термических свойств трехкомпонентных теллурино-цинкатных стекол, полученных из ортотеллуровой кислоты, гептамолибдата аммония и нитрата цинка.

Методом рентгенофазового анализа установлена природа кристаллических фаз, формирующихся в шихте при ее нагревании и в результате принудительной кристаллизации стекол. Показано, что в стеклообразующий расплав переходят фазы сложных оксидов теллура, молибдена и цинка, которые также формируются при кристаллизации стекол.

Оптическое пропускание трехкомпонентных стекол исследовано во всей области прозрачности на спектрометре UV-3600 Shimadzu в диапазон длин волн 0.3 – 3.2 мкм. Установлено влияние макросостава стекла на положение коротковолновой границы пропускания и было зарегистрировано наличие интенсивной полосы поглощения, обусловленной OH-группами.

Термические свойства стекол исследованы методом ДСК и зарегистрированы характерные максимумы, обусловленные процессами стеклования, кристаллизации и плавления. Была выявлена тенденция изменения температуры стеклования от содержания триоксида молибдена в стекле.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и Правительства Нижегородской области в рамках научного проекта № 18−43−520010.

Комплексообразование Co(II), Co(III), Ni(II), Zn(II) с гидразонами, производными пиридоксаля

Фазли А.В., Хохлова А.Ю., Завалишин М.Н., Гамов Г.А.
Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия
E-mail: gashnikova.a@mail.ru

В последние годы наблюдается повышенный интерес к исследованию гидразонов различного строения и их металлокомплексов. Гидразоны обладают рядом замечательных свойств и находят применение в катализе, в качестве индикаторов на различные катионы и анионы, для мониторинга активности эндогенных ферментов, в медицине как, например, противотуберкулезные агенты и т.д. Рутинным стало исследование связывания гидразонов либо их металлокомплексов с биологическими макромолекулами, такими как ДНК и модельные протеины – сывороточные альбумины.

В настоящей работе исследовано комплексообразование Co(II), Co(III), Ni(II), Zn(II) с гидразонами, производными пиридоксаля и гидразидов 2-фуранкарбоновой (PL-F2H), 2-тиофенкарбоновой (PL-T2H), никотиновой (PL-NH) и пиразинкарбоновой (PL-PZ) кислот. Определены константы устойчивости координационных соединений, а также константы скорости окисления кобальта(II) до кобальта(III) (Табл. 1).

Таблица 1. Условные константы устойчивости lg β ионов Co(II), Co(III), Ni(II), Zn(II) с гидразонами, производными пиридоксаля, и константы скорости окисления иона кобальта(II)

Гидразон	PL-F2H	PL-T2H	PL-NH	PL-PZ
$\lg \beta_{Co(II)L2}$	9.93±0.16	10.80±0.41	9.74±0.20	10.25±0.17
$\lg \beta_{Co(III)L2}$	14.79±0.11	14.38±0.25	14.55±0.11	14.46±0.09
$\lg \beta_{Ni(II)L2}$	10.36±0.14	10.36±0.14	9.64±0.19	10.68±0.15
$\lg \beta_{Zn(II)L2}$	9.51±0.14	8.86±0.10	9.04±0.04	9.33±0.07
k'(Co(II)→Co(III)), $мин^{-1}$	0.076±0.005	0.302±0.031	0.110±0.005	0.239±0.020

Все комплексы имеют стехиометрический состав M:L = 1:2. Ион кобальта(II) быстро окисляется до Co(III), будучи связанным в комплекс с гидразоном. Из кинетического эксперимента, в котором регистрировался электронный спектр поглощения комплекса кобальта, возможно вычислить текущие концентрации ионов металла в обеих степенях окисления и, таким образом, рассчитать условную константу скорости процесса окисления и условные константы устойчивости обоих комплексов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования (проект 4.7305.2017/8.9) и совета по грантам при Президенте РФ (проект 14.Z56.18.877-МК).

Оптические свойства стекол системы TeO_2 – ZnO – MoO_3 – WO_3

Федотова И.Г., Замятин О.А., Замятина Е.В.
Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия
E-mail: irina.goreva89@mail.ru

В современной науке и технике становятся все более востребованы материалы с заданным набором физико-химических свойств. Одним из таких материалов являются теллуритные стекла. Свойства стекол в первую очередь определяется набором макрокомпонентов, входящих состав стекла. В настоящее время активно исследуются свойства теллуритных стекол тройных и более сложных систем. Одним из важнейших свойств стекол является их оптическая прозрачность. В связи с этим целью данной работы являлось исследование оптических свойств теллуритных стекол четверной системы TeO_2 – ZnO – MoO_3 – WO_3.

Стеклообразующий расплав заданного состава получали плавлением смеси измельченных бинарных оксидов в фарфоровом тигле при температурах 800 – 1000 ºС в зависимости от состава шихты. Плавление проводили в течение 15 – 20 минут до полного перехода всех компонентов шихты в расплав. Далее стеклообразующий расплав выливали в предварительно нагретую до 280 ºС стальную форму. После охлаждения до комнатной температуры полученные стекла представляли собой прямоугольные пластины толщиной от 2 до 3 мм с двумя плоскопараллельными гранями.

Для исследуемых стекол установлена область прозрачности. В длинноволновой области прозрачности в спектрах присутствуют две полосы с максимумами 3.1 и 4.5 мкм, обусловленные наличием ОН-групп в стекле. Коротковолновый край пропускания стекол исследуемой системы лежит в видимой и ближней инфракрасной областях спектра в зависимости от состава стекла. Положение коротковолнового края пропускания смещается в сторону больших длин волн при увеличении содержания триоксида молибдена в стекле.

Из спектров поглощения стекол системы TeO_2 – ZnO – MoO_3 – WO_3 определены значения энергии Урбаха, которые лежат в интервале от 0.1 до 0.2 эВ в зависимости от состава стекла.

По коротковолновому краю собственного поглощения для исследуемых стекол определены значения оптической ширины запрещенной зоны, которые составили от 0.7 до 2.7 эВ. Для стекол исследуемых составов наблюдалось уменьшение значения оптической ширины запрещенной зоны с увеличением содержания триоксида молибдена в стекле.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ и Правительства Нижегородской области в рамках научного проекта № 18-43-520010.

Изучение фазового состава порошков нанокристаллического оксида вольфрама, полученного гидротермальным методом в присутствии органических модификаторов

Филиппова А.Д.[1,2], Румянцев А.А.[2], Баранчиков А.Е.[2]
[1]*Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Высший химический колледж РАН, Москва, Россия*
[2]*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия*
E-mail: AriFilippova@yandex.ru

В настоящее время функциональные материалы на основе нанокристаллического триоксида вольфрама находят применение в различных областях науки и промышленности: создании фотохромных и электрохромных материалов, газочувствительных сенсоров, катализе. Из литературы известно формирование ряда полиморфных модификаций данного соединения, гидротермальный синтез которых основан на использовании органических модификаторов, например, щавелевой и лимонной кислоты [1]. Область применения материалов на основе порошков получаемого оксида вольфрама зависит от морфологии частиц, фазового состава и оптоэлектронных свойств. Важной задачей является разработка подходов, позволяющих получать порошкообразные материалы с заданными текстурными параметрами, размером и формой частиц.

Целью работы являются разработка методик получения оксида вольфрама в гидротермальных условиях в присутствии глутаминовой кислоты при различных мольных соотношениях реагентов, значениях pH исходных растворов, различных температурах синтеза и изучение зависимости фазового состава от условий синтеза.

В данной работе был проведен ряд синтезов в присутствии глутаминовой кислоты с мольным соотношением W:кислота 2.5:1, 1:1, 1:2.5. В качестве исходного соединения использовали В-паравольфрамат аммония. Температура гидротермальных синтезов составляла 180˚С и 220˚С, продолжительность – 21 час, значение pH реакционной смеси задавали добавлением 2М соляной кислоты. Фазовый состав полученных порошков был исследован методом рентгенофазового анализа. Были определены условия формирования однофазных (m-WO_3, o-$WO_3 \cdot 0.33H_2O$) и двухфазных (m-WO_3/o-$WO_3 \cdot 0.33H_2O$) порошков оксида вольфрама в зависимости от условий синтеза. Методом растровой электронной микроскопии была исследована морфология частиц. Оптоэлектронные свойства порошков оксида вольфрама были изучены с помощью спектроскопии диффузного отражения.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (грант № 18-73-10150).

Список литературы

[1] Navarro J.R.G., Mayence A., Andrade J., et al. // Langmuir. 2014. V. 30. C. 10487–10492.

Область существования пирохлороподобных фаз в тройной системе Rb_2O-Nb_2O_5-$2MoO_3$

Фомина Л.Д., Фукина Д.Г., Сулейманов Е.В.
Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия
E-mail: Lilichka757@mail.ru

Соединения, принадлежащие к структурному типу пирохлора AB_2O_6, представляют большой интерес, так как они проявляют большое количество полезных физических свойств (оптические, сегнетоэлектрические, ионная/электронная проводимость). Благодаря высокой химической вариативности атомов в позициях A и B, появляется возможность получать новые функциональные материалы.

В данной работе продолжается исследование границ существования фазы пирохлора в тройных системах A_2O-Nb_2O_5-$2MoO_3$ (A=Cs, Rb). Ранее было получено соединение $CsNbMoO_6$ и обнаружено, что его структура имеет более низкую симметрию (кубическая сингония, пр.гр. F-43m) относительно идеальной структуры пирохлора AB_2O_6 (кубическая сингония, пр.гр. Fd-3m) [1]. В данной работе было проведено замещение атомов Cs^+ (r = 1,74 Å) в позиции A на менее крупные атомы Rb^+ (r = 1,61 Å) и установлено, что фазы кубического пирохлора $RbNbMoO_6$ с соотношением атомов Nb:Mo=1:1 не образуется. Однако получен ряд твердых растворов $RbNb_xMo_{2-x}O_{6-y}$ (x=1,31-1,625; y=0,16-0,31) (рис. 1), и обнаружено, что они кристаллизуются в структурном типе пирохлора с орторомбической сингонией пр.гр. Pnma. Таким образом, стабилизация структуры пирохлора при изменении катиона в позиции A происходит за счет увеличения количества атомов Nb и приводит к понижению симметрии структуры. Это, вероятно, связано с тем, что Nb^{5+} образует более устойчивое октаэдрическое окружение, чем Mo^{6+}, который более склонен к тетраэдрической координации.

а б

Рис.1. РЭМ-изображение монокристаллов соединения $RbNb_{1,4}Mo_{0,6}O_{5,8}$ (а), РФА соединений $CsNbMoO_6$ и $RbNb_{1,4}Mo_{0,6}O_{5,8}$ (б)

Список литературы

[1] Fukina D.F., Suleimanov E.V., Yavetskiy R.P. // J. Solid State Chem. 2016. V41. P. 64–69.

Сорбция лантана и церия из сернокислых растворов катионитом Purolite C-160

Яковлева О.В., Титова С.М., Абдрахманова А.К., Скрипченко С.Ю.
Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия
E-mail: nakamura211017@gmail.com

В настоящее время одним из перспективных направлений химической технологии является разработка новых и совершенствование уже существующих схем производства редкоземельных металлов (РЗМ). Особое внимание уделяется разработке методов дезактивации концентратов РЗМ, полученных в результате попутного извлечения из технологических растворов скважинного подземного выщелачивания урана. Высокая активность первичных концентратов РЗМ обусловлена присутствием изотопа Ac-227, являющегося дочерним радионуклидом цепочки распада U-235. Очистка РЗМ от актиния возможна с применением сорбционных методов. Обычно предварительные исследования дезактивации концентрата РЗМ ведутся на растворах лантана (моделирование сорбционного поведения Ac) и церия (моделирование сорбционного поведения РЗМ).

Ранее было установлено, что совместную сорбцию La и Ce эффективно осуществлять из сернокислых растворов при помощи сульфокатионита Purolite C-160. Цель данной работы заключалась в определении влияния pH исходного раствора на значения полной динамической обменной емкости (ПДОЕ) катионита по La и Ce.

Эксперимент вели в динамическом режиме из сернокислых растворов, содержащих 10,0-10,3 г/дм^3 церия и 13,5-13,9 г/дм^3 лантана, при соотношении фаз Т:Ж=1:1. При увеличении pH исходного раствора сорбция обоих металлов исследуемым катионитом проходила с большей эффективностью (табл. 1). Максимальные значения ПДОЕ катионита по лантану и церию получены при pH исходного раствора, равном 2,5.

Таблица 1. Значения ПДОЕ катионита Purolite C-160 в зависимости от pH раствора.

pH раствора		0,5	1,0	1,5	2,0	2,5
ПДОЕ, кг/м^3 катионита	La	25,32	29,35	29,00	32,82	33,97
	Ce	27,62	29,93	30,54	35,53	35,99

Таким образом, совместную сорбцию актиния и РЗМ из сернокислых растворов на сульфокатионите Purolite C-160 с целью дезактивации концентрата редкоземельных металлов необходимо вести при pH 2,5.

СЕКЦИЯ 3
Аналитическая химия и экология

Evaluation of integrated environmental risk of manufacturing complexes

Boiko T.V., Abramova A.O., Plashykhin S.V.
National Technical University of Ukraine "Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute", Kyiv, Ukraine
E-mail: alla_abramova@ukr.net

Considering ecological safety as a complex system it is possible to propose as ecological safety indicators of designed industrial object – risk indicator and environmental impact indicators of an industrial object which is implemented as a model of risk assessment using the indicators unification method:

$$R_E = \sum_{i=1}^{m} r_i \,, r_i = a_i \cdot e^{b_i \cdot I_i}, r_{i,k} = c_i \cdot e^{d_i \cdot I_{i,k}} \quad (1)$$

where R_E is an integrated environmental risk; r_i is the risk of changes in the state of the i environmental medium (atmosphere, surface waters, soils); a, b are estimated coefficients related to environmental medium specifics; e is exponential function; I_i is index of estimation of ecological hazard level of an impact on the i environmental medium; $r_{i,k}$ is risk of changes in the state of the i environmental medium by k substance (individual effects assessment for each substance); c, d are estimated constants, which are related to the specifics of a substance of environmental medium; $I_{i,k}$ is an index of estimation of the level of environmental hazard of k substance impact on the i environmental medium [1].

The coefficients associated with environmental medium specifics are obtained using the nonlinear regression method for the following environment pollutions: chemical; noise, infrasonic; ultrasound electromagnetic; vibration; radioactive. Levels of assessment scale for environmental hazard impact on environmental medium (I) and levels of the scale of classification of the risk environmental changes (r) are adopted. Assessment of the level of environmental changes risk for i environmental medium is carried out in accordance with the proposed scale (Table 1).

Table 1.Classification of levels of environmental changes risk

Risk Level	Risk Value R_E ,r_i
unacceptable	$>10^{-6}$
conditionally acceptable	$10^{-6} – 10^{-7}$
acceptable	$10^{-7} – 10^{-8}$
absolutely acceptable	$< 10^{-8}$

On the basis of the obtained value, a decision is made on the acceptability of production complex project for each specific pollutant of the relevant environmental medium and in general.

References

[1] Boyko A.O., Abramova T.V. // Mizhnar. nauk.-prakt. konf. Komp'yuterne modelyuvannya v himiyi i tehnologiyah ta sistemah stalogo rozvitku, 2016. pp. 226–231.

Evaluation of water contamination by PAH in the Seversky Donets River

Kotova V.E.
Hydrochemical Institute, Rostov-on-Don, Russia
E-mail: Valentina.E.Kotova@gmail.com

Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) are known for their carcinogenic and mutagenic properties. PAH are widely ubiquitous in the environment. The main origins are incomplete combustion, oil spills, urban runoff, domestic and industrial wastewater discharges, atmospheric fallout of vehicle exhaust and so on.

So the purpose of this research was to determine priority PAH concentrations and origins in water of the Seversky Donets River. To understand the contamination and distribution of PAHs in the River, water samples were collected from 3 sites along the Seversky Donets River in July, 2019. Sites were located near Kamensk-Shahtinsky (light-urban, urban-influenced and remote locations). Samples were extracted with hexane. Then reduced extracts were fractionated on a microcolumn containing silica to separate PAH [1]. Analyses were performed on HPLC chromatograph with fluorescence detection (Agilent Technologies, Germany).

Fig. 1. HPLC chromatogram of Seversky Donets water sample.

Sum PAH concentrations were found to range between 12 and 34 ng/L. B[a]P and Naph concentrations varied from 0.4 to 1.5 ng/L and from 2 to 6 ng/L, respectively. The maximum concentration was determined for urban-influenced location sample.

Diagnostic ratios were used for PAH origin identification. In this study the ratio of Flu/(Flu+Py) was greater than 0.5 and related to pyrolytic origin. The ratios of B[a]A/(B[a]A+Chry) and (Flu+Py)/(Chry+Phe) indicated that these samples (except for the remote location sample) were mainly contaminated by pyrogenic PAH.

The research represents the study of the PAH concentration levels and indicates that the PAH in the Seversky Donets River obviously derived from a pyrolytic source, mainly from cars and diesel trucks emissions.

References

[1] Kotova V.E., Andreev Yu.A. // Patent No 2646402. 2018.

A chiral voltammetric sensor based on a cyanuric acid modified paste electrode for the recognition and determination of tyrosine enantiomers

Mendesh P.S., Zagitova L.R., Dubrovsky D.I., Zilberg R.A.
Bashkir State University, Ufa, Russia
E-mail: patrisia.mendesh@yandex.ru

Tyrosine(Tyr), 2-amino-3-(4-hydroxyphenyl)propionic acid, is one of amino acids produced in a human body. L-Tyr plays an essential role in the synthesis of neurotransmitters. To determine tyrosine, spectrophotometry, fluorimetry, high performance liquid chromatography, gas and liquid chromatography in combination with mass spectrometry, and capillary electrophoresis are used. However, their application requires the use of expensive instruments and equipment, long sample preparation, and highly qualified personnel. Unlike the above methods, voltammetry enables the quick and easy determination of tyrosine with less cost and high efficiency. We developed an enantioselective voltammetric sensor based on a paste electrode made of Carboblack C graphite carbon black modified with cyanuric acid (CA) for the selective recognition and determination of tyrosine (Tyr) enantiomers. Carboblack C powder was modified in such a way that cyanuric acid forms self-organizing supramolecular layers on the adsorbent surface [1]. Using cyclic voltammetry, electrochemical impedance spectroscopy, scanning electron microscopy, and polarimetry, we optimized the conditions for modifying Carboblack C with cyanuric acid and studied the electrochemical characteristics of the sensor and the conditions for recording voltammograms. The performance of the sensor was estimated under the conditions of differential pulse voltammetry. Optimal conditions for recording differential pulse voltammograms are sweep rate v = 20 mV/s, Britton–Robinson buffer solution with pH = 2.10, holding time t= 30 s. The electrode process of oxidation of Tyr enantiomers on the CA-modified paste electrode made of graphitized carbon black (GCBE) is controlled by diffusion of the electroactive substance to the electrode surface. The sensitivity for modified sensor is equel to 1.91 μA/mM for L-Tyr and 3.81 μA/mM for D-Tyr. Limit of detection is equel to 3.9 μM for L-Tyr and 2.0 μM for D-Tyr. Concentration range is equel to 16 μM to 1.0 mM. The proposed sensor has been successfully used for the quantitative determination of Tyr enantiomers in real objects, that is, human urine and blood plasma. The relative standard deviation values of 1.5–10.5 and 1.4–6.5%, respectively (n= 5, P = 0.95) indicate satisfactory reproducibility of the results of determination. Additionally we successfully approbate this sensor for recognition and determination the L- and D-enantiomers of tyrosine in a mixture. Mechanism of voltammetric determination is presented on figure 1.

Fig.1. Mechanism of voltammetric

References

[1] Zil'berg R.A., Yarkaeva Yu.A., Provorova Yu.R., et al. // Analytics and Control. 2018 V. 22, № 3 P. 292-302.

Recovery of copper (II) by the obtaining cation-exchanger

Turabdzhanov S., Nazirov Z., Turaeva D., Aripov A., Ponamaryova T., Rahimova L.
Tashkent State Technical University named after Islam Karimov,
Tashkent, Uzbekistan
E-mail: latofat.2011@mail.ru.

Ion exchange processes are important process for selection and recovery of some color metal ions from a complex system and for its separation from the other ions. As a result, the investigation of sorption conditions of ion exchange leading to determination properties of the selectivity. For this reason, the study of hydrometallurgical wastewater in the way of increase of sorption selectivity is regarded as an actual problem.

The aim of the present research work is to study the selectivity properties of obtaining cation-exchanger to copper (II) metal ions and evaluation of it sorption capacity [1].

The sample of the obtained cation exchanger examined on the device (Aztec Energy Advanced) (SEM/EDS) after contacting cation exchanger with copper containing industrial wastewater.

a) Ion exchanger until sorption process

b) Ion exchanger after sorption process

The high-molecular basis of ion-exchanger, the so-called ion-exchange matrix, can differ substantially not only in chemical but also in physical structure, depending on the synthesis method [2]. The electronic images of obtaining cation exchanger shows figure (a) which demonstrate elements in the structure of polymer until sorption process. The figure (b) presented selectivity properties of cation exchanger to copper (II) metal ions. The cause of the sorption ability of cation exchanger due to the strong acid group ($-HSO_3H^+$) and ion exchange possibilities of the copper (II) ions. The dates showed that of industrial wastewater and other similar objects with copper ions they can be cleaned studied cation exchanger.

References

[1] Turabdzhanov S.M., Ponamaryova T.V., Yusupova D.A., et al. // Electronic Journal of Chemical Safety. 2018. Vol. 2. Issue 2. P. 173-182.
[2] Turabdzhanov S.M., Rakhimova L.S. // Austrian Journal of Technical and Natural Sciences. Issue 1-2/2016. P.111-113.

Analysis of the risk of the influence of pollutants on the soil

Zaporozhets J.
National Technical University of Ukraine «Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institutr», Kyiv, Ukraine
E-mail: z.juli@bigmir.net

Tasks related to the chemical composition of groundwater are often encountered in simulating the oil recovery processes of an oil field by pumping chemicals, as well as in assessing the effects of the spread of liquid pollutants in groundwater.

A distinctive feature of the tasks associated with modeling the migration of underground fluids and accompanying processes is the lack of geological and geochemical information, as well as heavy processes occurring in the soil layer.

To solve the filtration problem, a mathematical model of the filtration process with an irreversible first-order chemical reaction was used [1]: A → B. This model is an extension of the multicomponent filtration model [2]. A distinctive feature of this model is the replacement of the material balance equation, taking into account the properties and processes of the soil layer, by an equation taking into account chemical kinetics.

Table 1 - Changes in the concentration of nitrate in the filtration process at different points in time.

	Filtration time	Filtering axis	Change in substance concentration	Change filtering speed	Changing the risk of nitrate on the soil.		
№	*t*	*y*	*Cy*	*Vy*	*I*	*R*	*Risk*
0	0	0	0,3	0	0,44817	$7{,}09*10^{-6}$	Conditionally acceptable
1	1	0,5	0,297	-0,478	0,4466	$7{,}03*10^{-6}$	Conditionally acceptable
2	2	1	0,284	-0,896	0,43982	$6{,}77*10^{-6}$	Conditionally acceptable
3	3	1,5	0,248	-1,164	0,42135	$6{,}12*10^{-6}$	Conditionally acceptable
4	4	2	0,212	-1,432	0,40336	$5{,}55*10^{-6}$	Conditionally acceptable
5	5	2,5	0,176	-1,7	0,38586	$5{,}04*10^{-6}$	Conditionally acceptable
6	6	3	0,14	-1,967	0,36887	$4{,}59*10^{-6}$	Acceptable
7	7	3,5	0,104	-2,235	0,3524	$4{,}2*10^{-6}$	Acceptable
8	8	4	0,068	-2,503	0,33646	$3{,}84*10^{-6}$	Acceptable
9	9	4,5	0,032	-2,77	0,32105	$3{,}53*10^{-6}$	Acceptable
10	10	5	0,004	-3,038	0,30617	$3{,}26*10^{-6}$	Acceptable

The results obtained allow us to analyze the change in the concentration of nitrate in the filtration process at different points in time.

References

[1] Zaporozhets J. Zbirnik naukovichh articles of the first international scientific conference, Kiev. 2016. C.203-206

[2] Boyko A., Abramova J., et al. // Schidno-European Journal of Advanced Technologies. 2013. № 6/4(66). C. 14–16.

Суб- и сверхкритические флюиды в вопросах обезвреживания и утилизации отходов

Аетов А.У.[1], Каюмов Р.А.[2], Гумеров Ф.М.[1]
[1]*Казанский национальный исследовательский технологический университет», Казань, Россия*
[2]*ОАО «ВНИПИнефть», Москва, Россия*
E-mail: aetovalmaz@mail.ru

Суб- и сверхкритические флюидные среды в таких важных вопросах, как обезвреживания и утилизации промышленных и бытовых отходов имеют два направления, которые связаны с высокой растворяющей способностью именно сверхкритических сред.

Во-первых – это извлечение ценных или наиболее опасных компонентов из массы отхода и обработка ректификата традиционными методами. Так, например, в работе [1] были описаны методы экстракции радиоактивных нуклидов из радиоактивных отходов, отработанного топлива и дезактивация поверхностей, подвергшихся загрязнению радионуклидами.

Во-вторых – это вариант использования сверхкритических сред для проведения реакций. Использование данного процесса для утилизации сточных вод, в которых содержатся стабильные трудноокисляемые вещества, довольно-таки привлекательно. Проделанные авторами работы исследования [2-4] показали, что утилизация и обезвреживание отходов химической промышленности, с использование сверхкритических флюидных технологий даст возможность с успехом заменить традиционные методы.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (№ 18-29-06041).

Список литературы

[1] Леменовский Д.А., Баграташвили В.Н. // Соросовский образовательный журнал. 1999, № 10.
[2] Aetov A., Mazanov S., Zaripov Z., Gumerov F. // Matec Web of Conference. International Scientific Conference on Energy, Environmental and Construction Engineering EECE-2018. 2018. V. 245. P. 1-4.
[3] Aetov A.U., Mazanov S.V., Gabitova A.R., et al. // Journal of Engineering and Applied Sciences. 2019. V. 14. Is. 1. P. 265-269.
[4] Mazanov S.V., Aetov A.U., Usmanov R.A., et al. // RUSSIAN JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY B. 2019. V. 13. Is. 7. P. 1-4.

Высокочувствительное газохроматографическое определения диалкил-*о*-фталатов в N-толуоле

Розана Айроса
Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н. И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия
E-mail: k658995@mail.ru

Эфиры *о*-фталевой кислоты негативно влияют на здоровье людей. ПДК диалкил-*о*-фталатов составляют 3,0 – 0,008 мг/л для питьевой воды и 3,0 – 0,007 мг/м^3 для воздуха, поэтому эти соединения необходимо контролировать высокочувствительными методами. Для повышения чувствительности определения *о*-фталатов в воде применяется метод экстракции. Важнейшее требование к экстрагентам – чистота. Одним из перспективных экстрагентов является толуол. Поэтому нами проведено газохроматографическое определение примесей фталатов в толуоле.

Для хроматографического разделения и определения примесей применяли газовый хроматограф Хромос ГХ-1000 и хромато-масс-спектрометр Finnigan Focus DSQ II с квадрупольным масс-анализатором и кварцевыми капиллярными колонками TR-5ms 30 м × 0.25 мм × 0.25 мкм и DB-5ms 30 м 0.25 мм × 0.10 мкм с полисилоксановой неподвижной жидкой фазой, содержащей 5%-фенильных и 95%-метильных групп. В качестве газа-носителя использовали гелий 60 (ТУ 0271-011-45905715-02). При анализе применяли метод термофокусирования, который заключается в концентрировании примесей в начальном участке капиллярной колонки. Пробу вводили в режиме без деления потока газа-носителя. Начальная температура колонки составляла 50°С. Эта температура поддерживалась 1 мин. Далее температура колонки программировалась со скоростью 40°С/мин до 120°С, а затем со скоростью 50°С/мин до 280°С (10 мин). Селективное газохроматографическое детектирование проводили детектором электронного захвата, он обладает высокой чувствительностью и селективностью к эфирам *о*-фталевой кислоты. Предварительное установление природы примесей проводили по временам удерживания. Уточнение идентификации примесей осуществляли масс-спектрометрически с использованием масс-спектров базы данных NIST. Установлено присутствие диэтил-, дибутил- и бис-(2-этилгексил)фталата. Количественный анализ проводили методом абсолютной градуировки. Достигнуты пределы обнаружения примесей на уровне 1 - 10^{-1} мг/л.

Вольтамперометрический сенсор с селектором на основе комплекса меди с оптически активными аминокислотами для экспрессной идентификации и распознавания энантиомеров метионина

Акбашева Ф.С., Михайлова А.С., Элиулиева Р.Ф., Зильберг Р.А.
Башкирский государственный университет, Уфа, Россия
E-mail: akbashevafrida17@gmail.com

Появление энантиомерных лекарственных препаратов требует развития соответствующих аналитических методов определения отдельных энантиомеров. Для этих целей применяют методы хиральной хроматографии, масс-спектрометрии, капиллярного электрофореза, электрохимические (вольтамперометрические) сенсоры и др. Интерес к энантиоселективным вольтамперометрическим сенсорам обусловлен потребностью фармацевтики и медицины в доступных и технологичных портативных устройствах, которые позволяют проводить анализы без сложного процесса предварительной пробоподготовки, для экспрессного контроля качества лекарственных средств и биологически активных добавок.

Метионин является незаменимой серосодержащей аминокислотой, выполняющий функцию донатора подвижных метильных групп для фосфолипидов. Важную роль в проявлении лечебных свойств метионина играет оптическая активность, поскольку энантиомеры аминокислот могут оказывать совершенно разное влияние на организм. Эта аминокислота существует в двух энантиомерных конфигурациях, L-конфигурация является биологически активной, в то время как D-энантиомер является бесполезным, а в некоторых случаях приводит к побочным явлениям [1].

В данной работе предложен вольтамперометрический сенсор на основе стеклоуглеродного электрода, модифицированного оксидом графена **с** селекторами на основе комплекса меди с оптически активными аминокислотами (L-аланин-L-аргининат меди (II)) для определения энантиомеров метионина. Разработаны методики для экспрессной идентификации и распознавания энантиомеров метионина, метионин содержащих лекарственных соединений. Такой сенсор представляет интерес не только для химического анализа, но и при создании достаточно простых, недорогих и удобных в эксплуатации портативных устройств для экспрессного контроля оптической чистоты веществ.

Список литературы

[1] Кабирова Л.Р., Дубровский Д.И., Никонова Н.А. и др. // Известия Уфимского научного центра РАН. 2019. №2. С.15-20.

Идентификация и количественное определение флавоноидов зеленого чая методом ТСХ

Улесов А.С., Ананьев В.А.
Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия
E-mail: Ulesov.As@yandex.ru

Флавоноиды с каждым годом привлекают все больший интерес ученых обусловленный их широким распространением и большим спектром биологического действия. В следствие этого возникает необходимость в универсальных и простых способах определения флавоноидов.

Простым и экономичным способом идентификации и определения количественного содержания флавонойдов может является метод ТСХ. В данной работе рассматривалась возможность применение этого метода для количественного определения флавоноидов в зеленом чае. Зеленый чай имеет высокое содержание флавонойдов и является подходящим источником для их выделения.

В работе строили градуировочный график для рутина, с использованием стандартов. Экстракцию флавоноида проводили раствором этанола в воде по методики указаной в работе [1]. Для экстракта брали навеску чая массой 1,000 г и экстрагент в объеме 35 см^3, общий объем экстракта доводили в мерной колбе до 50 см^3. Аликвоту готового экстракта пропускали через картридж наполненный сорбентом марки Strata SI-1 Silica и Strata C-18-E.

По окончанию пропускания экстракта, картриджи промывали дистиллированной водой и этилацетатом которые собирали и в последствии анализировали. Полученные растворы анализировались методом ТСХ на пластинках, покрытых силикагелем марки Sorbfil. Пробы наносили микрошприцом объема 1,00 мкл. Для проявления использовали аммиак.

В результате хроматографии было определено содержание рутина в пробе в интервале, соответствующему градуировочному графику. После проявления хроматограмму сканировали, и обрабатывали с помощью программы «Sorbfil Videodensitometer». Для определения количественного содержания рутина была проведена математическая обработка площади пятна анализируемого раствора и стандартных растворов.

Была определена концентрация рутина в растворе на уровне C = (0,1± 0,1) мг/см3, что соответствует массовой доли w = (0,5 ± 0,5) % рутина в чае. Видим, что величина доверительного интервала составляет 100% от среднего значения, что говорит о том, что данный метод и условия позволяют произвести полуколичественный анализ на содержание флавоноидов.

Список литературы

[1] Naşcu-Briciu R.D., Cobzac S.C., Baciu S. //Analytical Letters. 2011. P. 2865-2875.

Повышение селективности ионохроматографического определения хлоруксусных кислот в водопроводной воде

Боброва В.А., Баштанова Ю.О., Сироткин Р.Г., Елипашева Е.В.
Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия
E-mail: vika_v_bobrova@mail.ru

Ионная хроматография с кондуктометрическим детектированием (ИХ-КД) является современным чувствительным методом определения различных примесей в водных пробах. Одной из самых обширных групп загрязнителей водопроводной воды являются побочные продукты дезинфекции, образующиеся в результате обеззараживания воды хлором и гипохлоритом натрия. Сюда входят различные хлорсодержащие органические соединения, среди которых интерес представляют хлоруксусные кислоты (ХУК). В связи с повышающимися требованиями к качеству водопроводной воды возникает проблема определения низких концентраций указанных примесей, что осложняется высоким содержанием матричных компонентов в анализируемых образцах воды.

Установлено, что мешающее влияние при определении моно-, ди- и трихлорацетат-ионов в пробах водопроводной воды в большей степени обусловлено примесями Cl^-, CO_3^{2-} и SO_4^{2-}. Представляется возможным повысить избирательность анализа с использованием диодно-матричного детектирования. Данный детектор позволяет получить трехмерный спектр поглощения в области длин волн от 190 до 800 нм. Повышение селективности анализа возможно за счет оптимизации хроматограмм путем установки длины волны, отвечающей максимуму светопоглощения определяемого аниона. Важной задачей исследований являлся подбор состава элюента (отсутствие светопоглощения в области длин волн от 190 до 300 нм) и условий проведения анализа. Разделение моно-, ди- и трихлорацетат-ионов в присутствии смеси матричных компонентов осуществляли на различных сорбентах («ANIEKS-N», «ОКА-I», «ХИКС» «КАНК-Аст»). Экспериментально установлены оптимальные значения длин волн, состав карбонатного элюента (соотношение $NaHCO_3/Na_2CO_3$) и скорость потока элюента, позволяющие надежно идентифицировать определяемые компоненты в присутствии F^-, Cl^-, NO_3^-, Br^-, CO_3^{2-}, SO_4^{2-} и CH_3COO^- - ионов.

Хроматографическое определение сульфаниламидов в биологических жидкостях с предварительным микроэкстракционным извлечением

Богданова П.Д., Вах К.С.
Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия
E-mail: paulinebogdanova@gmail.com

Сульфаниламиды являются важным классом лекарственных веществ, обладающих антибактериальной активностью. К числу сульфаниламидов, используемых в медицинской практике, можно отнести сульфаметоксазол, сульфадимезин и сульфапиридин (рис. 1). Современная медицинская практика направлена на персонализированный подход к лечению конкретного пациента, что требует более тщательного наблюдения и контроля содержания лекарственных веществ, в том числе антибактериальных, в биологических жидкостях пациента с целью регулирования дозирования лекарственных препаратов. Учитывая тот факт, что биологические жидкости представляют собой сложные по составу матрицы, их анализ требует проведения дополнительной стадии извлечения и/или концентрирования целевых аналитов. В этом случае наиболее предпочтительными являются методы жидкостной микроэкстракции, которые требуют минимальных объемов как экстрагента, так и самой пробы, что немаловажно при анализе биологических жидкостей.

Для определения сульфаниламидов в биологических жидкостях разработана новая схема дисперсионной жидкостно-жидкостной микроэкстракции, предполагающей in-situ образование фазы экстрагента и ее диспергирование в водной фазе пробы. В качестве экстрагента использовали дециламин, который в водной фазе образует изотропный раствор, однако при введении в пробу тимола наблюдался феномен in-situ формирования микрокапель экстрагента, в которые извлекаются целевые аналиты. Для определения сульфаниламидов, сконцентрированных в органической фазе, использовали ВЭЖХ с ультрафиолетовым детектированием. Были исследованы параметры, влияющие на эффективность экстракции: тип и объем экстрагента, объем пробы, время экстракции, оценены коэффициенты распределения и концентрирования. Диапазон определяемых концентраций составил 0,05 – 50 мг/л для сульфаметоксазола, сульфадимезина и сульфапиридина. Предел обнаружения равен 0,02 мг/л для сульфаметоксазола, сульфадимезина и сульфапиридина.

Рис. 1. Структурные формулы сульфаниламидов: сульфаметоксазол (а), сульфадимезин (б), сульфапиридин (в).

Авторы выражают благодарность гранту РНФ (Грант 19-73-00067) за финансовую поддержку.

МГК-анализ вольтамперных временных рядов водорастворимых витаминов в условиях циклической вольтамперометрии

Богуславский В.Б.[1], Максютова Э.И.[1], Акимова И.В.[2], Сидельников А.В.[2]
[1]*Башкирский государственный университет, Уфа, Россия*
[2]*Уфимский государственный нефтяной технический университет, Уфа, Россия*
E-mail: boguslavskiy97@yandex.ru

Витамины представляют собой низкомолекулярные органические соединения различной химической природы, необходимые для осуществления жизненно важных биохимических и физиологических процессов в живых организмах. Организм человека или животных не обладает способностью синтезировать витамины или синтезирует некоторые из них в недостаточном количестве. Поэтому основным источником витаминов в готовом виде является пища. Витамины обладают исключительно высокой биологической активностью и требуются организму в небольших количествах – от нескольких мкг до нескольких мг в день. В случае недостатка витаминов организм может получать их из лекарственных препаратов или биологически активных добавок.

В аналитической химии в последние годы стали активно применяться методы хемометрики, которые позволяют с использованием математических и статистических методов получать химическую информацию, описывать химические системы и изменения в них. Данные методы решают также задачи классификации, идентификации и распознавания исследуемых объектов.

В данной работе показана возможность распознавания биологически активных веществ с использованием вольтамперометрии и методов хемометрики. В качестве исследуемых объектов взяли водорастворимые витамины – B1, B2, B6, B12, PP (B3) и C. Было изучено вольтамперометрическое поведение исследуемых объектов на немодифицированном и модифицированном электродах. С использованием методов хемометрики, а именно метода главных компонент (МГК), было показано, что на графике счетов МГК-моделирования исследуемые витамины отличаются между собой. Наличие маркера (анилинового мономера) в исследуемых растворах позволяет улучшить деление и получить четкие кластеры отдельных витаминов, что позволяет их отличать между собой.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 17-43-020232 р_а).

Распознавание метионин содержащих препаратов с использованием золотых электродов, модифицированных полиариленфталидами

Винайко Е.В., Карпова Я.В., Исламуратова Е.Н., Яркаева Ю.А.
Башкирский государственный университет, Уфа, Россия
E-mail: lvinayko@mail.ru

Метионин (Мет) (2-амино-4-метилтиобутановая кислота) – одна из важнейших для человека незаменимых аминокислот. Метионин, являясь серосодержащей аминокислотой, может связываться с металлами посредством сильного взаимодействия. Это свойство метионина позволяет использовать для его определения золотой электрод [1]. В данной работе для распознавания Мет содержащих препаратов различных производителей предложены вольтамперометрические сенсоры и сенсорная система на основе золотых электродов, модифицированных «умными» полимерами. В качестве таких полимеров использованы полиариленфталиды (хлорированные полифталидилиденфлуорен (ПФФ-Cl) и полифталидилидендифенил (ПФД-Cl) и бромированный полифталидилидендифенил (ПФД-Br)). Показано, что предложенная сенсорная система позволяет с высокой точностью распознать препараты Мет. Для оценки возможности распознавания препаратов, содержащих Мет, различных производителей была выполнена хемометрическая обработка данных. Вольтамперограммы были преобразованы с помощью метода главных компонентов (МГК) и перенесены в новую систему координат, которая называется системой главных компонент (ГК), где каждая вольтамперограмма представлена одной точкой (рис. 1).

Рис. 1. Графики счетов МГК-моделирования вольтамперограмм 1 мМ растворов реальных объектов различных производителей, содержащих Мет, с использованием Au/ПФД-Cl (а), Au/ПФД-Br (б), Au/ПФФ-Cl (в) и сенсорной системы на их основе (г).

Видно, что вольтамперограммы образцов относятся к разным кластерам на графиках счетов МГК-моделей, при этом на сенсоре Au/ПФД-Cl кластеры образцов Мет 3 и Мет 4 (рис. 1а), а также на сенсоре Au/ПФФ-Cl кластеры образцов Мет 2 и Мет 3 (рис. 1в), пересекаются. Можно сделать вывод, что использование сенсорной системы, такой как «электронный язык», значительно увеличивает процент правильно распознанных образцов по сравнению с регистрацией вольтамперограмм на одном датчике.

Список литературы

[1] Tan W.T, Goh J.K. // Electroanalysis. 2008. Vol.20. No.22. P.2447-2453.

Изучение сорбции органических молекул на модифицированных смешанной структурой меламин – урацил сорбентах

Панфилова Н.И., Гильмиярова Л.Р., Гайнуллина Ю.Ю.
Башкирский государственный университет, Уфа, Россия
E-mail: umashkova@mail.ru

Создание и изучение высокоупорядоченных на атомарном уровне структур представляет собой важную задачу нанохимии. Одним из перспективных видов таких материалов являются супрамолекулярные структуры. Особенностью таких структур является их способность к самосборке на различных поверхностях и с определённым уровнем архитектуры, что играет большое значение в современной наноинженерии. В связи с этим, возникает необходимость в разработке методов изучения самосборки таких структур. Наибольшую популярность получил метод сканирующей туннельной микроскопии, который позволяет напрямую визуализировать взаимное расположение молекул на проводящих ток поверхностях. Однако главным недостатком метода является невозможность оценить макроскопические характеристики поверхности. Поэтому актуальна разработка дополнительных подходов к изучению супрамолекулярных ансамблей. Одним из таких методов может выступать обращённая газовая хроматография, позволяющая получить информацию о свойствах поверхности путём анализа адсорбции на ней органических молекул различного строения и полярности.

В работе изучены сравнительные термодинамические характеристики сорбции тест-сорбатов, представителей различных классов органических соединений на сорбентах с нанесённой смешанной супрамолекулярной структурой меламин – циануровая кислота. В качестве исходных сорбентов для модифицирования был выбран пористый полимер Dowex V 503 и инертный носитель Inerton NAW (Чехия). Адсорбция органических молекул на каждом из полученных образцов сорбентов была исследована методом обращённой газовой хроматографии в режиме бесконечного разбавления.

В работе было установлено, что в случае нанесения смешанной структуры на поверхность пористого полимера Dowex V 503 наблюдаются размерные эффекты на паре гексан – гептан. Это свидетельствует о наличие полости в данной структуре. Такая же смешанная структура на поверхности инертного носителя Inerton NAW также имеет размерные эффекты в ряду алканов (пара гексан – гептан). Однако, для последнего сорбента в гомологическом ряду спиртов размерных эффектов нет, но в случае пористого полимера Dowex V 503 есть размерный эффект для C4-C5.

Таким образом, смешанная структура меламин – урацил на различной по природе поверхности сопровождается размерными эффектами.

Распределение полициклических ароматических углеводородов между твердой и жидкой фазами в процессе деасфальтизации пиролизного масла

Генарова Т.Н.[1], Лещев С.М.[2]
[1]*Институт тепло- и массообмена имени А.В. Лыкова НАН Беларуси, Минск, Беларусь*
[2]*Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь*
E-mail: tatiana-susliako@mail.ru

Пиролизные масла, полученные из отработанных автомобильных шин, содержат значительные количества полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) в виде сложных смесей. ПАУ относятся к вредным химическим соединениям, степень токсичности которых зависит от структуры вещества.

Достаточно часто при изучении состава пиролизных масел образцы подвергают деасфальтизации низкомолекулярным алканом (н-гексан, н-гептан) для осаждения тяжелых смолистых веществ и асфальтенов, а также продления срока службы дорогостоящего оборудования (например, комплектующих ГХ-МС прибора). В настоящее время открытой остается проблема извлечения ПАУ из пиролизного масла при деасфальтизации. Вероятно, тяжелые многоядерные ароматические углеводороды соосаждаются с асфальтенами и смолистыми веществами. Целью работы является исследование распределения ПАУ между твердой и жидкой фазами в процессе деасфальтизации пиролизного масла.

Обнаружено, что пиролизное масло содержит около 6% смолистых веществ и асфальтенов. Для количественного анализа полициклических ароматических углеводородов в осажденных смолистых веществах и асфальтенах к смолистым веществам и асфальтенам, полученным при деасфальтизации пиролизного масла н-гексаном, добавляли теплый н-гексан, нагретый до 40 °С. Затем проводили декантирование раствора и последующий ГХ-МС анализ 16 приоритетных ПАУ в полученном экстракте.

Изучен процесс деасфальтизации пиролизного масла при разбавлении его н-гексаном. Обнаружено, что при деасфальтизации происходит селективное осаждение большинства многоядерных ароматических углеводородов в твердую фазу, причем, чем крупнее молекула арена, тем больше ее степень соосаждения из жидкой фазы в твердую.

Работа выполнена при финансовой поддержке Белорусского Республиканского фонда фундаментальных исследований (проект №Х19РМ-014 от 02.05.2019).

Твердофазный сенсор для определения железа(III) в водных объектах методом спектроскопии диффузионного отражения

Гераскевич А.В.[1,2]
[1]*Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Томск, Россия*
[2]*Институт мониторинга климатических и экологических систем СО РАН, Томск, Россия*
E-mail: ellinformalin@gmail.com

Несмотря на обилие методик количественного анализа ионов железа(III), отсутствуют экспресс-методы, позволяющие быстро и достоверно определять концентрации Fe(III) в водных объектах. На примере методики сорбционно-спектроскопического определения ионов Fe^{3+} [1] предложен твердофазный сенсор для экспрессного определения Fe(III) методом спектроскопии диффузионного отражения, позволяющий сократить пробоподготовку и уменьшить время проведения анализа.

В качестве сорбента для концентрирования ионов железа(III) использовались пластинки для тонкослойной хроматографии – силикагель, нанесенный на полиэтилентерефталатную основу. В качестве реагента, образующего окрашенный комплекс с ионами Fe^{3+}, применялся феррон. Его закрепление на поверхности сорбента затруднено вследствие взаимного отталкивания сульфогрупп реагента и поверхности гидроксильных групп сорбента. Для решения этой проблемы поверхность сенсора предварительно обрабатывалась полигексаметиленгуанидином (ПГМГ).

В работе определено необходимое время контакта пластинок с растворами железа(III) различной концентрации. На основании кинетики сорбции Fe^{3+} установлено, что сенсор можно использовать для концентраций железа(III) не выше 5 мг/дм^3, время сорбции составляет 20 минут.

Градуировочный график, построенный по пяти точкам в координатах R – $\lg(C_{Fe(III)})$, описывается уравнением: $R = -0{,}490 \cdot \lg(C_{Fe(III)})$ (r = 0,996). Линейность графика сохраняется во всем исследуемом диапазоне концентраций.

Разработанный сенсор был применен для определения содержания Fe(III) в поверхностных водах Томской области. Результаты измерения концентраций железа(III), определенные с помощью твердофазного сенсора, хорошо согласуются со значениями, полученными методом спектрофотометрии в растворах.

Предложенный подход дает возможность разработать специальное компактное устройство для проведения сорбционно-спектроскопического анализа определяемых компонентов на пластинках.

Список литературы

[1] Дидух С.Л. // Журнал аналитической химии. 2018. Т. 73. № 3. С. 189–197.

Новый метод определения ионов золота(III) непосредственно в органической фазе

Турабджанов С.М., Отакузиева В.И., Каюмова И.К., Гиясов А.Ш.
Ташкентский государственный технический университет им. И. Каримова, Ташкент, Узбекистан
E-mail: anvar_giyasov46@mail.ru

В настоящей работе обсуждается новый селективный, простой метод, основанный на экстракции хлоридного комплекса золота (III) инертными органическими растворителями и определение его непосредственно в органической фазе [1].

Исследование экстракции золота (III) хлороформом в зависимости от концентрации водород-ионов, хлорид-ионов и ДМФА показало, что оптимальными условиями экстракции золота (III) являются: 0,5 – 6,0 г-ион/л по водород-ионов, 0,06 – 2,5 г-ион/л по хлорид-ионов; 13 – 26 % (по объёму) по ДМФА и встряхивая фаз 5 – 10 с. Результаты определения золота (III) в присутствии посторонних ионов, где ошибка определений не превышает 2 – 5 % приведены в табл.

Таблица 1. Определение золота (III) в присутствии потусторонних ионов*

M	M/Au	M	M/Au	M	M/Au	M	M/Au
Ag (I)	200	Mn (II)	10000	Cr (III)	2000	W (VI)	2000[2]
Ag (I)	1500	Cd (II)	8000	Ti (IV)	1500	Mo (VI)	1500
Pb (II)	200	Hg (II)	1000	Sn (IV)	5000	Te (VI)	3000
Pb (II)	2000[3]	Bi (III)	2000	Pt (IV)	200	Os (VIII)	5000
Zn (II)	50000	Fe (III)	3000	Se (IV)	300	NaF	5000
Ca (II)	20000	Iu (III)	1500	Zr (IV)	1500	NO_3^-	6000
Ba (II)	20000	Al (III)	1500	Sb (V)	150	PO_4^{-3}	2000
Cu (II)	2000	Ga (III)	1000	Sb (V)	3000[2]	винная кислота	10000
Ni (II)	3000	La (III)	2000	As (V)	2000	лимонная кислота	10000
Co (II)	3500	Tl (III)	100	U (VI)	1000	тионалид	10000
Pd (II)	200	Tl (III)	1000[1]	W (VI)	150		
Be (II)	200	Th (IV)	2000	Mn (VII)	100		

* M – ион или соединение; M/Au – допустимое отношение к золоту по массе; **1** – в присутствии 100 мг тионалид; **2** – в присутствии 0,2 г винной кислоты; **3** – после нагревания раствора о осадком на водяной бане в течение 2 - 3 мин.

В условиях экстракции золота (III) частично экстрагируются ионы таллия (III) и сурьмы (V), однако небольшие количества эти ионы не мешают определению золота. Мешающие влияния таллия (III) и сурьмы в небольших кратных количествах устраняют добавлением в экстракционную смесь тионалида и винной кислоты соответственно.

Список литературы

[1] Лобанов Ф.И., Нуртаева Г.К., Ергожин Е.Е. // Изд-во “Наука”. Алма-Ата. 1983. С. 92.

Вольтамперометрический сенсор на основе полиэлектролитного комплекса хитозана и аминокислотного комплекса меди для распознавания и определения энантиомеров триптофана

Ефимова Е.Б., Загитова Л.Р., Терес Ю.Б., Зильберг Р.А.
Башкирский государственный университет, Уфа, Россия
E-mail: efimova-ekaterina-96@mail.ru

Все чаще в практике фармацевтического производства появляется такое понятие, как «лекарственный препарат энантиомерной чистоты». Это объясняется тем, что применение чистых энантиомеров лекарственных препаратов, а не рацемических смесей во много раз повышают эффективность средства. За физиологические свойства определенного лекарственного вещества отвечает только один из энантиомеров, в то время как другой в лучшем случае не обладает биологической активностью, а в худшем – может быть токсичными для организма. В связи с этим, важной задачей является развитие аналитических методов определения и распознавания D- и L-энантиомеров. Для надежного установления природы изомера используют сочетание вольтамперометрических и хемометрических методов. Это сочетание дает возможность создания простых экспрессных систем по контролю качества лекарственных препаратов, что представляет собой актуальную задачу.

В качестве анализируемых объектов выбрали D- и L-триптофан (Trp). Вторичная аминокислота играет важную роль в организме человека, недостаток L-Trp может вызывать ряд хронических заболеваний.

При разработке энантиоселективных вольтамперометрических сенсоров основной задачей является создание хиральной поверхности электрода. Хитозан является хиральной макромолекулой, но растворимость и недостаточная стабильность пленок хитозана в водных растворах ограничивает его использование в качестве хирального селектора. Поэтому был использован полиэлектролитный комплекс хитозана с натриевой солью сукцинамида хитозана (ПЭК) [1]. Как показывают полученные эсперементальные данные эффективность распознавания энантиомеров возрастает при введении в пленку аминокислотного комплекса меди (бис-L-фенилаланинат меди (II) (L-Phe)Cu^{2+}(L-Phe). Таким образом, нами разработан новый энантиоселективный вольтамперометрический сенсор для определения и распознавания энантиомеров триптофана.

Список литературы

[1] Zilberg R.A., Maistrenko V.N., Kabirova L.R., Dubrovsky D.I. // Analytical Methods. 2018. V. 10. № 16. P. 1886-1894.

Комплексный подход к определению элементного состава нефтепродуктов и катализаторов нефтепереработки

Павлычева М.Н., Шнейдер Б.В., Жмаева Е.В.
ООО «Объединенный центр исследований и разработок», Москва, Россия
E-mail: ZhmaevaEV@rn-rdc.ru

Современная нефтепереработка - многостадийный процесс, на каждой стадии которого требуется определение различных физическо-химических характеристик, в том числе и элементного состава. Для этих задач нередко требуется определять большую часть элементов периодической системы Менделеева при их содержании от уровня ppb до десятков процентов в различных по свойствам нефтепродуктах и катализаторах нефтепереработки. Методики анализа, регламентированные нормативной документацией, не всегда соответствуют актуальным запросам со стороны нефтеперерабатывающей промышленности. В связи с этим разработка новых методов анализа нефтепродуктов и катализаторов нефтепереработки является важной задачей, требующей, в том числе, общего комплексного подхода, позволяющего прогнозировать оптимальные пути научных исследований. На основании научно-исследовательской работы, проведенной в аналитической лаборатории ООО «РН-ЦИР», был сформулирован общий подход к элементному анализу нефтепродуктов и катализаторов нефтепереработки, включающий в себя: подбор оптимальной процедуры пробоподготовки в зависимости от свойств анализируемого объекта, а также качественного и количественного элементного состава; подбор инструментальных методов определения содержания элементов (атомно-абсорбционный, масс-спектрометрический и атомно-эмиссионный с индуктивно-связанной плазмой), обусловленного не только требованиями к анализу, но и способом пробоподготовки. Разработанный комплексный подход был использован для решения следующих научно-исследовательских задач: 1. Исследование и разработка способов определения металлов в легких углеводородах (бензинах, дизельных топливах) с применением методов атомно-эмиссионной спектроскопии, в сочетании с кислотным разложением образцов в аналитических автоклавах. 2. Исследование и разработка способов определения примесных металлов и неметаллов (C, H, N, S, O) в различных углеводородах (бензин, дизельное топливо, гудрон и т.д.) с применением методов атомно-эмиссионной спектроскопии и пиролитической хроматографии, в сочетании с кислотным разложением образцов в аналитических автоклавах и высокотемпературном сплавлении. 3. Исследование и разработка способов определения примесных и матричных элементов в исходных и отработанных катализаторах нефтепереработки, сочетающие различные способы пробоподготовки с измерением содержания элементов подходящими аналитическими методами. Применение данного комплексного подхода позволило выбрать оптимальные сочетания способов пробоподготовки и определения элементов в нефтепродуктах и катализаторах нефтепереработки, а также разработать методики определения элементов, определение которых традиционными методами (с использованием озоления, разбавления органическими растворителями и др.) не представлялось возможным или было связанно со значительными трудностями (элементы, образующие летучие соединения, сера, фосфор в средних и тяжелых углеводородах, примесные металлы в отходах нефтепереработки и катализаторах). Для ряда элементов удалось достигнуть более низких пределов обнаружения по сравнению со стандартными методиками; снизить трудозатраты на анализ.

Хиральный сенсор на основе модифицированного 3,4,9,10-перилентетракарбоновой кислотой пастового электрода для вольтамперометрического определения энантиомеров варфарина

Загитова Л.Р., Михайлова А.С., Южанинова Н.А., Каримова Г.Р., Зильберг Р.А.
Башкирский государственный университет, Уфа, Россия
E-mail: kabirova.lian@ya.ru

Варфарин является лекарственным препаратом и относится к группе антикоагулянтов. Он предотвращает тромбообразование и способствует улучшению кровообращения в органах и тканях. Повышенное свертывание крови способно привести к серьезным последствиям для здоровья, таким, как инфаркт миокарда, острое нарушение мозгового кровообращения, тромбоз легочных артерий, тромбоз артерий и вен нижних конечностей. Клинически доказано, что S-энантиомер варфарина является в 5 раз более активным, чем его R-форма, однако главным образом лекарственные препараты на основе варфарина доступны как рацемическая смесь. Поэтому определение и распознавание энантиомеров варфарина является одной из важных задач в аналитической химии.

Наиболее значимым вопросом хирального определения энантиомеров является подбор хирального селектора. Большинство разработок в этой области базируется на использовании комплексов включения, полимеров с молекулярными отпечатками, наноматериалов, и других хиральных селекторов на основе органических и неорганических структур. Имеется большое число соединений, обширно применяемых в качестве хиральных селекторов, обладающих ассиметрическим атомом. Однако явление хиральности не ограничивается лишь понятием центра хиральности, всё больший интерес среди исследователей вызывает супрамолекулярная хиральность.

В данной работе для определения энантиомеров варфарина использовалась вольтамперометрический сенсор на основе пастового электрода из графитированной сажи Carboblack C, модифицированной 3,4,9,10-перилентетракарбоновой кислотой. Хиральная платформа генерируется из молекул кислоты в результате индуцирования хиральности при самосборке на поверхности частиц графитированной сажи. Условия модификации графитированной сажи были оптимизированы с помощью циклической вольтамперометрии, электрохимической импедансной спектроскопии, сканирующей электронной микроскопии. Изучены электрохимические и аналитические характеристики предложенного сенсора и оптимальные условия регистрации вольтамперограмм. Предложенный сенсор использован для определения R- и S-варфарина в смеси, а также в биологических жидкостях.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-33-90182.

Исследование влияния градиентного элюирования на хроматографические параметры сигналов сесквитерпеновых лактонов

Исаков Д.А.
Сибирский государственный медицинский университет Минздрава России ЦНИЛ, Томск, Россия
E-mail: den.isakov.1998@mail.ru

В настоящее время группой ученых СибГМУ проводятся исследования противоописторхозного действия экстрактов василька шероховатого (лат. *Centauréa scabiósa*), содержащих гроссгемин и цинаропикрин.

Гроссгемин

Цинаропикрин

Рис 1. Молекулярные формулы исследуемых сесквитерпеновых лактонов

Сухой экстракт растворяли в смеси ацетонитрил: вода в соотношении 1:1, анализ осуществляли на ВЭЖХ системе "Ultimate 3000"с применением колонки «Luna C18(2) 5мкм» 250 × 4,6 мм («Phenomenex», США) в режиме градиентного элюирования. Время анализа составило 30 минут, объем вводимой пробы – 20 мкл, скорость потока – 1 мл/мин. Хроматограммы зарегистрированы и обработаны при помощи программного обеспечения «Chromeleon v.6.80». В процессе разработки методики хроматографирования изменяемыми параметрами являлись – скорость увеличения процентного содержания органического модификатора (ацетонитрил) в составе подвижной фазы (1,34-4,23 %/мин), продолжительность и высота начального плато (2-5 минут и 15-25 %), максимальное содержание ацетонитрила в составе ПФ (50-70 %). Установлено, что при содержании ацетонитрила менее 70% не происходит полного элюирования компонентов экстракта из колонки; при возрастании скорости увеличения процентного содержания ацетонитрила в составе подвижной фазы с 1,34 до 4,23%/мин возрастает ассиметрия пиков для гроссгемина и цинаропикрина соответственно на 39,47% и 26,04%; число теоретических тарелок – на 148,74% и 78,47%, разрешение снижается на 53,05%; при увеличении времени начального плато с 2 до 5 минут возрастает ассиметрия пиков на 8,65% и 9,26%, ЧТТ – на 44,55% и 24,81%, разрешение снижается на 6,33%; при увеличении высоты плато с 15 до 25% снижается ассиметрия на 2,06% и 11,50%; число теоретических тарелок снижается на 75,48% и 56,62%, разрешение возрастает на 15,10%.

Модифицирование сорбционных систем на основе оксида алюминия органическими реагентами

Кайль В.И., Железнова К.А.
Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева, Самара, Россия
E-mail: valeria.kail@mail.ru

В наше время одной из передовых проблем экологии является загрязнение окружающей среды тяжелыми металлами. Данную проблему позволяют решать сорбенты, предназначенные для извлечения ионов тяжелых металлов из водных растворов.

В качестве экспериментальных образцов использовались блочные материалы с варьируемой порозностью, которые подвергались оксидированию по методике [1].

Для модифицирования поверхности оксида алюминия на образцах использовались полифункциональные органические реагенты: нитрозо-р-соль, пирокатехиновый фиолетовый. Выбор был основан на способности данных реагентов образовывать устойчивые комплексы с ионами алюминия в водных растворах и на многообразии входящих в состав молекул функциональных групп [2]. Процесс проводился статическим способом, путем погружения образцов в водные растворы модификаторов.

Для извлечения ионов кобальта из раствора проводили статическую сорбцию: модифицированные образцы погружали в раствор хлорида кобальта до наступления сорбционного равновесия. Количество сорбируемого вещества измеряли спектрометрически.

При извлечении ионов кобальта модифицированными сорбционными системами степень извлечения понизилась. Это может быть связано с тем, что кроме оксида алюминия на поверхности экспериментальных образцов могут присутствовать адсорбционные группы другого рода, которые после модифицирования оказываются перекрытыми.

Таким образом, можно сделать следующие выводы: модифицирование сорбционных систем органическими реагентами снижает их способность к сорбции ионов кобальта из водного раствора, однако использование нитрозо-р-соли в качестве модификатора в несколько раз эффективнее пирокатехинового фиолетового.

Список литературы

[1] Тупикова Е.Н. // дис. канд. хим. наук: защищена: 01.11.2003 . Самара, 2003. 175 с.

[2] Тихомирова Т.И., Кубышев С.С., Иванов А.В. // Журнал физической химии. 2013. Т. 87№ 8. С. 1366-1370.

Оптимизация стадии градуировки при количественном определении эндогенных биомаркеров в выдыхаемом воздухе

Карапетян Д.Д., Игитханян А.Э.
Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева, Самара, Россия
E-mail: dianik2@mail.ru

Развитие и применение анализа выдыхаемого воздуха для диагностики и мониторинга заболеваний сдерживается отсутствием оптимизированного метода количественного определения биомаркеров. При этом точность и скорость анализа зависят от эффективности пробоподготовки и градуировки, которая бы учитывала специфику анализа микроконцентраций в сложной матрице и исключала возможность внесения дополнительных артефактов из окружающей среды [1].

Цель данной работы – изучение возможности применения микросорбционных систем для создания градуировочных газовых смесей, содержащих микроконцентрации эндогенных биомаркеров.

Микросорбционные системы представляют собой медицинские иглы (l=40мм, $d_{вн}$=0,6 мм), заполненные сорбентом с известным количеством аналита. В данной работе исследованы микросорбционные системы на основе поверхностно-слойных, модифицированных и наноструктурированных сорбентов. В результате исследований установлено, что оптимальными характеристиками обладают микросорбционные системы, заполненные Chromaton N-AW-DMCS-$CoCl_2$, и стекловолокном с нанесенной на него неподвижной жидкой фазой PMS-1000, модифицированным углеродными нанотрубками. Данные конфигурации продолжают генерировать газовые смеси с постепенным снижением концентрации в диапазоне от 1,8 до 32 мг/м^3 на протяжении 22 – 25 дискретных вводов, при самых высоких параметрах стабильности рабочих площадок, для которых среднеквадратичное отклонение концентраций не превышает 2,1 %.

Согласно экспериментальным данным, применение градуировочных газовых смесей, полученных с помощью микросорбционных систем, не уступает известному статическому гравиметрическому методу, при этом позволяет снизить общую погрешность анализа за счет повышения точности описания линейной зависимости. Также следует отметить, что микросорбционные системы применимы для получения градуировочных газовых смесей, не содержащих микропримеси мешающих компонентов, в широком диапазоне концентраций, нижняя граница которого ограничена лишь порогом чувствительности детектора.

Список литературы

[1] Platonov I.A., Kolesnichenko I.N., Lange P.K. // Meas. Techniques. 2017. V. 59, № 12. P. 1330-1338.

Определение и распознавание цистеина с использованием вольтамперометрической сенсорной системы на основе модифицированных «умными полимерами» золотых электродов

Карпова Я.В., Винайко Е.В., Горбунова Ю.А., Яркаева Ю.А.
Башкирский государственный университет,
Уфа, Россия
E-mail: karpovajana1998@mail.ru

Вольтамперометрические сенсоры и сенсорные системы на основе модифицированных электропроводящими полимерами электродов широко применяются для решения аналитических задач: обнаружение фальсифицированных лекарственных средств, напитков, технических жидкостей и др. Также в настоящее время актуальной задачей является надежное установление подлинности распознаваемых веществ, в особенности лекарственных средств и пищевых добавок [1].

L-цистеин (α-амино-β-тиопропионовая кислота) (Цис) играет важную роль в метаболизме и клеточном гомеостазе. Цис не синтезируется в организме человека, поэтому он часто используется в пищевых добавках и фармацевтических препаратах.

В настоящей работе изучено электрохимическое поведение Цис на золотых электродах, модифицированных «умными полимерами» полифталидилиденфлуореновыми (ПФФ) и полифталидилидендифениловыми (ПФД) пленками, содержащими различные функциональные группы и заместители в фениленовых кольцах основной цепи и фталидных циклах. Данные сенсоры обладают перекрестной чувствительностью, что обеспечивает распознавание аналита в присутствии различных вспомогательных веществ. С использованием методов вольтамперометрии, импедансной спектроскопии и атомно-силовой микроскопии изучены морфология поверхности электродов, модифицированных указанными полимерами, электрохимические и аналитические характеристики сенсоров и сенсорной системы, установлены природа электродных процессов, оптимальные параметры регистрации аналитических сигналов. Оптимизированы концентрация раствора полимера, равная 0.1 мг/мл, для нанесения на поверхность золотого электрода, а также условия формирования сигнала цистеина: pH 6.86, время выдерживания электрода в растворе аналита 120 с, скорость развертки потенциала 100 мВ/с. Получены данные по применению сенсоров и сенсорной системы для определения Цис и распознавания препаратов Цис, содержащих различные вспомогательные компоненты.

Список литературы

[1] Майстренко В.Н., Евтюгин Г.А., Сидельников А.В. // Проблемы аналитической химии. Т. 14. Химическиесенсоры. М.: Наука, 2011, 285с.
[2] Майстер А. Биохимия аминокислот. М.: Изд-во иностр. лит-ры, 1961. 530 с.

Товароведческий анализ сенны листьев различных производителей, реализуемых через аптечную сеть

Касьянов З.В.[1,2], Буканова Е.В.[2]
[1]*Пермский государственный национально-исследовательский университет, Пермь, Россия*
[2]*Пермская государственная фармацевтическая академия, Пермь, Россия*
E-mail: zaharyuga@gmail.com

Важнейшей фармакологической группой лекарственных средств, применяемых при патологиях желудочно-кишечного тракта, являются лекарственные растения, обладающие слабительным действием. Доминирующим источником получения указанных средств растительного происхождения являются листья сенны (кассии) остролистной [1].

Целью работы явился сравнительный фитохимический и товароведческий анализ промышленных образцов сенны листьев, реализуемых через аптечную сеть, для выяснения наилучшего образца, а также обоснованности, адекватности и сигнала к выбору того или иного производителя сырья.

В задачи исследования входило: товароведческий анализ по показателям: внешние признаки (подлинность), измельченность, примеси, микроскопическое исследование, влажность; предварительный качественный анализ образцов; количественное определение суммы агликонов антраценового ряда в пересчете на хризофановую кислоту.

Нами было проанализировано 5 образцов сенны листьев, купленные в аптеках города Перми: ЗАО «Здоровье» серия 061018, ООО «Фитофарм» серия 030917, ЗАО «Лекс +» серия 011218, ЗАО «Иван-Чай» серия 020918, БАД серия Фито (производитель ООО «Фитофарм» для сети Планета Здоровья) ТУ 10.89.19-063-29604380-2017 серия 020119.

Согласно проведенным испытаниям, все образцы являются подлинными и соответствуют требованиям ФС Сенны листья, однако, наилучший образец согласно количественному определению – это образец ЗАО «Здоровье», а поэтому рекомендуется нами для применения.

Список литературы

[1] Куркина А.В. и др. // Фармакология и фармация. 2016. Т.4, №2(15). С. 26-40.

Пористые сорбенты на основе природных полисахаридов

Качалова Е.А., Леднев И.Р., Смирнова Л.А.
Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н. И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия
E-mail: katerina_k1997@mail.ru

В наши дни стала актуальной проблема охраны окружающей среды в связи с выбросами предприятий, накоплением неутилизируемых отходов и загрязнением водоемов. Одним из важнейших вопросов в этой области является рациональное использование водных ресурсов.

Перспективным направлением при разработке новых сорбентов и флокулянтов является использование природных полимеров, таких как хитозан и крахмал [1], поскольку они широкодоступны, нетоксичны и способны к биологическому разложению.

Целью работы является синтез привитых сополимеров крахмала и акриламида, сшитых в трехмерной структуре с хитозаном [2], исследование их сорбирующей способности в процессах очистки сточных вод и водоподготовки. Разработана оригинальная методика получения пористых сорбентов (рис. 1) (оформлена заявка на патентование). Показано, что модифицированный крахмала в композиции с хитозаном, обладает высокими сорбционными свойствами. Сорбирует на своей поверхности до 82% ионов Fe^{3+} из раствора и способен к регенерации и дальнейшему использованию. Сорбционная способность по извлечению широкого спектра ионов металлов показана при обработке сточных вод гальванического производства одного из предприятий Нижнего Новгорода. Материал также высокоэффективен в сорбции галогенов.

Рис. 1. Результаты сканирующей электронной микроскопии, микрофотография пористой поверхности материала.

Список литературы

[1] Öztürk S., Mutlu S. // Starches for Food Application. 2019. V. 8, p. 297–332.
[2] Poon L., Wilson L.D., Headley J.V. // Carbohydrate Polymers. 2014. 109, p. 92–101.

Загрязнение хлорорганическими пестицидами экосистемы Нижнего Дона в 2019 г.

Котов С.В., Зубцова И.А.
Азово-Черноморский филиал ФГБНУ «ВНИРО»,
Ростов-на-Дону, Россия
E-mail: KotovSerg2013@mail.ru

Хлорорганические пестициды (ХОП) оказывают наиболее сильное и длительное влияние на состояние промысловых рыб и других водных организмов. Они обладают высокой биологической активностью и сродством с биологическими субстратами, что обеспечивает ХОП циркуляцию и накопление в разных звеньях экосистемы. Сильное токсическое влияние ХОП на гидробионтов наблюдается уже с концентраций 10^{-3}-10^{-12} г/л.

В 2019г. Азово-Черноморский филиал ФГБНУ ВНИРО («АзНИИРХ») проводились две экспедиции в экосистеме реки Нижний Дон. Были проанализированы пробы воды и донных отложений на содержание ХОП. Содержание ХОП определялось по сумме изомеров ГХЦГ (α-, γ-, β) и метаболитов и изомеров ДДТ (o,n´-ДДЕ, n,n´-ДДЕ, o,n´-ДДД, n,n´-ДДД, o,n´-ДДТ, n,n´-ДДТ).Случаи превышения ПДК в воде р. Дон для хлорорганических пестицидов не были зарегистрированы.

В весенний период 2019г. диапазон концентраций ХОП в воде экосистемы реки Нижнего Дона находился в пределах от <0,1 до 1.4 нг/л. Максимальное содержание хлорорганических пестицидов районе рукава Мокрая Каланча. Минимальное содержание ХОП было зафиксировано в месте впадения протоки Аксай, в районе г.Семикаракорск и станицы Романовская. Средняя концентрация ХОП в воде составила 0,5 нг/л.

Содержание ХОП в донных отложениях экосистемы реки Нижний Дон в весенний период наблюдалось в диапазоне <0,1 до 0,5 мкг/кг сух. массы с максимальным содержанием в устье р.Темерник. Средняя концентрация ХОП в летний период составила 0,2 мкг/кг сух. массы.

В летний период 2019г. диапазон концентраций ХОП в воде Нижнего Дона находился в пределах от <0,1 до 0,9 нг/л. Максимальное содержание ХОП было обнаружено в районе г.Семикаракорск и станицы Романовской. Минимальное содержание ХОП было обнаружено в точке отбора проб ниже сброса ГК г. Ростов-на-Дону и рукаве Мокрая Каланча. Средняя концентрация ХОП в воде составила 1,2 нг/л.

Содержание ХОП в донных отложениях экосистемы реки наблюдалось в диапазоне <0,1 до 1,0 мкг/кг сух. массы с максимальным содержанием в рукаве Мокрая Каланча. Средняя концентрация ХОП в летний период составила 0,3 мкг/кг сух. массы. Таким образом, в ходе проведенных исследований воды и донных отложений Нижнего Дона в 2019г. нами были найдены следовые количества ХОП. Превышение ПДК обнаружено не было.

Определение молекулярно-массовых характеристик полисахаридов боярышника кроваво-красного, болиголова пятнистого, кровохлебки лекарственной

Криштопенко К.А., Исаков Д.А.
Сибирский государственный медицинский университет, Томск, Россия
E-mail:krishtopenko01@gmail.ru

Эксклюзионная хроматография является универсальным методом определения молекулярной массы полисахаридов, которая является важнейшей характеристикой биополимерных молекул.

Целью работы являлось определение среднемассовой и среднечисленной молекулярной массы полисахаридов, выделенных из боярышника кроваво-красного, болиголова пятнистого, кровохлебки лекарственной с использованием калибровочной зависимости по декстранам.

Используя метод экслюзионной хроматографии, проведены серии испытаний образцов полисахаридов болиголова пятнистого, боярышника кроваво-красного, кровохлебки лекарственной. Хроматограммы получены на жидкостном хроматографе «Ultimate 3000», оснащенном рефрактометрическим детектором. Разделение проводилось на колонке Ultrahydrogel 250 300×7,8 мм, подвижная фаза – вода. Хроматограммы обработаны с помощью ПО Chromeleon 6.80: количество split пиков – 30.

Полученные результаты приведены в табл. 1.

Таблица 1. Молекулярная масса и полидисперсность полисахаридов в исследованных объектах.

Вид растительного сырья	M_w	M_n
кровохлебка лекарственная	569035	11958
болиголова пятнистого	65712	5523
Боярышник кроваво-красный	870904	61832

Таким образом, определена молекулярная масса полисахаридов болиголова пятнистого, боярышника кроваво-красного, кровохлебки лекарственной, которая варьируется от 65712 до 870904 Да (M_w) и от 5523 до 61832 Да (M_n), а полидисперсность изменяется от 11,9 до 47,6.

Селективный молекулярный сенсор для обнаружения цианид-анионов в водно-органических растворах

Кудреватых А.А.[1], Мартьянов Т.П.[2], Клименко Л.С.[1]
[1]*Югорский государственный университет, Ханты-Мансийск, Россия*
[2]*Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия*
E-mail: kud.alexandra@mail.ru

Несмотря на свою токсичность, цианиды имеют широкое применение в промышленности. Особый интерес в этом отношении представляют молекулярные сенсоры для оптического детектирования CN^- на основе производных антрахинона ввиду их дешевизны и простоты синтеза.

В работе исследованы спектральные изменения антрахинонов **1**–**3** при добавлении солей тетрабутиламмония (TBA) с различными противоионами (CN^-, F^-, AcO^-, $H_2PO_4^-$, Cl^-, Br^-, I^-, HSO_4^- и NO_3^-) в смеси CH_3CN–H_2O (95:5, об./об.). Наибольший спектральный отклик в случае соединения **1** наблюдался в присутствии TBACN.

Рис. 1. Спектры поглощения систем **1**–TBACN (*a*) и **2**–TBACN (*b*) в MeCN–H_2O (95:5, v/v) в кювете 1 см: *a*) C(**1**) = 4.8×10^{-5} M, концентрация TBACN варьировалась в диапазоне 0–3.3×10^{-4} M; *b*) C(**2**) = 9.2×10^{-5} M, концентрация TBACN варьировалась в диапазоне 0–0.017 M.

Добавление TBACN к растворам соединений **1** и **2** приводило к изменению окраски растворов с желтого на красный (рис. 1). В случае соединения **3** изменения отсутствовали. По-видимому, спектральные изменения в присутствии CN^- обусловлены ионизацией гидроксигруппы в положении 1. Устойчивость комплекса **2**·CN^- существенно ниже (lg$K$ = 2.50) устойчивости комплекса **1**·CN^- (lg$K$ = 4.88). Такое различие свидетельствует о существенном влиянии бензоиламиногруппы на комплексообразование **1** с CN^-.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 18-43-860005).

Окислительная способность озона и феррата (VI) калия на примере водных растворов фенола

Левков Л.Л., Зорин И.В., Ширяев Д.М., Протопопов Ф.Ф., Маторин Д.Н., Панкратов Д.А.
Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия
E-mail: levkov.lev@yandex.ru, pankratov@radio.chem.msu.ru

Среди современных методов очистки воды от фенола наиболее широкое применение находят обработка хлором, озоном, пероксидом водорода, электрохимическое окисление и облучение УФ светом. Некоторые из перечисленных технологических процессов могут приводить к более токсичным продуктам окисления, чем исходные вещества. Поэтому актуальна разработка и тестирование новых методов очистки воды. Применение для этих целей ферратов (VI) – один из перспективных путей «зелёной химии».

В настоящей работе исследовали воздействие газообразного озона (O_3) и водных растворов K_2FeO_4 на 20-100 мкМ растворы фенола в тридистиллированной воде. Феррат (VI) калия получали методом СВС из металлического железа и нитрата калия. Это позволило исключить этап очистки K_2FeO_4 и избежать его разложение при хранении. Содержание фенола в растворах до и после воздействия окислителей определяли методом спектрофотометрии. Установлена зависимость степени удаления фенола $\eta=100\%*(C_{исх}-C_{ост})/C_{исх}$ от расхода окислителей (рис. 1).

Рис. 1. Зависимость степени удаления фенола от расхода окислителей

Показано, что, несмотря на преимущество озона при расходе менее 100 моль на 1 моль фенола, для полного удаления последнего необходимо иметь соотношение исходных концентраций окислителя и фенола порядка 150 и более. По данным биотестирования на зеленых микроводорослях Scenedesmus quadricauda (Turp.) Breb. избыток озона приводил к повышению токсичности растворов, а использование K_2FeO_4 - к ее снижению даже при неполном удалении фенола.

Определение косметических активов на примере витамина А методом ИК-Фурье спектроскопии

Лобачева К.С., Фадейкина И.Н.
Государственный университет «Дубна», Дубна, Россия
E-mail: kseniyachisto@gmail.com

Появление и внедрение новых активных компонентов в парфюмерно-косметической промышленности требует постоянного исследования их свойств. Для этого требуется развитие новых методов обнаружения сложных компонентов, а также разработка способов измерения их концентрации и изучения проникновения данных активов в кожу. Для исследования был выбран витамин А (ретинола пальмитат). Витамин А обновляет клетки кожи, способствует образованию коллагена и эластина. ИК-Фурье спектроскопия является одним из важнейших методов анализа органических веществ, позволяет не только качественно, но и количественно определить вещества, находящиеся на поверхности кожи человека [1]. В работе исследовалось изменение содержание на поверхности кожи витамина А во времени с помощью метода ИК-спектроскопии [2]. В качестве пробоотборника в работе предлагается использовать соляные таблетки KBr.

Рис.1 Наложение ИК-спектров витамина А

Рис.2 Кинетика впитываемости витамина А

Полученные данные являются информативными и позволяют в дальнейшем рассчитать некоторые кинетические параметры процесса переноса выбранного косметического актива с поверхности кожи во внутренние слои, исследовать трансдермальные свойства. В целом, методика пробоотбора и количественного определения подходит для данного вещества и показывает воспроизводимые результаты.

Список литературы

[1] Панова О.С. и др. // Вестник дерматологии и венерологии. 2009. №. 2. С. 80-87.
[2] Тарасевич Б.Н. // «Основы ИК спектроскопии с преобразованием Фурье». Пособие к спецпрактикуму по физико-химическим методам для студентов-дипломников кафедры органической химии. МГУ хим. факультет, кафедра орг.химии. Москва, 2012. с. 22.

Исследование свойств поливинилбутиралевой пленки

Луннов М.[1], Васина Я.А.[2]
[1]*Лицей № 28 им. академика Б. А. Королёва, Нижний Новгород, Россия*
[2]*Нижегородский государственный архитектурно-строительный университет, Нижний Новгород, Россия*

Переработка и рациональное использование битых триплекс - автомобильных стекол, содержащих поливинилбутиральную пленку (ПВБ) является актуальной проблемой. ПВБ-пленка - дорогостоящий материал, обладающий рядом ценных свойств. Можно использовать для изготовления клеев синтетических (типа БФ), получения лаков, грунтовок, эмалей, мастик.

Целью работы является исследование свойств поливинилбутиралевой пленки. Задачи исследования: 1) провести литературный обзор по данной теме; 2) гравиметрическим методом установить состав триплекса; 3) исследовать термическую стабильность поливинилбутиралевой пленки; 4) изучить растворимость пленки в органических растворителях.

В практической части использовали аналитические весы ANG 200C; муфельную печь в диапазоне температур 100-1500^{0}C; лабораторный сушильный шкаф; фарфоровые тигли, доведенные до постоянной массы; стеклянный эксикатор. Гравиметрическим анализом при 500^{0}C установлен состав: 97,7% стекла и 2,34% ПВБ пленки. Термическая стабильность пленки проверена при температурах 250^{0}C – обугливание с разложением, 150^{0}C – начало плавления и 120^{0}C - термически стабильна. Установлена растворимость пленки в органическом растворителе – изопропиловом спирте с максимальной концентрацией ПВБ пленки до 51% в присутствии диметилсульфоксида. Для подтверждения растворимости ПВБ пленки измерены светопоглощения растворов на спектрофотометре UV mini 1240.

Список литературы

[1] Гашникова Г.Ю. Автореф.дисс. Саратов, 2002.
[2] Поливинилбутираль. [Электронный ресурс]. Режим доступа: http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2/3466.html
[3] Губен-Вейля. // М. Химия, 1967, 1032 с.
[4] Золотов Ю.А. и др. // Учеб. для вузов /Под ред. Ю. А. Золотова. 3-е изд., перераб. и доп. М.: Высш. шк. , 2004. 361 с.

Экстракционно-фотометрическое определение сурьмы(III,V) в воде с использованием метиленового голубого

Лутошкина К.А., Елипашева Е.В.
Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н. И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия
E-mail: orlova.ksen@yandex.ru

Одной из важных задач экологического мониторинга природных и сточных вод, является определение в них микроконцентраций сурьмы. Это связано с тем, что сурьма имеет тенденцию к биоаккумуляции в пищевой цепи и может подвергаться биотрансформации с увеличением токсичности для человека и живых организмов.

Наиболее распространенным методом определения сурьмы в воде является атомно-абсорбционная спектрометрия. Он применяется для определения суммарного содержания всех форм сурьмы, что неинформативно для экологического мониторинга, поскольку различные её формы, в частности, Sb (V) и Sb (III), имеют разную токсичность. Целью данной работы была разработка методики раздельного определения содержания Sb (V) и Sb (III) для заводских лабораторий, не требующей сложного и дорогостоящего оборудования.

Разработана методика фотометрического определения малых концентраций Sb(III) и Sb(V) в воде с применением реагента метиленового голубого. Применение метода экстракционной-фотометрии позволило снизить предел обнаружения до 0,5 мкг/л и раздельно определить Sb (V) и Sb (III) в. В качестве экстрагента применяли хлороформ. Найдены оптимальные условия экстракции ионного ассоциата, образованного гексахлоридным комплексом сурьмы (V) и катионом метиленового голубого.

Проведена оценка влияния ряда мешающих примесей на селективность методики. Относительная погрешность не превышает 10%.

Создание методики определения кобальта в виде Co^{3+} методом инверсионной вольтамперометрии

Лялина К.Д., Кулаков В.Н.
Вятский государственный университет, Киров, Россия
E-mail: m7945.m@yandex.ru

Существуют методики определения кобальта в виде Co^{2+} в растворах методом инверсионной вольтамперометрии (ИВА) [1]. Определение кобальта в виде Co^{3+} не описано. Поэтому цель работы – разработка методики определения Co^{3+} в растворах методом инверсионной вольтамперометрии с дисковым вращающимся электродом.

В ходе работы установлены параметры количественного определения Co^{3+} в растворах с точно известной концентрацией. Для времени накопления равного 60 сек. линейная зависимость между концентрацией и площадью пика на вольтамперограмме наблюдается в диапазоне от 0,08 до 0,8 мкг Co^{3+}/дм^3. Для сравнения – предел обнаружения кобальта в виде двухвалентного по методике, аттестованной и предназначенной для прибора, составляет 10 мкг/дм^3. На основе полученных данных построен градуировочный график, описываемый уравнением – «y = 11636x + 451,89» с коэффициентом детерминации равным 0,99. Рассчитаны такие показатели как правильность (с помощью метода «введено-найдено») и повторяемость [2].

Величина показателя повторяемости методики составила 9,5% (n = 45, P = 0,95). Для сравнения – величина повторяемости по аттестованной методике определения в виде кобальта двухвалентного для диапазона измеряемых концентраций (10–500 мкг/дм^3) составляет 10–20% в зависимости от объекта анализа (пробы воды различного назначения). Не исключено, что величина повторяемости при определении кобальта в виде кобальта трехвалентного в пробах подобных объектов будет больше.

Таким образом, в работе впервые установлены некоторые метрологические характеристики методики определения кобальта методом ИВА в виде Co^{3+}.

Список литературы

[1] Фокина А.И., Кулаков В.Н., Ашихмина Т.Я., Клековкина Е.А. // Бутлеровские сообщения. 2019. № 9. С. 71-74.
[2] РМГ 61-2010 Государственная система обеспечения единства измерений. Показатели точности, правильности, прецизионности методик количественного химического анализа. Методы оценки. М.: Стандартинформ, 2013. 59 с.

Разработка методики количественного определния доксорубицина в конъюгате Fe(0) методом ВЭЖХ

Мамедова В.Э., Исаков Д.А.
Сибирский государственный медицинский университет, Томск, Россия
E-mail: chrom.ssmu@mail.ru

Несмотря на то, что химиотерапия является одним из основных и наиболее эффективных методов лечения злокачественных новообразований, ее применение по-прежнему ограничивается серьезными побочными эффектами. Одной из причин возникновения побочных эффектов является отсутствие специфичности химиотерапевтических агентов. Одним из путей решения данной проблемы является использование систем доставки лекарственных средств (СДЛС). Группой ученых СибГМУ и ТПУ разрабатывается новая СДЛС на основе конъюгата железа ноль валентного с доксорубицином в качестве химиотерапевтического агента.

Целью научной работы является разработка и валидация методики хроматографического определения содержания доксорубицина в конъюгате Fe(0).

Разделение проводилось на жидкостном хроматографе «Ultimate 3000» с детектором на диодной матрице PDA-3000 фирмы «Dionex» (США), с использованием колонки «Luna C18(2)» 100Å 250x10 mm. В качестве элюента использовалась 0,1% уксусная кислота (компонент А) и ацетонитрил (компонент В) (рис. 1).

Рис. 1. Условия градиентного режима элюирования

Подобраны условия ВЭЖХ определения доксорубицина. При валидации методики определены: диапазон линейности – 4,8-500,0 мкг/мл (R^2 = 0,9979); специфичность; повторяемость (1,19-2,47%); внутрилабораторная прецизионность (1,96-3,34%) и правильность (3,31-4,96%). Разработана методика количественного определения доксорубицина в конъюгате Fe(0), валидационные характеристики которой позволяют предложить ее для включения в нормативную документацию.

Третичные осадки фосфора

Микликова Л.
Химико-технологический университет, Прага, Чехия
Email: miklikova16@gmail.com

Фосфор – важный биогенный элемент, а также основной компонент удобрения для роста растений. В большинстве случаев, фосфор является ограничивающим питательным веществом для роста цианобактерий и водорослей в поверхностных водах. [1] Повышенные концентрации фосфора (порядка 20 мкг/л) в поверхностных водах могут вызвать массовое развитие цианобактерий и водорослей [2]. Чрезмерное развитие цианобактерий приводит к ухудшению кислородных условий в воде, что может привести к удушению целых рыбных запасов [3]. Цианобактерии оказывают негативное влияние на здоровье человека, поскольку они производят токсичные вещества и усложняют обработку поверхностных вод для производства питьевой воды [4]. Одним из основных источников фосфора в поверхностных водах является отток с городских очистных сооружений. Эту проблему необходимо решать путём улучшения существующих технологий или разработкой новых, которые помогут увеличить удаление питательных веществ из сточных вод и таким образом, улучшить текущее состояние поверхностных вод. [5] Как правило, общие концентрации фосфора на очистных сооружениях составляют около 1 мг/л [6]. Основной идеей исследования является разработка новой экологической технологии, которая поможет снизить общую концентрацию фосфора на очистных сооружениях ниже 0,02 мг/л. Для лабораторных испытаний отбирается вода из оттока очистки сточных вод, в которую впоследствии добавляется сульфат железа, благодаря чему осаждаются формы фосфора. Затем следует песочный фильтр, который служит защитой мембранного фильтра, для окончательного удаления осажденного фосфора. На основе лабораторных испытаний будет спроектирована пилотная установка для размещения на муниципальной станции очистки сточных вод.

Список литературы

[1] Webinar Y. The Phosphorus Problem - Treatment Options and Process Monitoring Solutions. 2015.
[2] Holba M. Vhodné technologie recyklace fosforu z povrchových a odpadních vod. 2011 cited 2019; Available from: voda.tzb-info.cz.
[3] Ruzhitskaya O., Gogina E. // Methods for Removing of Phosphates from Wastewater MATEC Web of Conferences, 2017. 106(07006)
[4] Bláha L., Maršálek B., Babica P. Sinice (cyanobakterie) a jejich toxiny ve vodách - příčiny a důsledky.
[5] Holba M., et al., Klady a zápory technologických procesů pro recyklaci a odstranění fosforu z povrchových a odpadních vod, 2011, Blansko
[6] Novák L., Beneš O., Limity biologické čistitelnosti OV ve vztahu k novelizaci vodoprávních předpisů aneb slepé uličky č. III Vodní hospodářství.

Вольтамперометрические сенсоры на основе металлоорганических комплексов циркония для определения и распознавания энантиомеров β-адреноблокаторов

Михайлова А.С., Загитова Л.Р., Зильберг Р.А.
Башкирский государственный университет, Уфа, Россия
E-mail: sunnypw@yandex.ru

Определение и распознавание хиральных лекарственных соединений считается важной задачей, поскольку от их оптических свойств зависит фармакологическое действие препарата в целом. Основная сложность энантиоселективного вольтамперометрического анализа заключается в подборе условий, дающих точное и селективное определение хиральных молекул. Решением данной проблемы зачастую является подбор оптимального вещества, способного выступить в качестве модификатора рабочего электрода, в частности это могут быть металлорганические каркасы (MOF).

Были изучены электрохимические характеристики металлорганических структур циркония, введенных в состав пасты угольно-пастового электрода. Установлены параметры электродного процесса на основании результатов вольтамперометрических измерений с использованием электрода, модифицированного MOF, для определения и распознавания энантиомеров атенолола и пропранолола, используемых в препаратах для лечения заболеваний сердечно-сосудистой системы, а также проведено сравнение энантиоселективных вольтамперометрических сенсоров на основе MOF-структур с сенсорами на основе циклодекстринов и супрамолекулярных структур урацила, циануровой кислоты [1, 2].

Известно, что взаимодействие MOF и аналита идет с образованием супрамолекулярных комплексов, что можно сказать и про циклодекстрины. Однако, за счет специфического взаимодействия хиральных MOF-материалов с энантиомерами лекарственных соединений получаемые сенсоры имеют более высокую чувствительность и селективность сигнала-отклика, чем традиционные энантиоселективные вольтамперометрические сенсоры на основе полимеров с молекулярными от печатками и комплексов включения. Это открывает большие возможности использования сенсоров на основе MOF для фармацевтических и клинических исследований лекарственных препаратов и биологических жидкостей.

Список литературы

[1] Zilberg R.A., Sidelnikov A.V., Maistrenko V.N., et al. //Electroanalysis. 2018. V. 30. № 4. P. 619-625.
[2] Сидельников А.В., Майстренко В.Н., Зильберг Р.А. и др. // Журнал аналитической химии. 2017. Т. 72. № 5. С. 486-492.

Высаливание алифатических спиртов из их водных растворов и инкрементный метод его описания

Михнюк О.Н., Лещев С.М.
Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь
E-mail: mikhniuk.volha@yahoo.com

Процессы высаливания нашли широкое применение в различных отраслях химии и в настоящее время достаточно хорошо изучены [1]. Известно два самых мощных высаливателя: карбонат калия и сульфат аммония. Однако при этом остаётся неисследованным большое количество солей, которые имеют хорошую растворимость в воде и достаточно высокую плотность отрицательного заряда на анионе, т.е. могут оказать высаливающее действие.

Нами было проведено систематическое исследование влияния природы высаливателя на численные значения констант распределения (P) алифатических спиртов (этанол, пропанол, бутанол, н-пентанол). Получены данные об изменении рассчитанных на основе P спиртов инкрементов метиленовой (I_{CH2}) и гидроксильной (I_{OH}) функциональных групп в ранее неизученных экстракционных системах: гексан – водные растворы минеральных солей (хлорид натрия, хлорид калия, бромид натрия, йодид калия, перхлорат натрия, нитрит натрия). Установлено, что значения P изученных спиртов растут с ростом концентрации соли в водном растворе. Следует отметить существенную разницу в скоростях роста значений P в зависимости от выбранного высаливателя и числа углеродных атомов в молекуле спирта. Так, прослеживается следующая тенденция: величина P растёт тем быстрее, чем больше молекулярная масса спирта; максимальная скорость роста P среди выбранного для изучения ряда спиртов достигается в случае н-пентанола. Также с ростом концентрации соли в растворе наблюдается рост значения I_{CH2}.

Однако скорость роста I_{CH2} невысока и составляет 0,1-0,2 порядка, не смотря на высокую растворимость в воде указанных солей. Стоит отметить линейный характер зависимости I_{CH2} от концентрации соли. Высаливающий эффект относительно метиленового звена хорошо описывается уравнением Сеченова. Также установлено, что I_{OH} практически не зависит от концентрации высаливающего агента.

Таким образом можно сделать вывод, что изученные соли малоэффективны в качестве высаливателей по сравнению с известными двузарядными солями – карбонатом калия и сульфатом аммония. Однако полученные данные важны для установления движущих сил высаливания и описания данного процесса с точки зрения инкрементного анализа.

Список литературы

[1] Hyde A.M., et al. // Organic Process Research & Development. 2017. V. 21, № 9. P. 1355-1370.

Вольтамперометрический контроль сорбции свинца пектинами

Мочкина Д.В., Кулешова Н.В.
Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия
E-mail: darya_mochkina@mail.ru

Пектины представляют собой группу высокомолекулярных полисахаридов, находящихся в плодах и корнеплодах растений. Одним из важнейших аспектов физиологического действия пектинов является влияние их на минеральный обмен: они оказывают защитное действие в отношении ряда радиоактивных и токсичных солей тяжелых металлов, проникающих в организм человека с пищей, водой и т.д. [1].

Важным показателем качества пектина используемых в целях детоксикации металлов является их сорбционная способность (СС). Выбор свинца для характеристики СС связан с тем, что свинец является эталоном при анализе лекарственных веществ на содержание тяжелых металлов. Полная статистическая обменная емкость (ПСОЕ) пектинов, характеризует максимальную ионообменную способность в течение 10-12 часов (пребывание пектинов в организме человека). Этот показатель характеризует количество миллиграммов ионов свинца связанных одним граммом пектина [2].

Предложено при экспрессном изучении СС пектина разного происхождения, применять метод инверсионной вольтамперометрии. Были изучены образцы пектинов выделенных из плодов лимона, яблок и сахарной свеклы [3]. Определена степень этерификации образцов и их сорбционная способность.

Таблица 1. Результаты эксперимента

Сырье для выделения пектина	Степень этерификации, %	Сорбционная способность, мг/г	Полная статистическая обменная емкость, мг/г
Свекла	10-25	50-70	80-100
Яблоки	60-80	40-60	60-80
Лимоны	70-90	40-60	60-80

Предлагаемая методика может быть использована при создании лекарственных препаратов и биологически активных добавок лечебно-профилактического действия.

Список литературы

[1] Нуралиев Ю. // Лекарственные растения. Душанбе: Маориф, 1988,С.119.
[2] Кайшева Н. Ш., Щербак С.Н., Компанцев В.А. и др.// Журн. аналит.химии. 1994. Т.49. №11. С.1158-1162.
[3] Кравцова С.С., Байгулова Л.А., Хасанов В.В. и др. // Вестник Томского государственного университета. Химия. 2017. №7. С. 55-61.

Микроэкстракционное концентрирование эфиров *о*-фталевой кислоты из этилового спирта с использованием флотационной деэмульсификации

Мосягин П.В., Мысягина Е.А.
Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н. И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия
E-mail: mospv@mail.ru

Эфиры *о*-фталевой кислоты (*о*-фталаты) является часто встречающимися и высокотоксичными загрязнениями. Присутствие *о*-фталатов в этаноле обусловлено поступлением этих веществ из пластифицированных материалов. Диэтилфталат также используется в качестве денатурирующей добавки для этанола, полученного не из пищевого сырья.

В качестве пробоподготовки выбран метод жидкофазной микроэкстракции с диспергированием экстрагента, позволяющий проводить эффективное абсолютное и относительное концентрирование. Существенным ограничением выбранного метода является стадия деэмульсификации, обычно реализуемая с помощью центрифугирования, что ограничивает возможность автоматизации, вызывает риск разрушения стеклянных ампул для микроэкстракции, уменьшает экспрессность пробоподготовки. Для решения данной проблемы предложено проводить деэмульсификацию флотационным методом. В этом случае микрокапли экстракта сорбируются пузырьками барботируемого воздуха, достигают поверхности водной фазы и агрегируют.

Разработана методика высокочувствительного газохроматографического определения *о*-фталатов в этаноле. Проведено сравнение эффективности концентрирования при создании эмульсии разными способами: ультразвуком, веществом-диспергентом, перемешиванием и шприцевым диспергированием air-assisted. Наибольшую эффективность показало ультразвуковое диспергирование. В качестве экстрагента применен *п*-ксилол. Он удовлетворяет требованиям к экстрагентам, обладает невысоким значением давления насыщенных паров, что важно для снижения потерь экстракта при флотационной деэмульсификации. Диспергирование экстрагента и разрушение эмульсии проводили в ампуле, позволяющей барботировать воздух из капилляра, находящегося в нижней части ампулы. Процесс деэмульсификации автоматизирован с помощью портативного насоса ПУ-2Э. Сбор экстракта проводился в капилляре, припаянном к верхней части ампулы. Установлено, что агрегирование фазы экстракта происходит за 1 минуту, что в 8 раз быстрее, чем при использовании центрифугирования. Достигнуты коэффициенты концентрирования 30-100, предел обнаружения *о*-фталатов $5\cdot10^{-2}$ - $7\cdot10^{-3}$ мг/л.

Работа выполнена при финансовой поддержки гранта Нижегородской области в сфере науки, технологий и техники "Разработка высокочувствительного определения токсичных техногенных примесей в этиловом спирте, водках и других крепких алкогольных напитках для контроля качества отечественной и зарубежной продукции" № 316-06-16-21/19.

Электрохимические характеристики сенсоров, модифицированных полиариленфталидами

Назыров М.И., Шестакова Е.В., Ахатова Г.И., Яркаева Ю.А., Дубровский Д.И.
Башкирский государственный университет, Уфа, Россия
E-mail: mnazyrov@list.ru

Известно, что свойства и качество электродной поверхности при нанесении на электрод полимерных модификаторов капельным методом в основном зависят от способа нанесения и толщины полимерной пленки. Для изучения процессов переноса заряда на электродах, модифицированных полиариленфталидами (хлорированными полифталидилиденфлуореном – ПФФ-Cl, полифталидилидендифенилом – ПФД-Cl и бромированным полифталидилидендифенилом – ПФД-Br), использовали электрохимическую импедансную спектроскопию (ЭИС) и циклическую вольтамперометрию (ЦВА). Нанесение полимера на поверхность электрода замедляет процесс переноса заряда для редокс-пары $[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$ на границе раздела электрод/раствор (рис. 1а). Увеличение количества наносимого на поверхность электрода модификатора также приводит к возрастанию сопротивления переноса заряда. Данные ЦВА согласуются с данными ЭИС. Элемент постоянной фазы и шероховатость электродной поверхности для модифицированных электродов изменяются незначительно. Однако, шероховатость электродной поверхности, возрастает с увеличением массы наносимого на поверхность электрода полимера. Эффективную площадь поверхности немодифицированного и модифицированных Au-электродов оценивали с помощью ЦВА при скорости развертки потенциала 100 мВ/с с использованием уравнения Рэндлса-Шевчика. Площадь активной поверхности для золотых электродов, модифицированных пленками ПФД-Cl, ПФД-Br, ПФФ-Cl, равняется 0.35, 0.34, 0.31 мм^2, соответственно, и незначительно уменьшается по сравнению с немодифицированным.

Рис. 1. Диаграммы Найквиста (а) и циклические вольтамперограммы (б) для различных электродов (1 – Au; 2 – Au/ПФД-Cl; 3 – Au/ПФД-Br; 4 – Au/ПФФ-Cl) в 0.1 М растворе KCl, содержащем 5.0 мМ $[Fe(CN)_6]^{4-/3-}$; диапазон частот 50 кГц – 0.1 Гц с амплитудой 5 мВ, скорость развертки 100 мВ/с

Определение гиалуроновой кислоты различной молекулярной массы методами ИК-спектроскопии и окситермографии

Наумова П.И., Фадейкина И.Н., Зуев Б.К.
Государственный университет «Дубна», Дубна, Россия
E-mail: hella_neophyte@mail.ru

Гиалуроновая кислота (ГК) является популярнымкосметическим активом, применяемым в качестве увлажняющего компонента. Существует несколько видов ГК, различающиеся между собой по молекулярной и массе и, соответственно, обладающие разными свойствами.

В данном исследовании произведено сравнение кинетических свойствГК различных молекулярных масс - 1000kDa, 500kDa, 100kDa и 50kDa – методами ИК-спектроскопии и окситермографии. Оба выбранных метода взаимно дополняют друг друга. Так метод ИК-спектроскопии имеет отличную воспроизводимость, но не подходит для водных растворов (ГК нерастворима в органических растворителях) (Рис.1).

Рис.1- ИК-спектры ГК разной молярной массы

Метод окситермографии же применим к любым органическим веществам, однако получаемые окситермограммы сложны для последующей расшифровки (Рис.2).

Рис.2 - Окситермограммы растворов ГК

В ходе работы был произведён подбор растворителей для ГК при анализе методом ИК-спектроскопии, а также поставлена серия экспериментов по изучению кинетики впитывания ГК в кожу человека методом окситермографии.

Фитохимический анализ пупавки красильной травы, заготовленной в Кировской области

Непогодина Е.А.[1], Касьянов З.В.[1,2]
[1]*Пермская государственная фармацевтическая академия, Пермь, Россия*
[2]*Пермский государственный национально-исследовательский университет, Пермь, Россия*
E-mail: zaharyuga@gmail.com

Пупавка красильная – растение народной медицины коми-пермяков, широко применяемое ими для лечения различных заболеваний. В рамках комплексного исследования потенциально лекарственного вида сотрудниками ПГФА проведен ряд исследований химического состава травы пупавки красильной (органические кислоты, дубильные вещества, полисахаридный комплекс и другие) [1], а также биологическая активность извлечений (гемолитическая, антигельминтная, и другие) [2]. Объект настоящего исследования – образец травы пупавки красильной, заготовленный в июле 2018 года в период цветения в Кировской области, Нолинском районе. Задачами исследования являлось установление качественного и количественного состав отдельных групп биологически активных веществ. Качественное обнаружение органических кислот в водном извлечении проводили методом ТСХ в системе: спирт этиловый 96% - раствор аммиака концентрированный (16:4,5); идентифицированы винная и лимонная кислоты. Количественное определение проводили алкалиметрически в водном извлечении (содержание – 5,52±0,42%.) Качественное обнаружение дубильных веществ проводили в водном извлечении соответствующими капельными реакциями, дубильные вещества имеют гидролизуемую структуру. Количественное определение по стандартной фармакопейной методике, (13,75±0,49%). Качественный анализ флавоноидов проводили в спирто-водном извлечении капельными реакциями, аналитические сигналы указывают, что флавоноиды подгруппы флавана. Количественное определение проводили спектрофотометрически в 70% спирто-водном извлечении (1,86±0,15%.)

Установлено, что содержание органических кислот, дубильных веществ и флавоноидов незначительно отличается от содержания веществ в сырье, заготовленном в Пермском крае. Кировская область, Нолинский район могут служить базой заготовки сырья пупавки красильной, перспективного потенциально лекарственного растения.

Список литературы

[1] Касьянов З.В. и др. // Журнал научных статей «Здоровье и образование в XXI веке». 2018. Т.20, №3. С. 102-106.
[2] Kasyanov Z.V., et al. // Topical issues of new drugs development : Abstracts of XXV Int. sci. and pract. conf. of young scientists and students April 18-20, 2018 Kharkiv. NUPh, 2018. P. 43-44.

Вольтамперометрический сенсор на основе угольно-пастового электрода, модифицированного 3,4,9,10-перилентетракарбоновой кислотой для распознавания и определения энантиомеров атенолола

Панова А.В., Загитова Л.Р., Терентьева А.С., Зильберг Р.А.
Башкирский государственный университет,Уфа, Россия
E-mail: panova.alxndra@gmail.com

Атенолол (4-(2-гидрокси-3-изопропиламинопропокси)фенилацетамид) селективно блокирует β_1-адренорецепторы, локализирующиеся в сердце, и оказывает таким образом антиангинальное, гипотезивное и антиаритмическое действие. Атенолол существует в виде R- и S-энантиомеров. Энантиоселективное распознавание хиральных лекарств в целом актуальная тема для исследований, что связано с различным проявлением биологической активности энантиомеров (в том числе эффективности, токсичности и т.д.). В случае с атенололом S-энантиомер имеет более выраженные фармакологические свойства, в отличии от R-формы. Это стимулирует развитие методов, связанных с распознаванием и определением энантиомеров атенолола[1]. В этих целях разработаны газовая хроматография в сочетании с масс-спектрометрией, высокоэффективная жидкостная хроматография, жидкостная хромато-масс-спектрометрия, спектрофотометрия. Но при несомненных достоинствах, все эти методы требуют дорогостоящего оборудования и длительной пробоподготовки.

В данной работе предложен вольтамперометрический способ распознавания энантиомеров с использованием электрода из углеродной пасты (УПЭ), модификация которого приводит к снижению предела обнаружения, повышению чувствительности, а также позволяет достичь хиральности поверхности. Для определения энантиомеров атенолола модификацию УПЭ проводили 3,4,9,10-перилентетракарбоновой кислотой (PTCA). Хиральная платформа генерируется из молекул PTCA в результате образования супрамолекулярных монослоев на поверхности частиц графитированной сажи. Полученные результаты свидетельствуют о том, что предложенный сенсор обладает различной чувствительностью к энантиомерам атенолола и может быть использован для определения и распознавания оптических изомеров в реальных объектах.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-33-90182.

Список литературы

[1] Zilberg R.A., Maistrenko V.N., Kabirova L.R., Dubrovsky D.I. // Anal. Methods. 2018. V. 10. №16. P. 1886.

Исследование влияния биологической матрицы на сигнал окисления NO-метаболитов

Попова В.А., Короткова Е.И.
Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Томск, Россия
E-mail:vap25@tpu.ru

За последние годы возрос интерес к оксиду азота (NO), благодаря его биологической значимости. NO продуцируется в организме человека и играет важную роль во внутриклеточном уничтожении патогенов, напрямую ингибирует рост различных видов бактерий и злокачественных клеток [1]. Тем самым, усиленное образование NO может являться маркером происходящего воспаления. Однако, из-за высокой реакционной способности период полураспада NO не превышает 9 с, поэтому его определение непосредственно в биологических объектах является сложной технической задачей. Под действием кислорода NO окисляется до NO-метаболитов, в основном, до нитрит-ионов [1]. Следовательно, существует возможность косвенного мониторинга NO по количеству нитрит-ионов [2]. При разработке методики определения NO_2^- в биологических объектах большое внимание следует уделить пробоподготовке образцов для анализа, так как биологическая матрица может оказывать существенное влияние на электрохимический сигнал. Биологические объекты, в которых планируется исследовать содержание нитрит-ионов культивируются в питательной среде DMEM, в которую добавлены телячья сыворотка (10%) и готовая смесь пенициллина, стрептомицина и L-глутамина. Целью настоящей работы является исследование мешающего влияния компонентов биологической матрицы на электрохимический сигнал окисления нитрит ионов. Электрохимические исследования проводили на вольтамперометрическом анализаторе ТА-2 (Томск, Россия). Трехэлектродная ячейка состояла из графитового рабочего электрода, и Ag/AgCl/(KCl) в качестве электрода сравнения и вспомогательного электрода. Определение нитритов проводили методом анодной вольтамперометрии в фоновом буферном растворе Бриттона-Робинсона (pH=4,02) при $E_{нак}$ =0,4 В, $t_{нак}$ = 4 с и W=100 мВ·с$^{-1}$. Исследовано влияние полной культуральной среды, телячьей сыворотки (10%), пенициллина, стрептомицина, L-глютамина на вольтамперометрическое определение нитрит-ионов. Образец исследуемой биологической жидкости добавляли к 3 мкмоль·л$^{-1}$ нитрит-ионам в электрохимических ячейках, и ток окисления EtONO регистрировали до и после добавления. Показано, что 100-кратный избыток компонентов биологической жидкости не оказывает существенного влияния на электрохимические сигналы нитрит-ионов.

Список литературы

[1] Iverson N.M., Hofferber E.M., Stapleton J.A. // Chemosensors. 2018. V. 6. N. 8.
[2] Promega. Griess Reagent System, Instructions for Use of Product G2930; Promega: Madison, WI, USA, 2009.

Применение металлорганических каркасных комплексов в качестве модификаторов угольно-пастового электрода в анализе аминокислот

Проворова Ю.Р., Зильберг Р.А.
Башкирский государственный университет, Уфа, Россия
E-mail: provorova-96@mail.ru

За последние двадцать лет было описано большое количество материалов, содержащих металлические ионы, связанные органическими линкерами. Этим соединениям дали названия: металлоорганические каркасные комплексы (МОК). Отличительной особенностью таких структур является их аномально высокая пористость и, как следствие, большая удельная поверхность, которая превосходит аналогичные величины даже для активных углей и цеолитов. Использование в качестве заместителей в органических линкерах оптически активных селекторов открывает широкие возможности применения МОК-материалов в электрохимическом анализе, в частности в вольтамперометрии.

В отличие от широко применяемых методов (хроматография, капиллярный электрофорез и др.), обычно предполагающих предварительное разделение и концентрирование определяемых компонентов, вольтамперометрические системы могут применяться вне лабораторий после незначительной (или даже отсутствия) пробоподготовки.

Применение металлоорганических комплексных материалов в вольтамперометрическом анализе и установление количественных характеристик хиральных структур позволят разработать энантиоселективные вольтамперометрические сенсоры для распознавания и обнаружения широкого круга хиральных аналитов. Это особенно важно в тех случаях, когда лекарственные соединения существуют в виде оптических изомеров, а также открывает перспективы совершенствования методов их распознавания и обнаружения.

В качестве аналитов интересно использовать аминокислоты, так как они имеют *a*-углеродный хиральный атом. Это обуславливает существование их в виде двух оптических изомеров L- и D-энантиомеров. Примечательно, что все природные аминокислоты, входящие в состав белков человека, принадлежат к L-ряду, поэтому аминокислоты D-ряда часто называют «непригодными». Важно, чтобы лекарственный препарат, содержащий аминокислоты, имел в составе лишь L-форму, так как она проявляет положительные фармакологические свойства, в то время как D-форма таких свойств не имеет, или даже может проявление негативные свойства.

Электроды, модифицированные металлоорганическими комплексами, успешно применены для распознавания и определения энантиомеров аминокислот в лекарственных препаратах и биологических жидкостях.

Применение электрофлотационной деэмульсификации в микроэкстракционном концентрировании примесей из воды

Мосягин П.В., Сапожникова Е.В., Корнилов А.А.
Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н. И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия
E-mail: mospv@mail.ru

Галогенорганические соединения и полициклические ароматические углеводороды (ПАУ) является часто встречающимися высокотоксичными загрязнениями. Предельно допустимые концентрации этих токсикантов в воде составляют $m \cdot 10^{-2}$-$n \cdot 10^{-6}$ мг/л. Для надежного определения столь низких концентраций необходимо использовать методы эффективного концентрирования примесей. Для решения этой задачи используют твердофазную и жидкофазную микроэкстракцию. Применение твердофазной микроэкстракции при концентрировании ограничено сложностью десорбции высококипящих аналитов. По этой причине для концентрирования данных аналитов предпочтительней использовать жидкофазную микроэкстракцию. Наиболее эффективное концентрирование достигается микроэкстракцией с диспергированием экстрагента. Существенным ограничением данного метода является стадия деэмульсификации экстракта, реализуемая с помощью центрифугирования, что ограничивает возможность автоматизации, вызывает риск разрушения стеклянных ампул для микроэкстракции, уменьшает экспрессность пробоподготовки. Для решения данной проблемы предложено проводить деэмульсификацию электрофлотационным методом. В этом случае микрокапли экстракта сорбируются пузырьками газов, образующихся при электролизе воды, достигают водной поверхности и выделяются в отдельную фазу.

Разработана установка для электрофлотационной деэмульсификации и последующего капиллярного сбора экстракта. Для увеличения электропроводности раствора использована добавка солей. Электролиз проводился на платиновых электродах. Время разрушения эмульсии не превышало 10 минут. Собранный экстракт анализировался методом хромато-масс-спектрометрии. Изучено микроэкстракционное концентрирование из воды галогенорганических соединений и полициклических ароматических углеводородов. Установлено, что за время проведения электролиза статистически значимого изменения концентрации аналитов не происходило. Достигнуты коэффициенты концентрирования примесей 80-650, предел обнаружения – 10^{-2}-10^{-4} мг/л. Полученные результаты находятся на уровне ведущих мировых показателей. Разработанные методики успешно апробированы при анализе вод различного происхождения.

Исследование количественного содержания сексквитерпеновых лактонов в надземной части Centaurea scabiosa L.

Святкина А.А.
Сибирский государственный медицинский университет, Томск, Россия
E-mail: Svytkin05ado820@mail.ru

Печень вовлечена во многие патологические процессы, и её повреждения вызывают серьёзные нарушения, в том числе на организменном уровне нарушения метаболизма, иммуннитета, детоксикации. Ухудшение экологической обстановки, повышенное содержание примесей в пище, растущее потребление медикаментов, алкогольная интоксикация привели к увеличению частоты токсических поражений печени. Получение большинства лекарственных средств действующих на систему антиоксидантной защиты производится по трудоемкой технологии с использованием токсических и дорогих растворителей, что ведет к удорожанию продукции. Поэтому актуальна проблема разработки новых фитопрепаратов, обладающих антиоксидантным действием. Перспективным в этом плане является василек шероховатый, применяемый в народной медицине при болезнях печени, основным компонентом экстрактов которого являются сесквитерпеновые лактоны.

Разработка ВЭЖХ методики определения содержания основных сесквитерпеновых лактонов в надземной части василька шероховатого – гроссгемин и цинаропикрин.

Разделение проводилось методом ВЭЖХ на жидкостном хроматографе «Ultimate 3000». Проводилось трехкратное экстрагирование сырья в трех параллельных определениях (ацетонитрил).

Таблица 1. Результаты количественного определения сесквитерпеновых лактонов в надземной части василька шероховатого

Соотношение 1: 20		
кратность	Гроссгемин мг/мл	Цинаропикрин мг/мл
1	1,64±0,06	3,74±0,09
2	0,330±0,012	0,84±0,05
3	0,052±0,003	-

В ходе проведения исследования установлено, что наибольшее степень извлечения сексвитерпеновых лактонов приходится на первую кратность экстракции в соотношении 1:20, а содержание сексвитерпеновых лактонов в третьей кратности статистически не значимо от погрешности определения. Таким образом, определены условия экстракции сесквитерпеновых лактонов из сырья василька шероховатого – соотношение сырье:экстрагент 1:20 и двухкратная экстракция в течение 30 минут.

Микроэкстракционное концентрирование некоторых пестицидов из вина для их газохроматографического определения

Селивёрстов М.Е., Мосягин П.В., Грубов Р.Е.
Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия

Использование гербицидов, инсектицидов, фунгицидов привело к накоплению остаточных количеств пестицидов в продуктах потребления, в частности, в винно-водочной продукции. Разработанные ранее методы определения пестицидов, которые базируются на использовании хромато-масс-спектрометрии с жидкофазной макроэкстракцией, а также метода капиллярного электрофореза в сочетании с твердофазной экстракцией токсикантов в винах недостаточно чувствительны.

Для обнаружения фосфорсодержащих пестицидов в объектах окружающей среды, продовольственном сырье и продуктах питания, необходима разработка более чувствительных методик, что предусматривает проведения предварительной подготовки образцов, такой как концентрирование веществ.

В данном исследовании для концентрирования фосфорсодержащих пестицидов предложен метод жидкофазной микроэкстракции, представляющий собой экстракцию в эмульгированный экстрагент. при диспергирование экстрагента проводили ультразвуковым облучением. Выделение эмульгированного экстракта в отдельную фазу осуществляли центрифугированием и флотацией. Определение примесей проводили методом газовой хроматографии, для регистрации примесей были использованы пламенно-фотометрический, электронозахватный и пламенно-ионизационный детекторы.

При использовании трихлорметана в качестве экстрагента были получены достаточно высокие коэффициенты концентрирования для фосфорсодержащих пестицидов (для хлорпирифоса коэффициент концентрирования составил 460).

Достигнуты пределы обнаружения при макроэкстракции $2 \cdot 10^{-2}$ мг/л, при микроэкстракционном концентрировании они сотставили $(1\text{-}3) \cdot 10^{-4}$ мг/л. С помощью метода микроэкстракционного концентрирования с ультразвуковым эмульгированием были проанализированы несколько образцов белых сухих вин, концентрация хлорпирифоса в образцах составила $(3\text{-}5) \cdot 10^{-3}$ мг/л..

Вольтамперометрическое определение альдегидов в растворах биоцидов с использованием амперометрических ионоселективных электродов

Сергеева А.С., Мартынов Л.Ю.
МИРЭА — Российский технологический университет, Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия
E-mail: anastas.seryy@yandex.ru

Биоциды – химические средства, предназначенные для борьбы с вредными организмами. Для оценки качества растворов биоцидов требуется разработка новых химико-аналитических методов контроля входящих в их состав действующих веществ. Одними из таких веществ, используемых в качестве активных компонентов растворов биоцидов, являются карбонильные соединения, в частности глиоксаль, глутаровый и ортофталевый альдегиды.

В настоящей работе предложен новый способ электрохимического определения альдегидов методом вольтамперометрии (ВА) на границе раздела фаз двух несмешивающихся растворов электролитов (ГРДНРЭ) с использованием амперометрического ионоселективного электрода (АИСЭ). Суть метода заключается в предварительном проведении реакции конденсации между исследуемым альдегидом с реактивом Жирара Т и последующей регистрацией межфазного перехода образующегося иминосоединения в системе двух несмешивающихся жидкостей по реакции: $R-CHO+\underbrace{Me_3N^+CH_2CONHNH_2}_{\text{Реактив Жирара Т}} \rightarrow Me_3N^+CH_2CONH-N=CH-R+H_2O$

Рис. 1. Конструкция АИСЭ: 1-корпус; 2-электрод сравнения; 3-вспомогательный электрод; 4-органический гель (10% ПВХ, 10 мМ о-нитрофенилоктиловый эфир, фоновый электролит); 5-полиэтиленовая торцевая деталь.

Для проведения измерений использовался АИСЭ оригинальной конструкции (рис 1): в качестве органической фазы выступала гелевая мембрана на основе ПВХ с добавлением соответствующего электролита. Водной фазой служил 10^{-2} М раствор LiCl. При поляризации межфазной границы на вольтамперограммах в катодной области формируется токовый сигнал, величина которого линейно увеличивается с ростом концентрации альдегидов в диапазоне от 10^{-6} до 10^{-4} М (r^2>0.995). Предел обнаружения составил 3×10^{-6} моль/л. Результаты определения альдегидов в модельных растворах и растворах биоцидов были сопоставлены с результатами хромато-масспекрометрического анализа, разность результатов не превышает 10%, воспроизводимость метода составила не более 15%.

Микроэкстракционное концентрирование хлоруксусных кислот с использованием четвертичных аммониевых оснований

Сироткин Р.Г., Елипашева Е.В., Крылов В.А.
Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия
E-mail: roman_sirotkin94@mail.ru

Хлорорганические соединения, в частности, хлоруксусные кислоты входят в число наиболее распространенных и опасных загрязнителей питьевой воды. Они являются побочными продуктами дезинфекции воды хлором и гипохлоритом натрия. При ионохроматографическом определении хлоруксусных кислот в образцах воды необходимо значительное снижение предела обнаружения ввиду их низкого содержания. Это может быть достигнуто применением микроэкстракционного концентрирования.

Применение разработанной нами ранее методики микроэкстракционного концентрирования моно-, ди- и трихлорацетат-ионов метил-трет-бутиловым эфиром позволяет определять содержание указанных ионов на уровне $1\cdot10^{-3}$ – $8\cdot10^{-3}$ мг/л методом ионной хроматографии с кондуктометрическим детектированием. Однако, имеется ряд недостатков. Применение высаливания для повышения эффективности концентрирования обуславливает большой расход вещества, используемого в качестве солевой добавки. Также, для перевода хлоруксусных кислот в молекулярную форму требуется введение в пробу концентрированной серной кислоты. Это затрудняет анализ водной фазы после экстракции для определения остаточного содержания хлоруксусных кислот, что могло бы повысить точность измерений. Кроме того, чувствительности указанной методики недостаточно для контроля фоновых значений моно-, ди- и трихлорацетат-ионов в водопроводной воде, что позволило бы прогнозировать развитие экологической обстановки и предупреждать наступление критических ситуаций.

В настоящей работе за счет применения ион-парного реагента, взаимодействующего с хлоруксусными кислотами, и последующей экстракции полученного ионного ассоциата удалось устранить перечисленные недостатки. Пределы обнаружения для всех аналитов снижены на порядок (до $n\cdot10^{-4}$ мг/л). Показано, что присутствие матричных (Cl^-, CO_3^{2-}, SO_4^{2-}) и некоторых органических (CH_3COO^-) анионов не оказывает мешающего влияния. Проведено сравнение различных ион-парных реагентов (четвертичные аммониевые основания ЧАО и их соли) и экстрагентов, подобраны оптимальные условия проведения концентрирования (мольное отношение ион-парного реагента к анионам хлоруксусных кислот, продолжительность ультразвукового воздействия).

Методика разложения проб алюмосиликатных и карбонатных горных пород в микроволновой системе «MARS»

Степанова Т.В., Буруева М.В.
Научно-исследовательское геологическое предприятие АК «АЛРОСА» (ПАО), Мирный, Россия
E-mail: StepanovaTaV@alrosa.ru

При анализе силикатных и карбонатных проб горных пород спектрометрическим методом пробоподготовка является важным этапом, который несет ответственность за определение истинного содержания элементов в пробах.

Сотрудниками АК «АЛРОСА» (ПАО) разработан способ [1] подготовки проб горных пород с повышенной оперативностью при снижении трудоемкости работ и повышением чистоты конечной пробы. В данном способе подготовки силикатных и карбонатных проб горных пород для спектрометрического анализа, включающем автоклавное разложение проб при температуре в смеси концентрированных кислот в микроволновой системе MARS-5, охлаждение проб, введение внутреннего стандарта, доведение до стандартного объема, полное разложение проб осуществляют в 2 стадии. На первой используют смесь HF, HCl и HNO_3, охлаждение проб осуществляют при закрытом автоклаве до температуры 80-40°C, на второй стадии разложения используют смесь HCl, HNO_3 и HBO_3 при температуре процесса разложения 180-210°C.

Использование на первой стадии разложения смеси концентрированных HF, HCl и HNO_3 кислот в соотношении 1:3:1-1:4:1 при давлении 12-14 атм. позволяет практически полностью перевести пробу в раствор, переводя фториды металлов в хлориды. Соотношения кислот определены экспериментально. Использование на второй стадии разложения смеси концентрированных HCl, HNO_3 и разбавленной HBO_3 в соотношении 1:1:10-1:1:12 в течение 10-15 минут и при воздействии микроволнового излучения позволяет полностью перевести пробы в раствор, доразложить богатые кремнием пробы и связать непрореагировавшую HF в комплекс.

Разложение проб в микроволновой системе MARS-5 позволяет провести весь процесс от начала до конца в одном автоклаве, что снижает трудоемкость подготовки проб, исключает технологические потери и потери летучих компонентов, что повышает достоверность результатов.

Таким образом, разработанный способ позволяет качественно выполнить пробоподготовку силикатных и карбонатных проб горных пород для спектрометрического анализа.

Список литературы

[1] Лелюх И.Г., Якушкова О.Л. // Патент РФ 2364851. Опубл. 20.08.09. Бюл. № 23. С. 8.

Модернизация методики определения родственных соединений в препарате «Бромгексин (раствор для приема внутрь)»

Стукалова Э.А., Филоненко А.Д.
Тольяттинский государственный университет, Тольятти, Россия
E-mail: groly@yandex.ru

Работа выполнялась в рамках аналитического контроля производства препарата «Бромгексин» на фармацевтическом предприятии «Озон».

При проведении испытаний на стабильность при определении родственных примесей в препарате «Бромгексин раствор для приема внутрь», был выявлен пик единичной неидентифицированной примеси, который присутствовал во всех сериях препарата, и увеличивался согласно уменьшению остаточного срока годности. Содержание данной примеси превышало допустимые требования спецификации.

С целью идентификации данной примеси, были проведены следующие эксперименты: хроматографирование растворов вспомогательных веществ, входящих в состав препарата; деградационные мероприятия (с последующим хроматографированием) активной фармацевтической субстанции гидрохлорида бромгексина и каждого из вспомогательных веществ, направленные на выявление тех или иных внешних факторов, влияющих на разложение вышеперечисленных компонентов (воздействие температуры, ультрафиолетового излучения, повышенная влажность, попытки окисления слабыми растворами кислот, перекисью водорода, воздействие слабым раствором щёлочи и т.п.).

Стресс-условия отразились на одном из вспомогательных веществ – метилпарагидроксибензоате, продуктом разложения которого является 4-гидроксибензойная кислота.

В нормативном документе на «Бромгексин раствор для приема внутрь» определялось количественное содержание метилпарагидроксибензоата. Было принято решение контролировать и 4-гидроксибензойную кислоту.

Условия проведения анализа: жидкостный хроматограф высокого давления, колонка Spherisorb ODS-2 C18, 150x4,6, 3мкм; подвижная фаза: ацетонитрил: буферный раствор (23:77), температура колонки: 30°C; детектор: УФ, 254 нм; скорость потока: 1,0 мл/мин; объем вводимой пробы: 10 мкл.

В разделе нормативного документа, где описывалось проведение испытания на родственные примеси, для того чтобы исключить попадание времени удерживания 4-гидроксибензойной кислоты в «мёртвое время», в условиях проведения испытания скорость потока подвижной фазы была снижена с 1,5 мл/мин до 0,5 мл/мин.

В условиях ускоренного старения оценено накопление 4-гидроксибензойной кислоты в течение срока хранения, даны рекомендации по виду оптимальной упаковки для фармпрепарата.

Высокочувствительное определение микроколичеств веществ-носителей криминалистически значимой информации

Тарасова К.А.[1], Мосягин П.В.[2]
[1]*Школа юного исследователя Института прикладной физики РАН, Нижний Новгород, Россия*
[2]*Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия*
E-mail: ksu.13.076@gmail.com

Одним из важнейших видов криминалистических экспертиз является иссле дование материалов, веществ и изделий. Целью данной экспертизы является уст ановление фактических данных, обстоятельств на основе специальных знаний в области экспертиз материалов, веществ и изделий, а объектами- материальные н осители криминалистически значимой информации субстанциональные и морф ологические свойства которых позволяют решать задачи экспертизы данного кл асса. Получение информации при проведении данной экспертизы имеет большо е значение для расследования преступления.

Значительной проблемой при экспертизе веществ и материалов является ра бота с микроколичествами вещества: следы порошка или лакокрасочного покры тия, следы металлизации на исследуемом объекте, частицы постороннего вещес тва на тканевых материалах и т.п. Работа с такими микроколичествами веществ на сегодняшний день является весьма затруднительной, поэтому актуальной зад ачей является разработка новых методик, позволяющих проводить определение микроколичеств веществ, наличие которых на объекте-носителе является крими налистически значимой информацией.

При проведении настоящего исследования разработаны методики высокочу вствительного определения микроколичеств веществ неорганической природы (следы металлизации, крупинки металлов и сплавов, компоненты лакокрасочной продукции) с помощью микрокапельного классического химического анализа и вольтамперометрии. Также разработаны методики определения на предметах-но сителях следов органических веществ (нитросоединений, компонентов, сопутст вующих при изготовлении взрывчатых веществ, спиртов) с помощью классичес кого химического анализа и газовой хроматографии. Были разработаны и изгото влены индикаторные пластинки для проведения экспресс-теста по установлени ю класса микроколичества органического вещества.

Список литературы

[1] Виноградова Н. И., Матвиенко Е. А., Ярмак К. В. / Криминалистическое иссл едование веществ, материалов и изделий: (криминалист. игра) : учеб.-метод. пос обие. - М.: Щит-М, 2013. - 64 с.
[2] Криминалистика: учеб. для юрид. фак. и вузов./ Герасимов В. Н., Колдин В. Я., Крылов В. В. и др. - М.: Бек, 1997. - 689 с.

Разработка методики измерений массовой концентрации кальция в пробах питьевой воды титриметрическим методом

Увина В.А., Чернова С.П.
Удмуртский государственный университет, Ижевск, Россия
E-mail: viktoriy10@mail.ru

Кальций выполняет в организме человека различные функции: обеспечивает прохождение электрических импульсов по нервным волокнам, регулирует свертываемость крови, участвует в процессах сокращения мышц, выброса гормонов, деления клеток. К источнику потребления, обеспечивающему поступление кальция в организм, относится питьевая вода. С водой человек получает от 10 до 30 % суточной нормы кальция (в зависимости от жесткости и химического состава воды). К контролируемым показателям качества питьевой воды относится содержание кальция. Для определения кальция в питьевой воде используют атомно - абсорбционный метод. Однако Центр аналитического контроля МУП г. Ижевска «Ижводоканал» заинтересован в разработке внутренней методики для определения кальция в питьевой воде титриметрическим методом.

Целью работы является разработка методики измерений массового содержания кальция в пробах питьевой воды с помощью комплексонометрического титрования. В качестве металлохромных индикаторов выбраны мурексид и кальцеин. Разработка методики измерений включает следующие этапы: назначение и область применения; выбор метода и средств измерений; подготовка, выполнение и обработка результатов измерений; оценка значений показателей точности, правильности, внутрилабораторной прецизионности методики анализа; разработка процедур и установление нормативов контроля точности получаемых результатов измерений; разработка проекта документа на методику измерений.

Для установления метрологических характеристик методики измерений проведен эксперимент, набраны статистические данные. При выполнении эксперимента результаты измерений получали в одной лаборатории, варьируя все факторы, формирующие внутрилабораторную прецизионность. Результаты единичного анализа внутри каждой серии получали в одинаковых условиях и практически одновременно. Согласно [1], рассчитаны показатели качества результатов измерений: показатель точности, повторяемости, внутрилабораторной прецизионности и правильности. Оценка данных показателей проводилась с помощью метода с использованием набора образцов для контроля, метода добавок и по результатам косвенных измерений.

Список литературы

[1] Государственная система обеспечения единства измерений. Показатели точности, правильности, прецизионности методик количественного химического анализа// РМГ 61-2010. М.: МГС, 2013. – 59 с.

Определение условий процесса эффективного разделения флавоноидов методом тонкослойной хроматографии

Улесов А.С., Карпов С.И., Беланова Н.А.
Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия
E-mail: Ulesov.As@yandex.ru

В последние годы большое внимание исследователей было уделено такому классу природных соединений как флаваноиды. Интерес к флавоноидам обусловлен широким спектром их биологического действия и большой распространенностью в природе. В следствии этого появилась необходимость в методах разделения и определения большого числа флавоноидов.

В настоящее время при изучении флавоноидов используют различные физико-химические методы – инфракрасную спектрофотометрию, высокоэффективную жидкостную хроматографию, ядерно-магнитный резонанс и др. Недостатком этих методов можно считать необходимость в дорогом оборудование. Такого недостатка лишен метод тонкослойной хроматографии, который сочетает в себе высокую чувствительность и простоту, с его помощью возможно разделять и идентифицировать флавоноиды. В ходе работы определялись условия для проведения эффективной ТСХ таких флавоноидов как рутин и кверцетин. Исследовалось влияние подвижной фазы на параметры хроматографического процесса и эффективность разделения флавоноидов. Изучались следующие подвижные фазы (ПФ): (1) амиловый спирт-уксусная кислота-вода (2:1:1); (2) этилацетат-бутанол-уксусная кислота (8:1:1); (3) хлороформ-этилацетат-уксусная кислота (2:5:2); (4) этилацетат-бутанол-аммиак (25:20:1).

Таблица 1. Хроматографические параметры эффективности и селективности разделения рутина и кверцетина в ПФ разного состава (n = 6, P = 0,95)

№	Рутин		Кверцетин		a	P’
	Rf	$N*10^3$	Rf	$N*10^3$		
1	0,54±0,02	1,8±0,2	0,90±0,02	1,6±0,8	7,7	5,10
2	0,34±0,01	0,13±0,05	0,95±0,01	1,9±0,1	37,0	4,20
3	0,11±0,02	0,18±0,06	0,93±0,01	1,9±0,4	107,5	4,31
4	0,03±0,01	0,027±0,008	0,23±0,05	0,2±0,02	9,7	4,33

Видим, что при разделение рутина и кверцетина хорошие результаты показывают ПФ-1, ПФ-2. В свою очередь ПФ-4 показывает достаточную эффективность при наибольшей скорости хроматографического процесса. Наблюдаем тенденцию роста подвижности рутина с ростом показателя полярности (по Снайдеру) подвижной фазы.

Изучение параметров электрохимического импеданса для разработки иммуносенсора на антитела к вирусу клещевого энцефалита

Христунова Е.П. [1,2], Дорожко Е.В. [1], Короткова Е.И. [1]
[1] *Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Томск, Россия*
[2]*Химико-технологический университет, Прага, Чехия*
E-mail: eph2@tpu.ru

Клещевой энцефалит является инфекционным заболеванием, вызываемым вирусом, принадлежащим к роду *Flavivirus*, который поражает мембрану головного мозга человека, и может привести к стойким неврологическим и психиатрическим осложнениям. Ранняя диагностика наличия антител к данному заболеванию в биологических жидкостях является ключевым моментом к улучшению прогноза клещевого энцефалита. Таким образом, разработка высокочувствительных иммуносенсоров для определения специфичных антител представляет весьма перспективное направление. Однако при разработке иммуносенсоров исследователи сталкиваются с определенными трудностями, связанными с выбором метода регистрации сигнала, его стабильностью и воспроизводимостью. Среди различных типов иммуносенсоров, импедиметрические иммуносенсоры представляют особую категорию, из-за их высокой селективности, относительно низкой стоимости и низкого предела обнаружения аналитов.

В настоящей работе проведены исследования по изучению параметров электрохимического импеданса для разработки иммуносенсора на антитела к вирусу клещевого энцефалита. Измерения электрохимического импеданса проводили с помощью модуля FRA потенциостата μAutolab III (Metrohm, Нидерланды) в присутствии 0.1M KCl и 15мМ $K_3[Fe(CN)_6]/K_4[Fe(CN)_6]$ в интервале частот 0.01 Гц – 100 кГц, амплитуда 0.01 В, потенциал электрода 0.2 В.

В качестве подложки для иммобилизации биологического материала использовался стеклоуглеродный электрод с нанесенным на поверхность золотом. Подготовка электрохимического иммуносенсора проходила в несколько стадий и описана в работе [1]. Изменения импеданс параметров происходили из-за специфических взаимодействий на поверхности иммуносенсора, которые эффективно ограничивали перенос электронов окислительно-восстановительной пары. Полученные данные продемонстрировали специфическое взаимодействие антиген-антитело и настоящая работа показывает возможность создания нового альтернативного метода мониторинга антител к вирусу клещевого энцефалита.

Список литературы

[1] Khristunova Y., Korotkova E., Kratochvil B., et al. // Sensors. 2019. V. 19. P. 2103–2113.

Система для дозиметрической оценки содержания ^{222}Rn в питьевой воде

Черепанова М.А., Семенищев В.С.
Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия
E-mail: maria.963@mail.ru

Интерес к радиологическому воздействию радона на население возник в начале 80-х годов, когда было выявлено, что вклад радона в дозовую нагрузку составляет около 72% от естественных источников. Удельная активность радона в питьевой воде не должна превышать 60 Бк/л при среднегодовом потреблении питьевой воды 730 кг на человека. Проблема состоит в том, что обнаружить радон в питьевой воде сложно, поскольку он не имеет вкуса и запаха. Необходим спектрометрический анализ воды, что требует применения дорогостоящего профессионального оборудования. Было предложено устройство для экспресс-диагностики Sorben-Tec представляющее комбинацию пластиковой крышки для стандартной 5-литровой пластиковой бутылки и закреплённой на ней фильтрующей насадкой с 20 мл сорбента.

Данная работа была направлена на поиск оптимального сорбента для насадки. Были проведены эксперименты по сорбции продуктов распада ^{222}Rn с помощью трех сорбентов: ZnS; $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$; $ZrO(OH)_2$. Перед сорбцией определяли удельную активность воды ɣ-спектрометре. Пропускали разные объемы воды, фиксировали время пропускания. После сорбции крышки измеряли с помощью дозиметра и β-радиометра (Табл. 1).

Таблица 1. Показания дозиметра и β-радиометра.

Сорбент	A, Бк	V, л	t, мин	Показания дозиметра, мкЗв/ч			Показания β-радиометра, част/(мин*см^2)		
				фон	крышка	разница	фон	крышка	разница
$Fe4[Fe(CN)_6]_3$	700	1.35	45	0.14	0.37	0.23	4.6	104	99.4
$ZrO(OH)_2$	700	1.3	48	0.14	0.35	0.21	4.6	115	110.4
ZnS	700	1.3	55	0.14	0.37	0.23	4.6	172	167.4
ZnS	65	1		0.14	0.14	0	4.6	7.4	2.8
ZnS	65	2	55	0.14	0.15	0.01	4.6	7.8	3.2
ZnS	65	3	44	0.14	0.14	0	4.6	9.7	5.1
ZnS	65	4.5		0.14	0.14	0	4.6	12.1	7.5
ZnS	65	7	96	0.14	0.15	0.01	4.6	17	12.4

Было выявлено, что сульфид цинка обладает наилучшими сорбционными характеристиками, что позволяет надежно измерять радон в воде при содержании менее 60 Бк/л с помощью β-радиометра. Для радиометрического метода измерения была получена линейная градуировочная зависимость аналитического сигнала от удельной активности радона в воде. Дозиметрическое измерение имеет порог чувствительности порядка 100 Бк/л, что также достаточно для грубой оценки опасности питьевой воды.

Разработка методик определения экстрагируемых форм марганца (II) в почвах фотометрическим методом в присутствии периодата

Черных К.С., Лоханина С.Ю., Трубачева Л.В.
Удмуртский государственный университет, Ижевск, Россия
E-mail: KseNia16091998@yandex.ru

В ходе анализа объектов окружающей среды большое внимание уделяется точности и воспроизводимости получаемых результатов. При этом, в области обеспечения единства измерений возможно применение только аттестованных методик измерений (далее МИ), аттестация которых включает метрологическую экспертиза при наличии и обоснованности метрологических характеристик.

В химических лабораториях определение содержания марганца в почве проводят в соответствии с аттестованными МИ, предусматривающими применение формальдоксима в качестве реагента для фотометрического определения (ГОСТ Р 50685, ГОСТ 26486). При анализе вод различных типов (в соответствии аттестованными МИ) на содержание Mn(II) возможно применение окислительных реагентов, с последующей оценкой аналитического сигнала, обусловленного образованием перманганат-ионов. Целью исследования явилась разработка методик измерений экстрагируемых форм Mn в присутствии периодат-ионов в почвах.

Разработаны алгоритмы (таблица) определения подвижного и обменного марганца в почвах.

Таблица. Алгоритмы определения марганца в присутствии периодат-ионов

Обменный марганец	Подвижный марганец
30,0 г почвы , 75 см^3 KCl (перемешивают на ротаторе в течение 1 ч.) объем аликвоты- 5 см^3	5,0 г почвы, 50 см^3 CH_3COONH_4 (перемешивают на ротаторе в течение 1 ч.) объем аликвоты – 10 см^3
+ 7 см^3 $Na_4P_2O_7 \cdot 10\ H_2O$ +5 см^3 CH_3COONH_4 + 2 см^3 KIO_4	
Индукционный период – 5 минут	Индукционный период – 20 минут
Условия измерений: l = 20 мм, λ = 530 нм	

Проведен эксперимент для определения возможности расширения диапазона действия МИ содержания подвижного и обменного марганца в почвах с помощью периодат-ионов по сравнению с аттестованными МИ. Установлено, что минимально определяемая концентрация может быть снижена до 2,3 млн$^{-1}$. Согласно РМГ 61 проведено установление метрологических характеристик: для оценки повторяемости и воспроизводимости применен метод оценки показателей качества методики с применением набора образцов для оценивания в виде однородных и стабильных по составу рабочих проб почв различного генезиса; для оценки систематической составляющей – метод сравнения с аттестованными МИ с известными значениями показателей точности.

Использование ЯМР при исследовании молока

Шавырина Е.А.[1], Куропатов В.А.[2]
[1]*Школа юного исследователя Института прикладной физики РАН, Нижний Новгород, Россия*
[2] *Институ металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН, Нижний Новгород, Россия*
E-mail: andrew-sh@yandex.ru

В последнее время все меньше натуральных продуктов питания и все больше продуктов с искусственными добавками. Это является проблемой т.к. влияние многих искусственных добавок в пищу полностью не исследовано. Выявление добавок, не характерных для натуральных продуктов питания, является актуальной задачей. Состав многих продуктов питания можно исследовать при помощи физико-химических методов анализа. Несмотря на очень сложный состав многих продуктов, существуют методы, способные выявить некоторые их компоненты. Объектом этого исследования было выбрано цельное коровье молоко, а целью работы - обнаружения пальмового масла в молоке методом ЯМР.

В ходе работы был получен ряд протонных ЯМР-спектров гарантированно натурального молока и образцов из розничной торговли. Было определено, что добавка пальмового масла в молоко существенно влияет на спектры ЯМР (рис. 1). Это делает возможным обнаружение пальмового масла в молоке методом Ядерного Магнитного Резонанса.

Рис. 1. ^{1}H ЯМР-спектры образцов цельного коровьего молока и молока в присутствии пальмового масла (пунктир). Стрелками отмечены различия в спектрах

Усовершенствование методики определения высокого содержания ионов аммония в поверхностных водах потенциометрическим методом

Шатунов В.М.[1], Ашихмина Т.Я.[2]
[1]*Вятский государственный университет, Киров, Россия*
[2]*Институт биологии Коми научного центра Уральского отделения РАН, Сыктывкар, Россия*
E-mail: vladislav.shat@yandex.ru

Проблема выбора метода определения ионов аммония, в концентрациях выше 1 г/дм^3, в поверхностных водах, как в сложной матрице, является одной из важных проблем мониторинга состояния водных объектов, загрязненных солями аммония. Потенциометрические методы обладают высокой точностью, чувствительностью, экономичны и дают возможность проводить определение аналита в мутных и окрашенных матрицах.

Целью исследования является усовершенствование методики РД 52.24.394-2012 (Вариант 1) для определения ионов аммония в концентрациях от 2 г/дм^3 до 9 г/дм^3 включительно в поверхностных водах [1]._Принципиально новым в усовершенствованной методике является применение метода добавок исследуемой пробы к стандартному раствору, а не метод градуировочного графика, использование раствора хлорида кальция в качестве буферного раствора для поддержания ионной силы (БРОИС) Мешающее влияние матрицы снижается за счет предварительно разбавления исследуемой пробы, а не способом перегонки.

Результаты определения метрологических характеристик усовершенствованной методики для двух параллельных определений при доверительной вероятности P=0,95 представлены в таблице 1.

Таблица 1. Результаты определения метрологических характеристик методики

Диапазон концентрации ионов аммония, г/дм^3	Показатель повторяемости σ_r, %	Показатель воспроизводимости σ_R, %	Показатель точности $\pm\delta$, %
От 2,0 до 9,0 включ.	6	10	26

Таким образом, в ходе валидационного исследования усовершенствованной методики установлено, что показатель повторяемости составляет 6%, показатель воспроизводимости 10% и показатель точности 26%.

Сравнивая величины погрешностей результатов усовершенствованной методики и методики прототипа, отмечено, что величины погрешностей не отличаются. Поэтому, с точки зрения точности определения, методик равнозначны.

Список литературы

[1] РД 52.24.394-2012 Массовая концентрация аммонийного азота в водах. Методика измерений потенциометрическим методом с ионселективными электродами: Ростов-на-Дону: Росгидромет, ФГБУ «ГХИ», 2012. 30 с.

Определение энантиомеров метионина с использованием вольтамперометрических сенсоров на основе полиэлектролитного комплекса хитозана с циклодекстринами

Южанинова Н.А., Михайлова А.С., Загитова Л.Р., Зильберг Р.А.
Башкирский государственный университет, Уфа, Россия
E-mail: nadya.nikonova.1996@mail.ru

В современной аналитической химии актуальна задача определения энантиомеров биологически активных веществ, для решения которой широкое применение получил электрохимический метод анализа – вольтамперометрия. В качестве объекта исследования нами была выбрана незаменимая аминокислота – метионин. Метионин способствует синтезу цистеина, улучшает обмен холестерина и жиров, поддерживает нормальное состояние волос и кожи. Данная аминокислота имеет две энантиомерные формы: D-метионин и L-метионин.

Нами были изучены аналитические возможности стеклоуглеродных электродов (СУЭ), модифицированных композитом на основе полиэлектролитного комплекса хитозана и натриевой соли сукцинамида хитозана (ПЭК) с циклодекстринами (α-, β-, γ-ЦД) для определения энантиомеров метионина. Из графиков, показанных на рисунке 1, видно, что на электроде, модифицированном только ПЭК хитозана вольтамперограммы энантиомеров метионина практически не различаются. Но с включением в композитную плёнку ЦД, наблюдаются различия в аналитических сигналах энантиомеров. Наибольшая разница наблюдается на электроде, модифицированном ПЭК хитозана с β-ЦД.

Рис. 1. Дифференциально-импульсные вольтамперограммы окисления 1.5 мМ энантиомеров метионина на СУЭ модифицированном: а) ПЭК; б) ПЭК-α-ЦД; в) ПЭК-β-ЦД; г) ПЭК-γ-ЦД. Фоновый электролит фосфатный буфер pH 6.86. Скорость развёртки 20 мВ/с

Таким образом, было показано, что предложенные сенсоры способны определять энантиомеры метионина в модельных растворах и могут быть использованы в качестве хиральных вольтамперометрических сенсоров.

Работа выполнена при поддержке РНФ: грант № 16-13-10257

Разработка жидкофазного микроэкстракционного концентрирования ионов металлов из воды

Якубов А.З.[1], Мосягин П.В.[2]
[1]*Школа юного исследователя Института прикладной физики РАН, Нижний Новгород, Россия*
[2] *Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия*
E-mail: jakubov.arthur@yandex.ru

Миниатюризация методов концентрирования является современной тенденцией развития аналитической химии. Разработка эффективных методов концентрирования для последующего анализа ионов металлов в составе воды – одно из наиболее перспективных направлений данной тенденции. В последние несколько лет особый интерес вызывают новые методы концентрирования, в частности метод жидкофазной микроэкстракции, который отличается определенными преимуществами в сравнении с аналогами. Основное его отличие от традиционной жидкостной экстракции заключается в понижении предела обнаружения, сокращении времени, затраченного на реализацию анализа, и в высокой степени экологичности, которая обусловлена минимизацией использования дорогостоящих и не всегда экологически безопасных растворителей. Жидкофазную микроэкстракцию применяют для анализа биологических проб, пищевых продуктов, высокочистых веществ, лекарственных препаратов, в криминалистическом анализе, токсикологии, и т.д. Тем не менее, возможности метода жидкофазной микроэкстракции и влияние различных факторов на применимость метода в отдельных случаях в настоящее время изучены не в полной мере. В данной работе исследована возможность концентрирования ионов Fe^{3+}, Al^{3+}, Pb^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Ag^{+}, Zn^{2+} из воды с помощью метода жидкофазной микроэкстракции для дальнейшего их определения с помощью классического химического анализа; изучены возможности различных хелатообразователей и экстрагентов для проведения микроэкстракции. Использование разработанной методики позволило понизить предел обнаружения аналитов по сравнению с их прямым определением в 100-1000 раз. Также с использованием разработанной методики были проанализированы реальные образцы водных объектов г. Н.Новгорода и г. Дзержинска.

Список литературы

[1] Крылов В.А., Волкова В.В., Савельева О.А. // Аналитика и контроль. 2013. Т.17. №1. С. 63 71. С. 81 – 82.
[2] Крылов В.А., Крылов А.В., Мосягин П.В., Маткивская Ю.О. // Журн. аналит. химии. 2011. Т. 66. № 4. С. 341—360.
[3] Крылов В.А., Мосягин П.В. пособие. – Нижний Новгород: Нижегородский госуниверситет, 2017. – 80 с.

СЕКЦИЯ 4
Теоретическая и квантовая химия, фотохимия и спектроскопия

Neutral Hexamers of Water in the Gas Phase: The Effect of Orientational Isomerism on Their Concentrations and Thermodynamic Parameters

Shirokova E.A.[1], Razuvaev A.G.[1], Mayorov A.V.[2],
Aradi B.[3], Frauenheim T.[3], Ignatov S.K.[1]
[1]*Lobachevsky University, Nizhny Novgorod, Russia*
[2]*National Institute of Standards and Technologies, Gaithersburg, USA*
[3]*University of Bremen, BCCMS, Bremen, Germany*
E-mail: ekashirokova@gmail.com

The increased interest in water clusters is caused by their participation in a number of such important atmospheric processes as energy distribution, chemical reactions, and the propagation of electromagnetic radiation. There are numerous studies demonstrating that the water cluster participation can change dramatically the activation energies and kinetic rates of many chemical processes.

In order to estimate the effect of hydrogen bond network isomerism (fig. 1) on the thermodynamic functions and concentrations of water clusters in the gas phase, the structural and thermodynamic parameters of all 133 possible isomeric structures of water hexamer $(H_2O)_6$ in the initial conformations of the *book*, *cage* and *prism* types have been studied using the DFT (B3LYP/6-311++G(2d,2p)), G4, W1BD, DFTB and MB-pol calculations.

Fig. 1. (a) – book, cage, and prism conformations of the oxygen skeleton of $(H_2O)_6$; (b) – examples of orientational isomers in the prism conformation $(H_2O)_6$.

It was found that accounting of the orientational isomerism leads to the values of water cluster gas-phase concentrations different by 1–2 orders of magnitude from the results obtained when only single or several most energetically favorable structures are considered. The absolute Boltzmann-averaged estimates of the hexamer binding enthalpy per monomer are of 5.50 (G4 results) and 5.77 (DFT results) kcal/mol. The concentrations of all the considered hexamer structures in the saturated water vapor at T = 298.15 K are estimated as $1.61 \cdot 10^3$ (G4) and $8.17 \cdot 10^5$ (DFT) molecules/cm3.

This work was supported by the Russian Foundation for Basic Research (projects 17-03-00912 and 18-43-520012). NIST Raritan Cluster was used to perform Gaussian16 calculations. E. A. Shirokova is grateful to the Deutsche Forschungsgemeinschaft for the financial support during her internship at BCCMS (project DFG-RTG 2247).

Взаимодействие олигомеров хитозана с микроРНК. Молекулярно динамическое исследование

Авдошин А.А.[1], Наумов В.С.[1], Koeppen S.[2], Colombi L.C.[2], Игнатов С.К.[1]
[1] *Национальный исследовательский Нижегородский государственый университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия*
[2]*University of Bremen, Bremen, Germany*
E-mail: avdoshinAA95@gmail.com

МикроРНК является важным биологическим катализатором и транслятором генетической информации. В последнее время она используется в медицине для, лечения различных заболеваний, в том числе онкологического характера. Для миграции в клетку миРНК должна преодолеть биологические барьеры, достигая внутриклеточных целей в активном состоянии. Для этого требуются системы молекулярной доставки, т.е. молекулы-носители, которые, связываясь с РНК, защищают ее от агентов внеклеточного матрикса организма и обеспечивают проникновение через клеточные мембраны. Одним из потенциальных материалов для таких носителей является хитозан (частично N-ацетилированный поли-1,4-γ-D-глюкопиранозамин-2), который обладает высокой биосовместимостью, дешевизной, и может быть легко модифицирован за счет присоединения заместителей к аминогруппе. Однако определение кинетических и термодинамических констант координации хитозана и микроРНК, установление механизмов и способов этой координации на молекулярном уровне является сложной экспериментальной задачей. Эффективным методом определения физико-химических характеристик таких материалов может быть молекулярно-динамическое (МД) моделирование. К сожалению, в настоящее время не существует единого силового поля (СП) для расчета структуры и свойств хитозана и РНК. С целью разработки такого СП в настоящей работе рассчитаны геометрии и заряды остатков хитозана квантово-химическими методами (B3PW91/6-311G(d, p) и HF/6-31G*), и оценены силовые константы их связей и угловых параметров. Полученные величины использованы для модификации СП AMBER и GROMOS, которые дополнены остатами немодифицированного, протонированного и ацилированного хитозана. Способы модификации и результаты сравнительного МД моделирования в двух модифицированных СП обсуждаются в работе.

Работа поддержана (Bremen programs, РФФИ (проект 18-33-00721).

Моделирование супрамолекулярных комплексов замещенных бензолсульфокислот и мезогенных производных пиридина

Белова Е.А., Федоров М.С.
Ивановский государственный университет, Иваново, Россия
E-mail: belova.katerina2016@yandex.ru

Одним из наиболее актуальных вопросов современного этапа развития учения о жидкокристаллическом состоянии является изучение процессов комплексообразования в системах с водородными связями и поиск взаимосвязей строения и энергетики полученных комплексов с их мезоморфными свойствами. В данной работе выполнены квантово-химические расчеты уровня DFT (B3LYP/6-311++G**) с использованием программного пакета Gaussian09. Визуализация результатов расчетов выполнено в программе ChemCraft. В качестве доноров протона для водородной связи выбраны замещенные бензолсульфокислоты: 4-метилбензолсульфокислоты (4-МБСК) и 2-аминобензолсульфокислота (2-АБСК). Акцептором протона выбран 4-пиридил 4’-пропилоксибензоат. Были выполнены расчеты по оптимизации геометрических параметров комплексов и определены теоретические частоты колебаний. Также были рассчитаны аналитические характеристики процессов комплексообразования. На рисунке представлено геометрическое строение трёх комплексов и приведены энергии комплексообразования и межмолекулярного взаимодействия.

$E_{комп.}$ = 14.24; $E_{ММВ}$ =18.65

$E_{комп.}$ = 6.27; $E_{ММВ}$ = 18.55

$E_{комп.}$ = 11.60; $E_{ММВ}$ = 15.00

Рис. 1. Геометрическое строение исследуемых комплексов и соответствующие им энергии комплексообразоваия ($E_{комп.}$) и межмолекулярного взаимодействия ($E_{ММВ}$) в ккал/моль.

Результаты расчетов для комплексов с 4-МБСК также приведены с учетом возможного наличия в комплексах молекулы воды, т.к. 4-МБСК легко поглощает воду из атмосферы и существует в виде моногидрата. Во всех трёх комплексах предсказывается значительное понижение энергии, а также наличие сильных межмолекулярных водородных связей (рис. 1). Полученные теоретические значения частот колебаний позволят интерпретировать экспериментальные колебательные спектры и доказать или опровергнуть наличие водородных связей в экспериментальных образцах.

Квантово-химическое исследование экваториальных интермедиатов процесса циклоприсоединения хлорметилкетона к фуллерену по второй ступени

Биглова Ю.Н., Саттарова А.Ф.
УФИЦ РАН «Уфимский институт химии», Уфа, Россия
E-mail: brux1995@mail.ru

Для реакции нуклеофильного циклопропанирования Бингеля осуществлен квантово-химический расчет интермедиатов по второй стадии на примере модельной реакции циклоприсоединения хлометилкетона к фуллерену (схема 1).

Схема 1. Синтез и химические структуры моно-аддукта **1** и бис-аддукта **2**.

Изучаемое взаимодействие сопровождается образованием девяти региоизомеров диприсоединения. В настоящей работе интермедиаты образования двух возможных экваториальных региоизомеров **2** исследовались с использованием гибридного функционала B3LYP и валентно-расщепленного базисного набора Попла 6-31G(d). Расчеты проводились в программном пакете Gaussian'09, результаты обрабатывались в программе ChemCraft. В качестве термохимического параметра использовалась свободная энергия Гиббса, рассчитанная в газовой фазе и толуоле (рис.1.)

Рис.1. Энергетический профиль образования интермедиата на пути реакции **1→2** (газ– без подчеркивания, в толуоле – подчеркнутые цифры).

Поскольку реакции с фуллереном, как правило, проходят под кинетическим контролем, вероятнее образование более устойчивого региоизомера **2**-*e'* с большим выходом относительно **2**-*e"*. Следует также отметить, что моделирование сольватационной оболочки позволяет точнее описать реакцию, ввиду того, что соответствующие данные значительно лучше согласуются с экспериментальными показателями.

Исследование супрамолекулярного комплексообразования алкилзамещенных BODIPY с бычьим сывороточным альбумином

Бочаров П.С.[1,2], Ксенофонтов А.А.[1], Антина Е.В.[1]
[1]*Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново, Россия*
[2]*Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия*
E-mail: bochpavl@gmail.com

Бор(III)дипиррометенаты (BODIPY) – одни из наиболее универсальных и полезных с практической точки зрения нетоксичных флуоресцентных красителей. Большинство соединений этого класса гидрофобны, что позволяет использовать их для исследований гидрофобных зон белков. Классическими модельными соединениями для изучения взаимодействий типа лиганд-белок *in vitro* являются транспортные белки - сывороточные альбумины (SA). Бычий сывороточный альбумин (BSA) был выбран в качестве модельного белка из-за его сходства с человеческим сывороточным альбумином (HSA). Цель работы заключалась в изучении процессов супрамолекулярного комплексообразования BSA с серией BODIPY, в 2,6-положениях индаценового остова которых варьируется длина цепи неразветвленных алкильных заместителей C_nH_{2n+1} (n=0-4). Связывание BODIPY люминофоров с белками может быть основано на гидрофобных взаимодействиях углеводородных фрагментов и/или π-стекинге, электростатических и Ван дер Ваальсовых взаимодействиях. Для определения вкладов конкретных типов взаимодействий люминофор-белок привлечен молекулярный докинг и спектрометрический анализ. Результаты молекулярного докинга показали, что все исследуемые BODIPY могут образовывать с BSA стабильные супрамолекулярные системы за счет преимущественно специфических взаимодействий (π-стекинг и водородное связывание). Определено, что BODIPY с –H, $–C_4H_9$ заместителями взаимодействуют в гидрофобном кармане BSA с остатком тирозина. BODIPY с заместителями $–CH_3$, $–C_2H_5$, $–C_3H_7$ встраиваются в гидрофобные карманы, не содержащие ароматических аминокислот. Спектрометрическое титрование систем BODIPY(ДМСО+PBS)-BSA(PBS)) в диапазоне температур 298-303 К показало, что для BODIPY с –H, $–CH_3$ в 2,6-позициях наблюдается тушение флуоресценции при увеличении концентрации BSA. В случае BODIPY с $–C_2H_5$, $–C_3H_7$ и $–C_4H_9$ наблюдается разгорание флуоресценции люминофора в составе комплекса с белком. Значения констант Штерна-Фольмера и констант связывания свидетельствует о высоком сродстве BODIPY к BSA. Для изученных систем результаты синхронных и 3D-спектров флуоресценции, позволяющих разделить спектральные вклады от флуоресцирующих аминокислотных остатков в составе белка (тирозин, триптофан), согласуются с данными молекулярного докинга.

Строение и свойства структурных единиц в двухкомпонентной системе мезоген-немезоген

Бубнова К.Е.[1], Лебедев И.С.[2], Гиричева Н.И.[2], Гиричев Г.В.[1]
[1]*Ивановский государственный университет, Иваново, Россия*
[2]*Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия*
E-mail: 31ksenia@mail.ru

В данной работе рассмотрены системы «мезоген – немезоген», в которых в качестве мезогена выступает п-н-пропилоксикоричная кислота (A), а в качестве немезогенов – соединения типа Ph–X–Ph: фенилбензоат (B), азобензол (C), N-бензилиденанилин (D) и азоксибензол (E). В них два фенильных фрагмента соединены между собой функциональной группой – X (–COO–, –N=N¬–, –CH=N–, –N=NO–), атомы которой могут выступать акцепторами ВС, и, тем самым, образовывать Н-комплексы с п-н-пропилоксикоричной кислотой.

Рис. 1. Энергии ВЗМО и НСМО Н-комплексов A···B, A···C, A···D, A···E и исходных молекул (DFT/B97D/6-311++G**).

Образование ВС приводит к изменению энергии граничных МО и уменьшению разницы $E_{НСМО}$-$E_{ВЗМО}$ (рис.1). Энергии ВЗМО во всех Н-комплексах близки, т.к. ВЗМО каждого комплекса соответствует линейной комбинации pπ-АО 4-н-пропилоксикоричной кислоты (A), которая входит в их состав, а энергии НСМО комплексов существенно различаются, поскольку НСМО представляют линейную комбинацию pπ-АО второго компонента (B, C, D или E), что подтверждается визуализацией граничных орбиталей (рис. 2).

Рис. 2. Вид ВЗМО (слева) и НСМО (справа) комплекса A···D.

Таким образом, энергия ВЗМО комплексов выше энергии ВЗМО кислоты A, а энергия НСМО комплексов ниже энергии НСМО соединений B, C, D или E, что по поведению аналогично введению электронодонорного заместителя в кислоту и введению электроноакцепторного заместителя в B, C, D или E.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 19-33-90046).

Фотохимический синтез производного [2.2]метациклофана из супрамолекулярного комплекса бискраунсодержащего 1,3-дистирилбензола с диаммониоэтаном

Ворожцов А.П.[1], Мартьянов Т.П.[2,3], Ушаков Е.Н.[2,3], Медведько А.В.[1], Нуриев В.Н.[1], Ведерников А.И.[3], Громов С.П.[1,3]
[1]*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия*
[2]*Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия*
[3]*Центр фотохимии РАН, ФНИЦ "Кристаллография и фотоника" РАН, Москва, Россия*
E-mail: artem2001qaz@gmail.com

Циклофаны – мостиковые макроциклические системы, включающие ароматические кольца, соединенные алифатическими цепочками. Они являются отличными «хозяевами» для нейтральных и заряженных молекул-гостей и применяются в качестве катализаторов и лигандов в ассиметричном синтезе, в оптоэлектронных материалах, а также в качестве модификаторов металлоорганических структур для повышения адсорбционных свойств [1].

Синтез низкомолекулярных циклофанов часто оказывается трудоемким процессом и приводит к низким выходам целевого продукта. В данной работе производное [2.2]метациклофана **2** получено с использованием реакции [2+2]-фотоциклоприсоединения путем облучения биспсевдосэндвичевого комплекса бискраунсодержащего 1,3-дистирилбензола с диаммониоэтаном состава 2:2 ((*E*,*E*)-**1**·**C2**)$_2$ светом с λ = 365 нм в ацетонитриле.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 19-13-00020) и Министерства науки и высшего образования (№ 0089-2019-0003).

Список литературы

[1] Hassan Z., Spuling E., Knoll D.M., et al. // Chem. Soc. Rev. 2018. V. 47. P. 6947-6963.

ИК спектроскопия МНПВО и квантовохимическое моделирование в исследовании изомерного и конформационного состава хелатов [Cu(*L*-phe)$_2$] и [Cu(*DL*-phe)$_2$]

Гизатов Р.Р.
Башкирский государственный университет,
Уфа, Россия
E–mail: gizzatovrr@mail.ru

В докладе приводятся данные, полученные в ходе исследования реакции комплексообразования Cu(II) с оптически активным (*L*-) и рацемическим *DL*-фенилаланином (*DL*-pheH) [1]. Установлено, что ИК спектры МНПВО хелатов [Cu(*L*-phe)$_2$] (**1**) и [Cu(*DL*-phe)$_2$] (**2**) имеют существенные отличия в области характеристических полос поглощения. В частности, максимум полосы поглощения $\nu_{as,s}$(C=O) **1** находится при 1618 см$^{-1}$, а для **2** - аналогичная полоса расщеплялась на две составляющие при 1651 и 1647 см$^{-1}$, что свидетельствовало об образовании возможных изомеров **2a** и **2b**. Кроме того, в области, характерной для $\nu_{as,s}$(C-O) для **1** наблюдался максимум при 1394 см$^{-1}$, а для **2** – полоса также расщеплялась на две составляющие при 1394 (**2a**) и 1388 см$^{-1}$ (**2b**). Эти результаты подтверждают образование хелатных комплексов, отличающихся упаковкой молекул в кристаллической решетке. Кроме того, важную роль может играть расположение фенильных заместителей в пространстве. Для объяснения наблюдаемой картины были проведены квантовохимические расчёты возможных изомеров и конформеров **1** и **2** (метод M06/6-311+G(d)). Согласно проведенным расчетам, было установлено, что для комплексов **1** и **2** реализуются *транс*-изомеры. Кроме того, было показано, что для обоих комплексов характерно образование конформера, один из лигандов которого располагается в аксиальной, а другой - в экваториальной плоскостях ***ae***. Расчетный ИК спектр конформера ***ae*** наиболее точно описывает экспериментальные данные. По-видимому, для [Cu(*DL*-phe)$_2$] возможно образование двух изомеров ***ae***: **a*S*_e*R* (2a)** и **a*R*_e*S* (2b),** которые реализуются в кристаллической упаковке и проявляются в ИК спектрах МНПВО.

Рис. 1. Изомеры комплекса для [Cu(*DL*-phe)$_2$]

Список литературы

[1] Berestova T.V., Kuzina L.G. // J. Mol. Struct. 2017. V. 1137, P. 260-266.

Причины высокой устойчивости транс-изомера азоксибензола

Джомартова Ш.Х.[1], Лебедев И.С.[1], Бубнова К.Е.[2], Гиричева Н.И.[1], Гиричев Г.В.[2]

[1]Ивановский государственный университет, Иваново, Россия
[2]Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия
E-mail: 31ksenia@mail.ru

Производные азоксибензола проявляют жидкокристаллические свойства. Для прогнозирования необходимого набора свойств жидких кристаллов, часто используют квантово-химические расчеты, это позволяет снизить затраты и трудоемкость практического исследования данных структур.

Известно, что цис-изомеры азоксисоединений мало устойчивы (рис.1б) и уже при кратковременном нагревании переходят в обычные транс-азоксибензолы (C-N=N-C=180°, рис.1а), которые имеют более низкие температуры плавления и меньшие дипольные моменты. Большая устойчивость транс-изомера азоксибензола подтверждается выполненными квантово-химическими расчетами (ΔE(а)= 0 ккал/моль, μ(а)=1.7 D; ΔE(б)= 12.4 ккал/моль, μ(б)=4.8 D).

Рис. 1. Оптимизированные геометрии транс- (а) и цис-изомеров (б) азоксибензола *(B3LYP/cc-pvTZ)*

Выполнен NBO-анализ распределения электронной плотности в наиболее энергетически устойчивом изомере (Рис. 1а) азоксибензола. Наиболее сильным донорно-акцепторным взаимодействием является взаимодействие $LP_3(O)$ с разрыхляющей π*(N-N) (рис. 2.), в котором происходит частичный перенос электронной плотности на π-связь N-O, что соответствует представлениям о семиполярной связи N→O.

Рис. 2. Взаимодействие $LP_3(O)$ с акцепторной разрыхляющей π*(N-N) (Ед-а= 101 ккал/моль)

Таким образом, NBO-анализ распределения электронной плотности показывает, что в транс-изомере азоксибензола существуют сильные донорно-акцепторные взаимодействия, которые приводят к обширной делокализации π-системы, охватывающей оба фенильных фрагмента и азокси-группу, что стабилизирует плоское строение изомера.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 19-33-90046).

Влияние несимметричного замещения в молекулах дипиррометенатов B(III) на спектральные характеристики, фото- и термостабильность

Догадаева С.А.[1], Критская А.Ю.[2], Березин М.Б.[2]
[1]*Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия*
[2]*Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново, Россия*
E-mail: sonya_dogadaeva@mail.ru

В настоящее время особый интерес ученых вызывают люминофоры на основе координационных соединений бора(III). Благодаря своим практически значимым физико-химическим свойствам (высокой хромофорной активности, интенсивной флуоресценции, фото- и термостабильности) комплексы BODIPY находят применение в различных областях науки и техники, а именно в качестве флуоресцентных меток и сенсоров, генераторов синглетного кислорода, ограничителей лазерного излучения, агентов в ФДТ. Введение заместителей в *α*- и *β*- позиции пиррольных фрагментов, *мезо*-положение молекулы, а также изменение природы растворителя приводит к изменению физико-химических свойств BF_2-дипиррометенатов.

В связи с этим цель работы заключалась в изучении влияния несимметричного замещения в молекулах дипиррометенатов B(III) на спектральные характеристики, фото- и термостабильность.

1 ***2*** ***3***

Рис.1.Объекты исследования.

Установлено, что интенсивная полоса в электронных спектрах поглощения (ЭСП) BODIPY **1-3** лежит в диапазоне 503-528 нм (lgε = 4.71–4.97). Максимум интенсивной полосы в спектрах испускания (512-547 нм) зеркально отражает максимум ЭСП со стоксовым сдвигом от 5 до 19 нм. В случае α-незамещенного комплекса **2** происходит значительное смещение максимума интенсивной полосы поглощения (16-19 нм) и флуоресценции (21-29 нм) в красную область по сравнению с соединением **1**. Если свободным остается *β*-положение, то интенсивная полоса поглощения батохромно смещается в ЭСП на 9-12 нм, а в спектрах флуоресценции на 13-15 нм по сравнению с BODIPY **1.** Квантовый выход флуоресценции комплексов **1 - 3** близки по значению и достигают 0.99. В докладе также обсуждаются результаты исследования фото- и термостабильности комплексов **1–3** в растворах под действием УФ излучения и твердой фазе.

Квантовохимический расчет процесса ацилирования технических лигнинов

Ефрюшин Д.Д., Корнев Д.В., Андреева А.С.
Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова, Барнаул, Россия
E-mail: dsibh@mail.ru

Одной из эффективных ацилирующих систем для химической модификации технических лигнинов является смесь «карбоновая кислота (уксусная кислота) – тионилхлорид – толуол – серная кислота». В качестве теоретического обоснования применения системы был проведен квантовохимический расчет с использованием программы PC GAMESS. Для качественной оценки возможности направления реакции ацилирования рассчитаны заряды на атомах по Малликену с использованием метода теории функционала плотности (DFT) в рамках базиса B3LYP/6-31G* для фенилпропановых, сирингилпропановых и гваяцилпропановых единиц лигнина [1].

ΔH = 523,0 кДж/моль

Предварительные результаты исследования показали идентичность процессов при ацилировании модельных соединений лигнина как с ацетилхлоридом, так и со смесью, содержащей уксусную кислоту, тионилхлорид, толуол и серную кислоту. Поэтому в качестве ацилирующего агента в квантово-химических расчетах нами был взят ацетилхлорид. Использование хлорангидрида уксусной кислоты, в отличие от галогенангидридов других карбоновых кислот, позволяет несколько упростить и сократить время, необходимое для компьютерного моделирования реакционной способности изучаемых модельных соединений лигнина.

Расчет показал, что величина заряда практически не изменяется для всех ОН-групп модельных соединений лигнина. Однако, рассчитанные ΔH реакции свидетельствуют о том, что наиболее вероятной является реакция ацилирования алифатических ОН-групп в β- и γ-положении фенилпропановых единиц.

Список литературы

[1] Granovsky A.A.. Electronic text data. Liverpool. 1994-2011. Mode of access: www: http://classic.chem.msu.su/gran/gamess/index.html

Протонодонорные свойства ацетиленсамещенных дисульфо и дикарбоновых кислот

Игнатова А.В., Иванов С.Н.
Ивановский государственный университет, Иваново, Россия
E-mail: nastya.ignatova2018@mail.ru

Дикислоты, как хорошие протонодоноры, представляют практический интерес в качестве кислотных катализаторов и модификаторов свойств протонообменных полимерных мембран химических источников тока.

Целью работы является получение данных о протонодонорной способности ацетилендисульфоновой (АДСК) и ацетилендикарбоновой кислот (АДКК).

Для устойчивых конформеров дикислот рассчитаны (метод DFT/B3LYP/cc-pVTZ, пакет Gaussian 09) энергии Гиббса депротонирования кислотных групп в газовой фазе: $\Delta_д G_{298}^o = G^o_{(A^-)} - G^o_{(AH)} - 6.2$ и в водной среде: $\Delta_д G_{298}^o = G^o_{(A^-)} - G^o_{(AH)} - 170.67$. Меньшее значение $\Delta_д G_{298}^o$ отвечает более сильным протонодонорным свойствам кислот или их анионов [1]. Оценивалась суммарная энергия отщепления протонов от обеих групп дикислот $\sum(\Delta_д G_{298}^o)$, ккал/моль (табл. 1).

Таблица 1. Энергии Гиббса депротонирования кислот в газовой фазе и водной среде

Кислота	АДСК		АДКК		1,4-БДСК		1,4-БДКК	
Среда	газ	вода	газ	вода	газ	вода	газ	вода
$(\Delta_д G_{298}^o)_I$	290.68	83.70	319.89	104.78	302.3	94.0	330.0	114.7
$(\Delta_д G_{298}^o)_{II}$	373.86	91.84	409.10	114.36	367.7	99.4	397.5	120.0
$\sum(\Delta_д G_{298}^o)$	664.54	175.54	728.99	219.14	670.0	193.4	727.5	234.7

С целью сопоставления в таблице 1 приведены полученные ранее данные по депротонированию ароматических аналогов дикислот: 1,4-бензолдисульфоновой (1,4-БДСК) и 1,4-бензолдикарбоновой кислот (1,4-БДКК). Ацетиленсамещенные дикислоты проявляют более сильные протонодонорные свойства, чем ароматические аналоги. Отщепление протона от SO_3H групп на обеих стадиях требует меньших затрат энергии, чем депротонирование групп COOH. Наибольшей способностью к депротонированию обладает АДСК, что позволяет отнести ее к классу соединений с суперкислотными свойствами. Ацетиленовый мостик, связывающий группы $-SO_3H$, обеспечивает π-сопряжение в линейной структуре молекулы, что обеспечивает делокализацию отрицательного заряда аниона и значительно понижает затраты на депротонирование.

Список литературы

[1] Koppel I.A., Burk P., Koppel I., et al. // J. Am. Chem. Soc. 2000. Vol. 122. P. 5114.

Бис(дипиррометенаты) бора(III): спектральные и фотофизические свойства в растворах, полимерах и пленках Лэнгмюра-Шеффера, квантово-химические исследования

Калягин А.А., Харитонова Н.В., Вьялкин Д.А., Антина Л.А.
Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН,
Иваново, Россия
E-mail: gasel.93@mail.ru

Впервые по результатам квантово-химических расчетов показано, что молекулы 2,2′-, 2,3′- и 3,3′-bis(BODIPY) люминофоров (соединения **1 - 3**) имеют по две устойчивых конформации. В указанной последовательности bis(BODIPY) увеличиваются с 26 до 91 градусов и с 1.5 до 40 кДж/моль соответственно различия в диэдральных углах между плоскостями BODIPY-доменов конформеров и величине энергетического барьера между ними. Установлено, что конформационные равновесия bis(BODIPY) **1 – 3** в растворах существенно зависят не только от структуры комплекса, но и от природы растворителя, что проявляется в особенностях спектров поглощения и флуоресценции.

Соединения **1 - 3** проявляют интенсивную флуоресценцию с квантовым выходом φ до 0.99 в неполярных и слабополярных предельных углеводородах, а в протонодонорных и электронодонорных средах наблюдается тушение флуоресценции до φ = 0.008, что обусловлено конформационными перестройками и специфической сольватацией люминофора.

1

2

3

С целью разработки твердых композитов с практически значимыми свойствами были получены пленки PMMA с варьируемым содержанием bis(BODIPY) и проведен сравнительный анализ фотостабильности комплексов в твердом растворе в полимере и в жидких органических средах при ультрафиолетовом облучении монохроматическим светом. Впервые получены bis(BODIPY) пленки Ленгмюра-Шефера (ЛШ). Количество погружений подложки в слой варьировали от 1 до 50. В Uv-vis спектрах ЛШ-пленок, по сравнению со спектром раствора, наблюдается появление узкой полосы поглощения в длинноволновой области (при 564 нм), что свидетельствует о формировании агрегатов J-типа в ЛШ-пленках bis(BODIPY).

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-33-90115. Выражаем благодарность МСЦ РАН за предоставленные ресурсы на кластере MBC 100 K.

Распределение электронной плотности в кристалле NCN-(2-пиридинкарбонитрил)-(3,6-ди-трет-бутил-катехолато)-трифенилсурьмы(v): эксперимент vs молекулярный инвариом

Козлова Е.А., Фукин Г.К.
Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН, Нижний Новгород, Россия
E-mail: ekzlva@iomc.ras.ru

Трудности получения кристаллов высокого качества, пригодных для проведения прецизионных рентгенодифракционных исследований, привели к созданию экспериментально–теоретического (инвариомного) подхода для изучения распределения электронной плотности в кристаллах [1]. Инвариомы – это асферические атомные рассеивающие факторы, которые используются при уточнении молекулярного и кристаллического строения соединений.

Следующим шагом развития концепции инвариомов стал молекулярный инвариом (асферический молекулярный рассеивающий фактор; в англоязычной литературе "whole–molecule aspherical scattering factors"), который был использован для корректной идентификации атомов металла в координационных соединениях [2, 3] и анализе агостических взаимодействий в $[Cp_2FeH](PF_6)$ комплексе [4]. Кроме того, молекулярный инвариом был использован для оценки заселенностей d–орбиталей [5, 6].

В настоящем исследовании мы проводим сравнительный анализ топологических характеристик электронной плотности в координационной сфере атома сурьмы в N^{CN}–(2–пиридинкарбонитрил)–(3,6–ди–трет–бутил–катехолато)трифенил сурьмы(V) комплексе ($Ph_3(3,6–Bu^t–Cat)Sb·NC–2–Py$), полученных как экспериментально, так и с помощью молекулярных инвариомов.

Работа выполнена при финансовой поддержке данного фонда (проект № 17–73–20302).

Список литературы

[1] Dittrich B., Koritsnszky T., Luger P. // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 2004. V. 43. P. 2718.
[2] Wandtke C.M., Weil M., Simpson J., Dittrich B. // Acta Crystallogr. B. 2017. V. 73. P. 794.
[3] Dittrich B., Wandtke C.M., Meents A., et al. // ChemPhysChem. 2015. V. 16. P. 412.
[4] Malischewski M., Seppelt K., Sutter J., et al. // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 2017. V. 56(43). P. 13372.
[5] Dittrich B., Ruf E., Meller T. // Struct. Chem. 2017. V. 28. P 1333.
[6] Fukin G.K., Cherkasov A.V., Baranov E.V., et al. // ChemistrySelect. 2019. V. 4. P. 10976.

Первопринипное изучение механизма реакции переноса протона в системе оксиметильный радикал - протолит

Кудрявцева Е., Пустолайкина И.А., Курманова А.Ф., Кутжанова К.Ж.
Карагандинский государственный университет имени Е.А.Букетова, Караганда, Казахстан
E-mail: irinamorozo@mail.ru

Теоретические исследования динамики и кинетики процессов переноса протона и атома водорода занимают особое место в химической кинетике. Перенос протона или кислотно-основное взаимодействие - вторая по значению после переноса электрона фундаментальная химическая реакция. Целью данной работы ставилось первопринципное моделирование реакции переноса протона в межмолекулярных комплексах за счет водородной связи оксиметильного радикала (ОМР) с таким протолитами различной кислотно-основной природы, как: ион гидроксония H_3O^+; муравьиная кислота HCOOH; вода H_2O; аммиак NH_3. Было выполнено квантово-химическое моделирование реакции переноса протона в системе оксиметильный радикал – протолит методом *ab initio* UHF в базисе 6-31G расчетов с учетом влияния растворителя в рамках макроскопической модели поляризуемого континуума CPCM (растворитель – вода) с помощью программы Gaussian-2016. Для исследуемых протолитических систем были получены структуры реакционных комплексов, оценены равновесная длина водородного мостика R(AH…B) и энергия комплексообразования $E_{компл}$; построены профили поверхности потенциальной энергии; идентифицированы структуры исходных комплексов, переходного состояния, комплекса продуктов реакции; оценена энергия активации $E_{акт}$ (таблица 1).

Таблица 1. Геометрические и энергетические расчетные значения исследуемых систем

№	Комплекс	R(AH…B), Å	$E_{компл.}$, кДж/ моль	$E_{акт}$, кДж/моль
1	ОМР – ион гидроксония	2,38	83,3332	0,52
2	ОМР – муравьиная кислота	2,65	35,7557	102,60
3	ОМР (кислота) - вода (I тип)	2,71	30,5735	161,18
4	ОМР (основание) – вода (II тип)	2,8	21,4393	217,64
5	ОМР - аммиак	2,80	35,3370	100,58

Показано, что оксиметильный радикал проявляет двойственную протолитическую способность в зависимости от кислотно-основного партнера. Механизм реакции переноса протона в исследуемых системах сильно зависит от природы второго партнера кислотно-основного взаимодействия. При взаимодействии ОМР с сильными протолитами (ион гиброксония, аммиак) наблюдается четкий двухямный профиль поверхности потенциальной энергии реакии протонного переноса в данной системе. При взаимодействии ОМР со слабыми кислотно-основными партнерами наблюдается сглаженный профиль поверхности потениальной энергии реакции переноса протона.

Отнесение полос поглощения валентных колебаний карбонильных групп в экспериментальном ИК спектре цефуроксима на основе квантовохимического расчета

Кузнецова А.А.
Тверской государственный университет, Тверь, Россия
E-mail: aa_kuznetsova@bk.ru

Цефуроксим – цефалоспориновый антибиотик второго поколения, в медицине применяется в виде натриевой соли (NaCfur). В экспериментальном спектре NaCfur проявляются четыре близко расположенные интенсивные полосы поглощения валентных колебаний ν(C=O) в составе амидной, бета-лактамной, карбаматной и карбоксилатной групп.

Отнесение полос поглощения проведено на основе результатов расчёта ИК спектра NaCfur методом DFT/B3LYP/6-311G**+ в программе Spartan (QChem). Выбор методики проведён на основе расчёта ИК спектров ацетат-аниона, 1-метилазетедин-2-она, N-метилацетамида и метилкарбамата, которые можно рассматривать как структурные фрагменты молекулы цефуроксима. Сравнительные расчёты выполнены методами HF, DFT/B3LYP, MP2 с использованием базисов 6-31G*+, 6-311G**+, 6-311G**++ и 6-311G(2df, 2p)++. Экспериментальный ИК спектр NaCfur записан на приборе Bruker Equinox 55.

Квантово-химическое моделирование протолитической способности цистеина и цистина

Курманова А.Ф., Кутжанова К.Ж., Пустолайкина И.А., Куприянова Л.М.
Карагандинский Государственный университет им.Е.А. Букетова, Караганда, Казахстан
E-mail: larisa070798@mail.ru

Современные квантово-химические методики могут быть использованы для прогноза молекулярного механизма фармакологического действия лекарственных препаратов. Интересно проследить за тем как полуэмпирический метод PM6 UHF программного комплекса Gaussian2016 способен описать специфику строения исследуемых молекул цистеина и цистина, и описать их свойства [1].

цистеин цистин

Рис. 1. Визуализация кривой спусков по координате реакции миграции водорода карбоксильной группы

Квантово-химическим приближением PM6 с использованием квантово-химической технологии IRC осуществлено моделирование внутримолекулярной миграции атома водорода карбоксильной группы и определены активационные характеристики данного процесса. Проведен анализ энергетических параметров таутомерных форм исследуемых аминокислот. Установлено, что исследуемый процесс в молекуле цистеина характеризуется меньшим активационным барьером:

- ΔE_1 = 135,68 кДж и ΔE_2 = 135,78 кДж (цистин);
- ΔE_1= 130,83 кДж и ΔE_2 = 129,18 кДж (цистеин),

и, следовательно, может быть интерпретирован в пользу его большей склонности к внутримолекулярным переходам в карбоксильной группе.

Список литературы

[1] Кутжанова К.Ж., Пустолайкина И.А., Курманова А.Ф. // Вестник Карагандинского университета. Серия химия. 2016. №4 (84). С.33-38.

Квантово-химическое исследование цвиттер-ионной и катионной форм карнозина

Курбатова М.С.[1], Балашов Е.В.[2], Баранников В.П.[1]
[1]*Институт химии растворов им Г.А. Крестова РАН, Иваново, Россия*
[2]*Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия*
E-mail: msk@isc-ras.ru

В настоящей работе выполнены квантово-химические расчеты двух форм карнозина (*β*-Ala-L-His): цвиттер-иона и катиона. Выбор данных форм обусловлен их устойчивостью в водном растворе. Геометрическая оптимизация проведена методом DFT/B97D/6-311++G(2d,2p). Для учета эффектов гидратации использована модель предельной поляризации – PCM.

На основании проведенного анализа энергетических и структурных параметров, выявлены наиболее стабильные конформеры *β*-Ala-L-His (см. рис). Так, для цвиттер-иона найдены 2 конформера с различным углом поворота имидазольного кольца относительно основной цепи дипептида. Разница в энергиях между ними составила 3.08 ккал/моль. Для катионной формы карнозина рассмотрены 4 конформера, отличающиеся между собой различным расположением двойной связи в имидазольном кольце, углом поворота данного фрагмента относительно остова, а также способом протонирования. Наиболее предпочтительная конфигурация катиона карнозина характеризуется наличием ровно одного протона у каждого атома азота в имидазольном кольце, что дает существенное понижение энергии (≈ 42 ккал/моль).

Таким образом, обе представленные структуры (рис.1.) имеют высокую вероятность к реализации в водном растворе.

Рис. 1. Оптимизированные структуры наиболее устойчивых конформеров цвиттер-иона (слева) и катиона (справа) карнозина

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 19-33-90223.

Квантово-химический расчёт цис-транс изомеризации в бис(аллил)никеле

Лавров А.Д., Ткаченко О.Ю.
МИРЭА – Российский технологический университет, Москва, Россия
E-mail: andreylavrov42@mail.ru

η^3–Аллильные комплексы никеля играют важную роль в управляемом каталитическом синтезе различных органических соединений, например, в процессах олигомеризации и полимеризации олефинов. На состав продуктов реакций может влиять *цис-транс* изомеризация аллильного лиганда, протекающая по схеме:

Ранее методом функционала электронной плотности (DFT) были рассчитаны энергетические параметры этой реакции для небольшого числа растворителей (S) [1].

В настоящей работе исследования были продолжены: *цис-транс* изомеризация бис(аллил)никеля изучалась в присутствии большего числа растворителей различной природы и способа координации. Квантово-химическое моделирование проводилось методами DFT/PBE/3z (программа Priroda [2]) и DFT/B3LYP/6-31G** (программа Gaussian 09). Выполненное исследование влияние ряда растворителей (фенол, этанол, диметилформамид, пиридин, ацетонитрил, гексан и др.) на термодинамические характеристики η^1-η^1 *цис-транс* изомеризации бис(аллил)никеля (второй стадии в схеме) показало, что минимальные энергетические барьеры наблюдаются для гексана и ацетонитрила. Оптимальным растворителем для проведения исследуемой реакции может быть гексан ввиду большей доступности.

Не было выявлено корреляции энергии активации исследуемой реакции с дипольными моментами и диэлектрической проницаемостью растворителей.

Список литературы

[1] Шамсиев Р.С., Дробышев А.В. // Журнал неорганической химии. 2013. Т.58. С.1633-1638.
[2] Лайков Д.Н., Устынюк Ю.А. // Известия академии наук. Серия химическая. 2005. Т. 54. С. 804-810.

Влияние заместителей типа $–SO_2X$ на параметры семиполярной связи N→O в N-оксидах пиридина

Лебедев И.С., Гиричева Н.И., Фёдоров М.С.
Ивановский государственный университет, Иваново, Россия
E-mail: lebedevivan22091997@yandex.ru

Гетероциклические N-оксиды представляют большой интерес, связанный с их биологической активностью. В соответствии с многочисленными исследованиями, биологическая активность N-оксидов обусловлена способностью к образованию комплексов с металлопорфиринами в живых организмах. Высокую способность N-оксидов к комплексообразованию связывают с высокой донорной способностью группы N→O и её пространственной доступностью. Свойства семиполярной связи N→O изменяются при введении различных заместителей в гетероциклический фрагмент, следовательно, вариация заместителей даёт широкие возможности для химической модификации N-оксидов и позволяет влиять на их комплексообразующие свойства и биологическую активность. Широкое применение для детального изучения электронного и геометрического строения молекул находят квантово-химические расчёты. Методом DFT с функционалом B3LYP и корреляционно-согласованным базисным набором cc-pVTZ (программа Gaussian09) была выполнена геометрическая оптимизация, рассчитаны частоты колебаний, термодинамические функции и энергии граничных орбиталей ряда замещенных N-оксидов пиридина с заместителями типа $–SO_2$-X (где X: $-NH_2$, $-CH_3$, -OH). Выполнен NBO анализ распределения электронной плотности и определены заряды на атомах в рамках метода NPA.

N-оксид-2-аминосульфонилпиридина ***(1)*** *N-оксид-2-метилсульфонилпиридина* ***(2)*** *N-оксид-2-пиридинсульфоновой кислоты* ***(3)***

Рис. 1. Геометрическое строение 2-замещенных N-оксидов пиридина.

В молекуле **(3)** возникает сильная внутримолекулярная водородная связь (ВВС) типа O–H···O ($r_{(H\cdots O)}$ = 1.601 Å, E_{DA}(LP(O)→σ*(OH))= 38.4 ккал/моль). Менее сильная ВВС типа N–H···O возникает в молекуле **(1)** ($r_{(H\cdots O)}$ = 2.105 Å, E_{DA}(LP(O)→σ*(NH))= 3.72 ккал/моль). Наличие ВВС в данных молекулах приводит к усилению электроноакцепторных свойств группы $–SO_2X$ и к увеличению отрицательного заряда на атоме кислорода, что, в свою очередь, приводит к усилению электронодонорных свойств семиполярной связи N→O, и понижению энергии граничных орбиталей, по сравнению с незамещенным N-оксидом пиридина. Для молекулы **(2)** подобных изменений не наблюдается ввиду отсутствия дополнительных взаимодействий между атомом кислорода семиполярной связи N→O и группой $–SO_2CH_3$.

Супрамолекулярное комплексообразование бис(дипиррометената) цинка с фуллеренами

Луканов М.М.[1,2], Ксенофонтов А.А.[1], Бичан Н.Г.[1], Антина Е.В.[1]
[1]*Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново, Россия*
[2]*Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия*
E-mail: lukanov-9b@yandex.ru

Актуальной целью современных исследований в области фотовольтаики является разработка и применение новых материалов в солнечных батареях. С этой точки зрения развитие супрамолекулярной химии фуллерен-содержащих систем представляет практический интерес. К настоящему времени получено большое число ковалентно связанных фуллерен-содержащих коньюгатов. Но не меньший интерес вызывают результаты интенсивно развивающихся исследований по супрамолекулярной сборке нековалентно связанных фуллерен-содержащих систем, весьма привлекательных, в первую очередь, благодаря простоте получения.

В данной работе представлены результаты спектрально-люминесцентных и теоретических исследований системы *бис*(дипиррометенат) цинка [$Zn_2\mathbf{L}_2$] – фуллерен C_{70}. *Бис*(дипиррометенаты) цинка являются уникальными хромофорными соединениями, спектрально-люминесцентные свойства которых высоко чувствительны к различного рода межмолекулярным взаимодействиям. Реакции образования супрамолекулярных комплексов изучали с помощью флуоресцентного титрования. Увеличении концентрации C_{70} при постоянной концентрации [$Zn_2\mathbf{L}_2$] в растворе сопровождалось постепенным тушением флуоресценции хромофора. Анализ зависимости Штерна-Фольмера показал, что тушение флуоресценции *бис*(дипиррометената) цинка обусловлено образованием нефлуорисцирующего комплекса. Результаты флуоресцентного титрования свидетельствуют об образовании в растворе супрамолекулярного комплекса состава [$Zn_2\mathbf{L}_2(C_{70})_4$] с константой образования 2.20×10^{24} л^4/моль^4. Медленной выкристаллизацией из насыщенных растворов получены кристаллосольваты, супрамолекулярный состав и строение которых было изучено при помощи методов флуоресцентной, абсорбционной, ИК и DOSY спектроскопии. Проведенные квантово-химические исследования позволили подтвердить состав, описать механизм образования супрамолекулярного комплекса и обосновать механизм тушения флуоресценции. В докладе проводится подробные сравнительный анализ термодинамической устойчивости, спектрально-люминесцентных свойств [$Zn_2\mathbf{L}_2(C_{70})_4$] с изученными ранее супрамолекулярными структурами на основе C_{60} и обосновывается перспектива использования супрамолекулярных комплексов [$Zn_2\mathbf{L}_2(C_{70})_n$] как компонентов светопреобразующих устройств в фотовольтаике.

[2H, 3H]оксепиноаллоколхициноиды - потенциальные ингибиторы колхицинового сайта тубулина. Молекулярный докинг и фармакофорный анализ

Малеев А.А., Бухвалова С.Ю., Федоров А.Ю., Игнатов С.К.
Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия
E-mail: maleev.alexandr@yandex.ru

αβ-Тубулин – димерный белок, из макромолекул которого путем полимеризации образуются микротрубочки митотического веретена клетки. Лиганды колхицинового сайта тубулина являются ингибиторами митоза клетки.

Рис. 1. Колхицин

Рис. 2. Фармакофорные центры колхицинового сайта тубулина

Рис. 3. Соединения 2-91

Колхицин **1**[1] является первым соединением, для которого было обнаружено свойство связывания с колхициновым сайтом тубулина. Из-за высокой неспецифической токсичности колхицин не может быть применен в противоопухолевой терапии. Поэтому актуальной задачей является поиск и прогнозирование биологической активности молекул, аналогичных колхицину. Колхициновый сайт тубулина содержит 7 фармакофорных центров: 3 акцептора водородных связей (A1, A2 и A3), 1 донор водородных связей (D1), 2 гидрофобных центра (H1 и H2), и 1 планарная группа R1 (рис. 2). Эти центры находятся в двух плоскостях (A1-H1-D1-R1 и A2-H2-A3), находящимся под углом 45^0 [2, 3]. Нами произведен молекулярный докинг, а также фармакофорный анализ для выборки из 90 [2H, 3H]оксепиноаллоколхициноидов **2-91** (рис. 3) методом молекулярного докинга (R = Ph, 4-MeC_6H_4, 4-$NO_2C_6H_4$, α-Naphthyl, α-Thiophenyl, α-Pyridyl, Bn, Pr, $(CH_2)_4Cl$; X = CO_2Me, C(O)Me; Nu = OMe, OEt, OiPr, OBu, OPh). Установлено, что 16 из этих молекул соответствуют фармакофорной группе A2-H1-H2-D1-R1, для молекул которой обнаружена цитотоксичность, сравнимая с цитотоксичностью колхицина[4].

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 18-33-00721).

Список литературы

[1] Pelletier P.J., Caventou J B. // Ann. Chim. Phys. 1820. 14. 69.
[2] NguyenT.L., McGrath C., Hermone A.R., et al. // J.Med.Chem. 2005. 48(19). 6107-6116.
[3] Zefirova O.N., Diikov A.G., Zyk N.V., Zefirov N.S. // Russ. Chem. Bull., Int.Ed., 2007. 56(4). 680-688.
[4] De Martino G., La Regina G., Coluccia A., et al. // J.Med.Chem. 2004. 47. 6120-6123.

Влияние акцепторных и донорных заместителей в орто, мета и пара положениях в молекуле нитробензола на реакцию взаимодействия с циклогексеном

Минасян Ю.В., Плехович С.Д., Зеленцов С.В.
Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия
E-mail: yram6@rambler.ru

Методом uB3LYP/6-311g++(d,p) в газовой фазе выполнено моделирование реакции циклогексена с орто, мета, пара – метил нитробензолом, (CF3)PhNO2 в T1 состоянии, а также определено влияние положения заместителей донорного и акцепторного типа в бензольном кольце на энергию активации исследуемой реакции. Установлено, что в ходе реакции образуется окись циклогексена и нитрозосоединение.

Табл.1. Геометрия переходного состояния и кинетики реакции 1

нитробензол			
r(C-O)=2.27 $\varphi_{атак.}$=97.9 $\varphi_{пирам.}$=67.9 E_a=2.7 $\Delta_r H$ = -15.0			
R	***орто***	***мета***	***пара***
CH_3	r(C-O)=2.08 *$\varphi_{атак.}$=112,1 E_a= 3.9 $\Delta_r H$ = -14.0	r(C-O)=2.11 *$\varphi_{атак.}$=111,0 E_a= 2.9 $\Delta_r H$ = -15.6	r(C-O)=2.12 *$\varphi_{атак.}$=110,9 E_a= 3.2 $\Delta_r H$ = -15.6
CF_3	r(C-O)=2.09 *$\varphi_{атак.}$=112,8 E_a= 3.2 $\Delta_r H$ = -13.2	r(C-O)=2.10 *$\varphi_{атак.}$=111,75 E_a= 1.9 $\Delta_r H$ = -16.4	r(C-O)=2.38 *$\varphi_{атак.}$ =99,3 E_a= 1.9 $\Delta_r H$ = -16.4

Табл. 2. Геометрия переходного состояния и кинетики реакции 2

нитробензол			
r(N-O)=2.14 $\Delta\mu$(N-O)=0.082 $\Delta\mu$(N-C)=1.204 E_a=13.5 $\Delta_r H$ = -24.0			
R	***орто***	***мета***	***пара***
CH_3	r(N-O)=1,84 $\Delta\mu$(N-O)=0,277 $\Delta\mu$(N-C)=-0,128 E_a=9,09 $\Delta_r H$ = -30,09	r(N-O)=1,84 $\Delta\mu$(N-O)=0,399 $\Delta\mu$(N-C)=0,361 E_a=14,99 $\Delta_r H$ = -21,98	r(N-O)=1.84 $\Delta\mu$(N-O)=0,214 $\Delta\mu$(N-C)=0,375 E_a=11,54 $\Delta_r H$ = -24,44
CF_3	r(N-O)=1,82 $\Delta\mu$(N-O)=0,449 $\Delta\mu$(N-C)=-0,087 E_a=9,4 $\Delta_r H$ = -30,97	r(N-O)=1,82 $\Delta\mu$(N-O)=0,282 $\Delta\mu$(N-C)=0,610 E_a=11,9 $\Delta_r H$ = -25,17	r(N-O)=1,82 $\Delta\mu$(N-O)=0,295 $\Delta\mu$(N-C)=0,374 E_a=11,28 $\Delta_r H$ = -24,96

Исследование окисления *L*-цистеина в присутствии переходных металлов

Низаметдинова Л.А., Лусина О.В., Пышкин А.А.
Башкирский Государственный Университет, Уфа, Россия
E-mail:nizametdinvaliana@rambler.ru

Изучение реакции окисления *L*-цистеина (1) в присутствии переходных металлов является важной и актуальной задачей, поскольку SH-группа *L*-цистеина играет ключевую биологическую роль в катализе и служит важным аспектом для многих посттрансляционных модификаций.

Исследование реакции окисления *L*-цистеина (1-3) в присутствии солей переходных металлов Cu(II), Fe(III) и др. проводили методом ИК-спектроскопии МНПВО. Как правило, конечным продуктом окисления *L*-цистеина является *L*-цистин (4).

Согласно проведенному анализу соединений, образующихся непосредственно в ячейке ИК-спектрометра в результате окисления *L*-цистеина, а также квантовохимического моделирования были найдены возможные интермедиаты данной реакции 5-7 (табл. 1).

Таблица 1. Характеристические валентные колебания

Соединение	$\nu_{as,s}$(C=O)	ν_{as}(COO^-)	ν_s(COO^-)	δ(NH_3^+)	ν(S-H)	$\nu_{as,s}$(SO_2, SO_3)	δ(CH,CH_2)
L-cysH (1)	-	1605 ос	1401 ср	1512 с 1423	2577 уш	-	1304 ср
L-cysH_2^+ (2)	1734 ср	1601 ос	1398 ср	1506 с	2577 уш	-	1304 ср
L-cys$^-$ (3)	-	1585 ос	1402 ср	-	2579 уш	-	1300 ср
L-cystH (4)	-	1582 с 1622 с	1406 ср	1489 с	-	-	1298 ср 1194 ср
L-cysOH (5)	-	1636 ос	-	1558 с	-	1279 ср	1360 ср 1327 ср
L-cysSO_2H (6)	-	1650 ос	-	1541 ср	-	1256 ср 1627 ср	-
L-cysSO_3H (7)	1726 ср	1602 уш	1394 уш	1518 ср	-	1258 с 1219 ср	1308 с

Было установлено, что окисление *L*-цистеина до *L*-цистина в присутствии солей таких переходных металлов, как Cu(II) [1] и Fe(III) проходит достаточно быстро с образованием в качестве интермедиатов *L*-цистеинсодержащих сульфокислот 5-7 различного строения. В качестве ключевого интермедиата предполагается *L*-цистеинсульфиновая кислота (6).

Список литературы

[1] Берестова Т.В.., Низаметдинова Л.А., Носенко К.Н. и др. // Вестник Башкирск ун-та. 2018. Т. 23. № 4. С. 1037-1041.

Теоретические электронные спектры поглощения молекулярной, катионной и анионной форм соединения *орто*-аминобензолсульфокислота

Первухина Н.В., Федоров М.С.
Ивановский государственный университет, Иваново, Россия
E-mail: pervukhina.nv@mail.ru

Ароматические сульфокислоты и их производные находят применение в качестве реагентов для синтеза красителей, лекарственных веществ, моющих средств (детергентов), флуоресцентных соединений и других практически полезных продуктов.

В данной работе было выполнении квантово-химическое моделирование электронных спектров поглощения *орто*-аминобензолсульфокислоты (2-АБСК) в молекулярной, катионной и анионной формах. Расчеты выполнены с помощью программного пакета Gaussian09, методом DFT(B3LYP/6-311++G(d,p)). Визуализация результатов расчетов выполнена в программе ChemCraft. На рисунке 1 представлено геометрическое строение исследуемых форм 2-АБСК. Оптимизация геометрических параметров выполнялась с расчетом частот колебаний.

Рис. 1. Геометрическое строение различных форм 2-АБСК

Для полученных геометрических форм с помощью подхода TDDFT были получены теоретические электронные спектры поглощения. Во всех случаях преобладающий вклад в полосу с максимальной длиной волны в спектрах поглощения вносит переход ВЗМО→НСМО. Для молекулярной формы λ_{max}= 276.5 нм; в случае катионной формы λ_{max} сдвигается относительно молекулярной в коротковолновую область спектра и принимает значение 236.3 нм; для λ_{max} анионной формы наблюдается сдвиг в длинноволновую область спектра и равняется 318.6 нм.

Таким образом, квантово-химические расчеты предсказывают значительную зависимость положения посолы с максимальной длиной волны в спектре поглощения от формы существования 2-АБСК. Данный эффект в экспериментальных спектрах будет наблюдаться при смене кислотности среды.

Распределение эффективных зарядов на атомах в углеродных нанотрубках в постоянном электрическом поле

Томилин О.Б.[1], Родионова Е.В.[1] , Родин Е.А.[1]
[1]*Национальный исследовательский Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарёва, Саранск, Россия*
E-mail: evg.rodin54@gmail.com

Исследовано распределение эффективных зарядов на атомах в модельных ультракоротких открытых и закрытых УНТ хиральности (n,0), где n=5,6,7 и (n,n), где n=3,4. Длина модельных УНТ составляла 5 гексагонов по цилиндрической оси нанотрубки. Висячие связи атомов углерода в открытых нанотрубках насыщались атомами водорода. «Крышки» закрытых УНТ (n,0) представляли собой n-угольники, соединенные с цилиндрической частью пентагонами; «крышки» УНТ (n,n) - сочетание гексагонов и пентагонов. Моделирование электронной структуры и распределения зарядов на атомах УНТ проводилось в постоянном электрическом поле напряженностью 0-2,1В/Å с шагом в 0,1 В/Å. Вектор напряженности поля совпадал с цилиндрической осью нанотрубки. Расчет электронной структуры модельных УНТ проводился методом Хартри-Фока в базисе 6-31G пакета прикладных программ FireFly.

Рис. 1. Распределение эффективного заряда на атомах кольцевых фрагментов УНТ (5,0) при различных величинах напряженности поля E.

Увеличение напряженности постоянного электрического поля E приводит к накоплению положительного и отрицательного суммарных эффективных зарядов (q_i) на атомах концевых фрагментах УНТ (рис. 1). При E=1,3 В/Å эти величины достигают значений q_1=+2, q_2=-2, как для открытых, так и закрытых УНТ. Физической основой для полевой эмиссии электронов является существование эмиссионной молекулярной орбитали (ЭМО) с локализацией электронной плотности в торцевых плоскостях УНТ. Так, например, для открытой УНТ (5,0) при E=1,3 В/Å такая ЭМО становится верхней занятой молекулярной орбиталью с электронами из валентной зоны, сконцентрированными в торцевых плоскостях УНТ под действием поля.

Возможность упорядочения массивов углеродных нанотрубок действием постоянного электрического поля

Томилин О.Б., Родионова Е.В., Родин Е.А., Матросова Е.Е., Карпунина В.А.
Национальный исследовательский Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарёва, Саранск, Россия
E-mail: rodionova_j87@mail.ru

Получение ориентированных массивов углеродных нанотрубок (УНТ) представляет важную практическую задачу. Обычно данную задачу решают выращиванием УНТ на специальных подложках или в пористых матрицах. В настоящее время исследуются методы ориентирования УНТ в электрическом и магнитном полях.

В настоящей работе рассмотрено поведение ультракоротких открытых и закрытых УНТ хиральности (n,0), где n=5,6,7 и хиральности (n,n), где n=3,4 в постоянном электрическом поле напряженностью 0–2,1 В/Å с шагом в 0,1 В/Å. Угол Θ вектора напряженности поля относительно цилиндрической оси УНТ составлял 30º, 45º, 60º и 90º (рис. 1). Длина модельных УНТ составляла 5 гексагонов по цилиндрической оси нанотрубки. Висячие связи атомов углерода в открытых УНТ насыщались атомами водорода. «Крышки» закрытых УНТ (n,0) представляли собой n-угольники, соединенные с цилиндрической частью пентагонами; «крышки» УНТ (n,n) – сочетание гексагонов и пентагонов. Расчет электронной структуры рассмотренных ультракоротких УНТ проводился методом Хартри-Фока в базисе 6-31G пакета прикладных программ FireFly.

Моделирование поведения УНТ в постоянном электрическом поле показало, что при любой величине угла Θ между направлением вектора напряженности поля и цилиндрической осью УНТ происходит ориентация индуцированного дипольного момента вдоль вектора напряженности электрического поля, сопровождаемая поворотом нанотрубки. При увеличении угла Θ величина напряженности поля, необходимая для ориентации УНТ увеличивается, что связано с уменьшением индуцированного дипольного момента молекулы. По сравнению с открытыми УНТ, ориентация закрытых УНТ происходит при большем значении напряженности поля в условиях одинакового направления вектора внешнего электрического поля.

Рис. 1. Представление модели ориентации УНТ в постоянном электрическом поле.

Молекулярно-динамическое исследование диффузии ионов кислорода в диоксиде циркония, стабилизированном оксидом иттрия

Рожков А.В., Игнатов С.К.
Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия
E-mail: alexeyrozhkov2011@yandex.ru

Оксид циркония, стабилизированный оксидом иттрия (*yttria-stabilized zirconia,* YSZ) – одно из наиболее часто используемых веществ в производстве твердооксидных топливных элементов в качестве электролита, потому что обладает высокой способностью к ионной проводимости, механически и термически стабилен. В то же время механизм ионной проводимости с участием кислородных вакансий, влияние на этот процесс примесных атомов, а также оптимальные условия и состав твердого электролита остаются слабоизученными. В данной работе методом классической молекулярной динамики исследовано влияние структуры, температуры, а также наложенного электрического поля на диффузию ионов кислорода в YSZ. Модельной системой являлась кубическая ячейка ZrO_2 с трехмерными периодическими условиями, содержащая от 32 до 136 атомов Y и соответствующее количество кислородных вакансий. Моделирование проводилось в программе LAMMPS, межмолекулярное взаимодействие описывалось суммой потенциала Бакингема и кулоновского потенциала. Длительность МД моделирования составляла до 2 нс. Установлено, что наибольшей проводимостью при температурах от 873К до 1273К обладает диоксид циркония с массовой долей оксида иттрия 8%. Хотя при увеличении содержания оксида иттрия увеличивается количество кислородных вакансий, что способствует диффузии, в то же время энергетический барьер Zr-Y в 2-3 раза выше, чем Zr-Zr [1]. Рассчитанное значение энергии активации диффузии равно 0.46 эВ, причем оно не зависит от содержания оксида иттрия в кристалле. Эта величина меньше, чем экспериментальные величины активационных энергий для ZrO_2/Y_2O_3 (0.9-1.0 эВ), однако попадает в интервал рассчитанных значений, определенных другими теоретическими методами (0.2-0.9 эВ). Показано, что наложение электрического поля вынуждает ионы кислорода диффундировать против направления вектора напряженности, даже если на пути иона встречается высокий энергетический барьер Zr-Y. Значение коэффициента диффузии при наложении поля значительно увеличивается, прежде всего, за счет возникновения преимущественной ориентации направления скачков.

Список литературы

[1] Devanathan R., Weber W.J., Singhal S.C., Gale J.D. // Solid State Ionics. 2006. V. 177. P. 1251–1258.

Теоретическое моделирование компонентов солнечных элементов с промежуточной зоной на основе полупроводниковых квантовых точек

Романова К.А., Галяметдинов Ю.Г.
Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия
E-mail: ksenuya@mail.ru

Произведен теоретический анализ возможности применения ряда квантовых точек (КТ) $Zn_xCd_{1-x}Se$ и $Zn_xCd_{1-x}Te$ (x = 0.1, 0.2, 0.3, 0.4) для создания высокоэффективных солнечных элементов с промежуточной зоной. Моделирование осуществлялось в программе nextnano без учета миграции атомов. В ходе минимизации полной энергии упругости методом сопряженного градиента был получен локальный тензор деформации, устанавливающий сдвиг зон от значений объемных материалов. Далее осуществлялось решение многозонного уравнения Шредингера и Пуассона. В ходе моделирования рассеивания энергии в солнечном фотоэлементе считалось, что КТ находятся на расстоянии в 2 нм друг от друга с периодом решетки 10 нм. Увеличение содержания Zn в $Zn_xCd_{1-x}Se$ приводило к росту ширины запрещенной зоны материала, который в случае кубической кристаллической решеткой, согласно расчетам, для ZnSe составляет 2.65 эВ, а для CdSe - 1.64 эВ при экспериментальных 2.71 и 1.68 эВ соответственно. Рассчитанная ширина запрещенной зоны $Zn_xCd_{1-x}Se$ при x = 0.4 составила порядка 2.05 эВ, что соответствует экспериментальной 2.10 эВ. Солнечные элементы с промежуточной зоной обладают значительной эффективностью благодаря способности обеспечивать значительный ток при сохранении высокого выходного напряжения за счет наличия частично заполненной электронами энергетической зоны, расположенной в запрещенной зоне полупроводникового материала. Согласно данным моделирования электронного рассеяния в солнечном элементе с КТ ZnCdTe и ZnCdSe по квазикристаллографическому направлению [100] наблюдаются полосы с шириной 0.65 эВ и 0.50 эВ. Следовательно, ZnCdSe может быть использован в роли матрицы, в которой распределяют КТ ZnCdTe, способные образовывать данные промежуточные полосы, что позволяет рассматривать данные объекты в качестве компонентов эффективных оптических материалов. Квантово-химические расчеты были проведены с использованием суперкомпьютеров МВС-10П и МВС-100К «Межведомственного суперкомпьютерного центра РАН» и вычислительных ресурсов системы «Ломоносов» суперкомпьютерного комплекса МГУ имени М.В. Ломоносова.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 18-73-00100).

Моделирование электронного переноса в органических полимерах для создания «обучающихся» нейросетевых материалов

Савинцева Л.А., Игнатов С.К.
Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия
E-mail: savintsevaliana@yandex.ru

Электронный перенос в органических полупроводниках лежит в основе многих процессов в живых организмах, включая процессы фотосинтеза и, наряду с другими механизмами, процессов передачи нервных импульсов. Этот факт вызывает вопрос о возможности использования электронного переноса в разветвленных органических молекулах как основы для создания материала, моделирующего поведение природной или искусственной нейронной сети.

Для функционирования такой сети материал должен обладать, во-первых, высокой способностью к межмолекулярной передаче заряда; во-вторых, к некоторой функции “суммирования сигнала”, когда передача сигнала на “выходной” фрагмент разветвленной молекулы осуществляется только после одновременного возбуждения двух или нескольких “входных” фрагментов; в-третьих, возможностью адаптировать положения межмолекулярных контактов так, чтобы реагировать на наиболее важные сигналы (т.е. возможностью “обучения”). В настоящее время обсуждаемые в литературе молекулярные полупроводники характеризуются первым и, частично, вторым свойством.

Целью настоящей работы является компьютерное моделирование материала, обладающего способностью адаптации своей структуры в зависимости от переносимых сигналов. С этой целью рассмотрена система, состоящая из разветвленных олигомеров на основе дициановинил-замещенных олиготиофенов DCV*n*T, где *n*=1-10, образующих разветвленные контакты в тетрагональной ячейке с трехмерными периодическими условиями. Для моделирования контактов использовался метод классической молекулярной динамики, реализованный в программе GROMACS. Для моделирования использовано силовое поле OPLS-AA, специально модифицированное для описания рассматриваемых молекул. Модификация силового поля проведена на основе квантовохимических расчетов димера DCV2T методом DFT (B3LYP/6-31G). После формирования первоначальной структуры в материале моделировался электронный перенос в рамках модели DIPRO/ZINDO, реализованного в программе VOTCA-CTP. Различные способы организации адаптивных контактов и их влияние на характеристики электронного переноса в данной системе обсуждаются в докладе.

Квантово-химическое исследование *trans*-интермедиатов процесса циклоприсоединения хлорметилкетона к фуллерену по второй стадии

Биглова Ю.Н., Саттарова А.Ф.
УФИЦ РАН «Уфимский институт химии», Уфа, Россия
E-mail: brux1995@mail.ru

Для реакции нуклеофильного циклопропанирования Бингеля осуществлен квантово-химический расчет интермедиатов по второй стадии на примере модельной реакции циклоприсоединения хлометилкетона к фуллерену (схема 1).

Схема 1. Синтез и химические структуры моно-аддукта **1** и бис-аддукта **2**.

Изучаемое взаимодействие сопровождается образованием девяти региоизомеров диприсоединения. В настоящей работе интермедиаты образования четырех возможных *trans*-региоизомеров **2** исследовались с использованием гибридного функционала B3LYP и валентно-расщепленного базисного набора Попла 6-31G(d). Расчеты проводились в программном пакете Gaussian'09, результаты обрабатывались в программе ChemCraft. В качестве термохимического параметра использовалась свободная энергия Гиббса, рассчитанная в газовой фазе и толуоле (рис.1.)

Рис.1. Энергетический профиль образования интермедиата на пути реакции **1→2** (в газовой фазе – без подчеркивания, в толуоле – подчеркнутые цифры).

Поскольку реакции с фуллереном, как правило, проходят под кинетическим контролем, вероятнее образование более устойчивого региоизомера **2**-*trans-1* с большим выходом относительно остальных *trans*-региоизомеров. Следует также отметить, что моделирование сольватационной оболочки позволяет точнее описать реакцию, ввиду того, что соответствующие данные значительно лучше согласуются с экспериментальными показателями.

Исследование самоорганизации солей щелочно-земельных элементов и жирных кислот на поверхности водной субфазы

Силявка Е.С., Селютин А.А.
Санкт-Петербургский государственный университет,
Санкт-Петербург, Россия
E-mail: lenasil1@mail.ru

В последние годы, интерес исследователей к электронным свойствам тонких плёнок, содержащих атомы металлов [1], не уменьшается. Однако процедура получения и переноса таких наностуктур классическим методом с использованием ванны Ленгмюра весьма трудоёмка. Вот поэтому нами было сделано предположение, что монослой может быть получен в геометрии капли непосредственно на подложке без дополнительного переноса.

Образование плёнки на поверхности капли по предложенному методу было доказано с помощью ЛДИ - анализа.

Механизм образования монослоя на поверхности капли был исследован при помощи оптической микроскопии. А также были определены углы смачивания процесса образования монослоя. Установлено, что формирование плёнки происходит на поверхности водной субфазы также как при получении плёнок в ванне Легмюра.

С помощью спектроскопии комбинационного рассеяния было доказано, что при таком способе получения плёнок получаются коллапсированные монослои (рис. 1).

Рис. 1. Рамановские спектры (А) Экспериментальные данные
(Б) Литературные данные [2].

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ (проект № 20-016-00160). Автор выражает благодарность Научному парку СПбГУ.

Список литературы

[1]Wang Q. H. et al. // Nature nanotechnology. 2012. V. 7. №. 11. P. 699.
[2] Harrand M. et al. // The Journal of chemical physics. 1987. V. 87. №. 9. P. 5176-5185.

Нейросетевой потенциал для предсказания структуры и свойств наночастиц

Стешин И.С., Авдошин А.А., Игнатов С.К.
Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия
E-mail: ilya.steshin@icloud.com

Наночастицы (НЧ) металлов являются катализаторами многих важных химических процессов, в т.ч., высокоселективного органического синтеза, утилизации выхлопных газов, производства возобновляемого топлива. Их наибольшая каталитическая активность обычно проявляется при размерах 1-3 нм (10^2-10^3 атомов). В данном диапазоне нуклеарности свойства НЧ исключительно сильно зависят от их структуры и формы. Это является серьезной проблемой для теоретических исследований, которые должны эффективно описать структуру, физико-химические свойства и реакционную способность НЧ, в т.ч. энергию различных изомеров, их адсорбционную способность по отношению к различным молекулам, способность поверхностных атомов реагировать с адсорбированными реагентами. Оказывается, что современные методы квантовой химии в данном диапазоне нуклеарности характеризуются большими вычислительными затратами, а существующие классические эмпирические парные и металлические потенциалы (потенциалы Леннарда-Джонса, Гупты, Саттона-Чена, EAM и др.) не способны точно воспроизвести структуру глобальных минимумов этих частиц и энергетическое распределение их локальных минимумов. В настоящей работе для предсказания структуры и энергетики металлических НЧ предлагается использовать потенциал, построенный по принципу нейросети, т.е. математической модели на основе большого количества простых элементов, взаимодействующих друг с другом. С точки математической точки зрения нейросеть является функцией, обеспечивающей очень гибкую аппроксимацию сложных процессов. В связи с этим, подбор коэффициентов нейросети позволил бы описать потенциал взаимодействия атомов, который невозможно представить в простом аналитическом виде. В настоящей работе для создания нейросетевого потенциала используется программа, написанная на языке Python v.3 с использованием библиотек Keras и TensorFlow. Нейронные слои построены по принципу аддитивности атомов, их входными свойствами являются функции симметрии, предложенные ранее, а также моменты массового распределения. В докладе обсуждаются результаты предсказания структуры глобальных и локальных минимумов наночастиц на основе платины и золота, энергии их глобальных минимумов и энергетическое распределение изомеров. Результаты, полученные на основе нейропотенциала, сравниваются с известными экспериментальными данными и результатами прямой оптимизации тестовых систем малого размера методами DFT.

Исследование влияния заместителей на значение барьера внутреннего вращения в молекуле FOX-7 и его замещенных

Сыпко Т.М.[1,2], Крисюк Б.Э.[2]
[1]*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия*
[2] *Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия*
E–mail: tim9211@mail.ru

Работа посвящена исследованию термической стабильности аминонитроэтиленов, а именно 1,1-диамино-2,2-динитроэтилена и его замещенных. Методами квантовой химии (программный пакет GAUSSIAN 09, расчет на уровне CCSD/aug-cc-pVDZ) исследовано влияние введенных заместителей на барьер внутреннего вращения относительно углерод-углеродной связи. Получены графики зависимости энергии исследуемых молекул от угла вращения. Рассчитано значение барьера внутреннего вращения для исследуемых молекул. Показано, что влияние заместителей сильно сказывается на значении этого параметра.

Исследования проводились на многопроцессорном кластере в вычислительном центре ИПХФ РАН (г. Черноголовка).

Исследуемые молекулы:

1

2

3

4

5

Спиок литературы

[1] Latypov N.V., Bergman J., Langlet A., et al. // Tetrahedron. 1998. V. 54. P. 11525.
[2] Kiselev V.G., Gritsan N.P. // J. Phys. Chem. A 2014, 118, 8002−8008

Таутомерия в ряду бензоилгидразонов этилового эфира 2,4-диоксопентановой кислоты

Турсунов М.А., Умаров Б.Б.
Бухарский государственный университет, Бухара, Узбекистан

Ранее нами показано, что бензоилгидразоны метилового эфира 5,5-диметил-2,4-диоксогексановой кислоты существуют в растворах как смесь кето-гидразонной и кольчатой 5-гидроксипиразолиновой форм. Это пример ранее не описанного типа таутомерного равновесия в ряду гидразонов β-дикетонов. В продолжении этого исследовании нами были получены продукты конденсации этилового эфира 2,4-диоксопентановой кислоты с гидразидами *пара*-замещенных ароматических кислот:

X = H (H_2L^1), NO_2 (H_2L^2), $(CH_3)_2N$ (H_2L^3).

Целью работы было получить продукты конденсации, выяснить их способность к кольчато-цепной таутомерии, изучить зависимость таутомерного равновесия от электронных свойств заместителя в ароматическом ядре. Состав и строение полученных ароилгидразонов H_2L^1-H_2L^3 на основе кетоэфира было установлено методами элементного анализа ИК- и ПМР спектроскопии.

В ИК спектрах полученных соединений H_2L^1-H_2L^3 наблюдаются полосы валентных колебаний $\nu_{(C=O)}$ при 1750-1765 см$^{-1}$ сложноэфирного фрагмента, характеристичной является широкая полоса валентных колебаний $\nu_{(O-H)}$ в области ~3400 см$^{-1}$, полосы поглощения колебаний $\nu_{(C=O)}$ амидных фрагментов зафиксированы около 1600-1680 см$^{-1}$. Анализ спектров ИК свидетельствует о том, что соединения H_2L^1-H_2L^3 в твердом состоянии находятся в кольчатой 5-гидрокси-2-пиразолиновой таутомерной форме (В). Полоса поглощения при 1633 см$^{-1}$ свидетельствует о наличии связи C=N, остальные полосы поглощения принадлежать колебаниям полуторных связей ароматического кольца и деформационным колебаниям связи N–H. Спектры ПМР свидетельствуют о сохранении циклической таутомерной формы (В). В качестве примера рассмотрим ПМР спектр соединения H_2L^1, снятого непосредственно после приготовления раствора. Особо важную информацию несут сигналы протонов метиленовой группы пиразолинового цикла несимметричными дублетными сигналами при δ 3,00 и 3,28 м.д., образующих типичную АВ-систему с КССВ J_{AB}=21 Гц. Это обусловлено наличием центра хиральности в составе молекулы, в качестве которого выступает атом углерода в пятом положении 5-гидрокси-2-пиразолинового цикла. Протоны этильной группы образуют характерную картину триплет и квадруплетных сигналов с соотношением интегральных

интенсивностей как 3:2 при δ 1,28 и 4,34 м.д. Протоны фенильного кольца бензгидразидного фрагмента (5H) резонируют в виде несколько уширенного мультиплетного сигнала с центрами при δ 7,46 и 7,93 м.д. Сигнал от одиночного протона гидроксильной группы, связанной с пятым атомом углерода 5-гидрокси-2-пиразолинового цикла наблюдается при δ 7,28 м.д. Особенно это заметно для сигналов от протонов ароматического ядра и атома углерода в 4 положении пиразолинового цикла. Под влиянием электроноакцепторной нитрогруппы сигналы этих протонов резонируют в области более слабых полей для соединения H_2L^2 по сравнению с H_2L^1, так сигналы от протонов бензольного кольца смещены на δ 0,35-0,61 м.д. Для соединения H_2L^3, где в *пара*-положении бензольного кольца введена электронодонорная $(CH_3)_2N$- группа эти же сигналы смещены в области сильного поля до δ 0,75 м.д.

Спектры ПМР и РСА продукта конденсации ароилгидразонов 3-оксо-3-фенилпропионового альдегида

Умаров Б.Б., Турсунов М.А., Амонов М.М.
Бухарский государственный университет, Бухара, Узбекистан

Азотистые производные β-кетоальдегидов способны к различным таутомерным превращениям: наиболее изученным для них является равновесие, включающее иминную и енаминные формы. В отличие от продуктов конденсации кетоальдегидов с ацилгидразинами алифатических кислот, продукты их конденсации с замещенными ароилгидразинами (H^2L_1– H_2L^3) в растворах преобладает линейными Е-гидразонной (A_Z) и Е-енгидразинной ($Б_E$и $Б_Z$) формами:

R = C_6H_5 (H_2L^1), *п*-$CH_3C_6H_4$ (H_2L^2), *м*-$CH_3OC_6H_4$ (H_2L^3), *о*-OHC_6H_4 (H_2L^4)

Об этом свидетельствуют параметры спектров ПМР (табл.1). Например, лиганд H_2L^1 находится в енгидразинной таутомерной форме с $Б_E$-конфигурацией. Енгидразинная форма этих органических соединений характеризуются в спектрах ПМР двумя дублетными сигналами в более высокопольной области (δ 6,08 м.д.) с КССВ ***J***=12-12,5 и в относительно низкопольной части спектра (δ 5,74 м.д.) величина КССВ составило ***J***=7,0-8,0 Гц, что свидетельствует о наличии наряду с $Б_E$-конфигурацией, Z-енгидразинной формы ($Б_Z$).

Таблица 1. Спектры ПМР H_2L^1–H_2L^4 в растворе CCl_4+ДМСО-d_6 при комнатной температуре

Соединение	R	NH^1	NH^2	**H**C-N	**H**C-C	C_6H_5	Протоны R	
							X	C_6H_4
H_2L^1	C_6H_5	10,05	9,39	5,75	6,02	7,43; 7,53;7,80	7,02; 7,32; 7,96	
H_2L^2	*п*-$CH_3C_6H_4$	10,11	9,47	5,83	6,08	7,32; 7,65;8,02	2,42	7,06; 7,49
H_2L^3	*м*-$CH_3OC_6H_4$	11,16	9,42	5,74	6,04	7,28; 7,73;7,90	3,06	6,95; 7,34;
H_2L^4	*о*-HOC_6H_4	10,12	9,45	5,73	6,06	7,28; 7,55; 7,95	12,68	7,22; 8,05

Спектры ПМР для соединений H_2L^2 и H_2L^3 несколько отличаются от спектра H_2L^1 наличием сигналов от протонов *пара*-CH_3- и *мета*-CH_3O-заместителей

фенильного кольца гидразидной части молекул. Разница сигналов протонов этих двух заместителей отличается тем, что протоны от CH_3-группы в *пара*-положении бензольного кольца гидразидной части молекулы лиганда H_2L^2 резонирует при δ 2,42 м.д., а протоны CH_3O-группы в *мета*-положении бензольного кольца H_2L^3 – при δ 3,06 м.д., так как она связана атомом кислорода. Для этих лигандов (H_2L^1–H_2L^4) наличие циклической (В) формы просто не фиксируется в шкале времени ПМР спектров; и в твердом состоянии, и в растворах они существуют в основном в виде Z, E-енгидразинных таутомерных формах ($Б_Z$ и $Б_E$). Об этом однозначно свидетельствуют результаты РСА кристаллической молекулы *пара*-метилбензоилгидразона 3-оксо-3-фенилпропионового альдегида (H_2L^2) моноклинной сингонии с параметрами элементарной ячейки: a=15,6942(13), b=12,1515(13), c=8,00346(10) Å, β=99,853(9)°, *V*=1504,0(3) Å^3, Z=4, пр. группа $P2_1/_c$, R_{int}=0,094.

Синтез, кислотные и флуоресцетные свойства производных фталоцианина

Хрушкова Ю.В.[1], Иванова Ю.Б.[2], Семейкин А.С.[1], Мамардашвили Н.Ж.[2]

[1]*Ивановский Государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия*
[2]*Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново, Россия*
E-mail: yulya.khrushkova.99@mail.ru

Фталоцианины и их производные интересны своей химической и термической стабильностью, а также способностью образовывать упорядоченные тонкие пленки с фотопроводимостью и высокой каталитической активностью [1]. Исследования производных фталоцианина обладают большим потенциалом практического использования и являются востребованными и актуальными.

В работе осуществлен синтез тетракис[5,6-бис(4-трет-бутилфенил)пиразино]порфиразина и тетра(4-трет-бутил)фталоцианина (рис 1,2) и спектрофотометрическим методом исследованы их кислотные и спектрально-флуоресцентные свойства в ацетонитриле и толуоле при 298 К и 295К соответственно. Синтезированные соединения идентифицированы методами электронной абсорбционной, ЯМР ^{1}H спектроскопии и масс-спектрометрии.

Проведенные исследования показали, что химическая модификация тетра(4-трет-бутил)фталоцианина до тетракис[5,6-бис(4-трет-бутилфенил)пиразино]порфиразина приводит к увеличению кислотных свойств соединения на два порядка и повышению флуоресцентных свойств молекулы (квантовый выход увеличился более чем в 5 раз). В работе обсуждено влияние введения заместителей в молекулярные фрагменты макроцикла на электронно-оптические свойства синтезированных соединений.

Работа выполнена при поддержке Российского Научного Фонда (проект № 19-73-20079).

Список литературы

[1] Nalwa H. S., Miyata S. // Nonlinear optics of organic molecules and polymers. CRC Press, BocaRaton, 1997. P. 886

Характеристики водородных связей в тетрамере 3,5-диметилпиразола

Чичерин К.А., Волкова Т.Г.
Ивановский государственный университет, Иваново, Россия
E-mail: kostia.tchi4erin2014@yandex.ru

Соединения, имеющие в структуре пиразольный фрагмент, входят в состав многих лекарственных средств, успешно применяются для синтеза координационных соединений, поэтому вызывают повышенный интерес. Кроме того, интерес к ним вызван и наличием водородных связей, которые являются основным мотивом при самоорганизации молекул. И это делает производные пиразола моделями для экспериментальных и теоретических исследований природы водородной связи. В настоящей работе был проведен NBO анализ с целью изучения геометрии и энергетики водородных связей в тетрамере 3,5-диметилпиразола. Моделирование проводилось методом DFT/B3LYP/6-31G(d,p) в программе Gaussian03. Визуализация результатов расчета проводилась в программе ChemCraft. Водородные связи являются результатом взаимодействия гибридной NBO неподеленной пары атома азота и разрыхляющей σ-NBO связи N-H (рис. 1). Параметры водородной связи представлены в таблице (табл. 1).

Гибридная NBO неподеленной пары атома азота (донор)	Разрыхляющая σ-NBO связи N-H (акцептор)	Связывающая σ-орбиталь водородной связи

Рис. 1. Взаимодействие орбиталей

Таблица 1. Параметры водородной связи

Моделируемая система	r(N-H), Å	r(H…N) , Å	<(N-N…N), град	r(N…N) , Å	E, ккал/моль
Тетрамер	1,036	1,853	177	2,888	25,71

Полученные геометрические и энергетические характеристики связей N-H…N указывают, что данные связи можно отнести к водородным связям средней силы.

Квантово-химическое моделирование газофазной реакции трифенилфосфина с 1,1,1,2,2-пентафтор-4-иодбутаном

Шелег Е.М., Кочетова Л.Б.
Ивановский государственный университет, Иваново, Россия
E-mail: kochetova_lb@mail.ru

Производные диарилфосфиноксида, содержащие фторалкильные заместители, используются в качестве мономеров при получении полимеров с электроизоляционными свойствами, высокой химической, огне- и радиационной стойкостью, устойчивостью к воздействию атомарного кислорода, а также высокой адгезионной способностью. При этом введение фторалкильного фрагмента понижает диэлектрическую проницаемость диарилфосфиноксидов, повышает их растворимость, прозрачность, проницаемость и селективность при разделении газов, гидро- и олеофобность.

Для получения бис(3,3'-аминофенил)фторалкилфосфиноксидов может быть использован стадийный процесс, включающий в качестве первой стадии алкилирование трифенилфосфина галогеноалканами различного строения. Однако, из литературы известно [1], что при использовании иодфторалканов разного строения в данной стадии могут быть получены не только продукты алкилирования, но и продукты димеризации галогеноалканов. В связи с этим механизмы протекания указанных процессов требуют дополнительного изучения.

Нами проведено квантово-химическое моделирование механизма реакции трифенилфосфина с 1,1,1,2,2-пентафтор-4-иодбутаном в газовой фазе. Расчеты проводились методом RHF//SBKJC с использованием программного пакета Firefly 7.1G [2]. Рассчитана потенциальная поверхность изучаемой реакции при варьировании угла взаимодействия между молекулами реагентов от 90° до 180° с шагом 10° и расстояния между атомами углерода и фосфора, образующими связь в продукте данной стадии, (C_{38}-P), от 4,5 до 1,5 Å с шагом 0,1 Å. В каждой точке потенциальной поверхности расстояние (C_{38}-P) фиксировали и проводили полную оптимизацию геометрии системы.

На основании данных расчета установлен механизм протекания изучаемого процесса, проведен анализ структуры молекулярной системы в точках экстремумов потенциальной поверхности, проведена оценка энергии активации реакции.

Список литературы

[1] Kolotaev A.V., Khachatryan D.S. // Tetrahedron Letters. 2018. V. 59. PP. 2745-2747.
[2] Granovsky A.A. Firefly version 7.1. G, http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html.

Новые люминофоры на основе однослойных углеродных нанотрубок и красителей BODIPY

Шерудилло А.С.[1,2], Антина Л.А. [1], Дышин А.А. [1], Березин М.Б.[1]
[1] *Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново, Россия*
[2]*Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия*
E-mail: artsherudillo@gmail.com

Красители класса бор(III)дипиррометенов (BODIPY) являются одними из наиболее перспективных люминофоров. Безграничные возможности их модификации, а также превосходные спектральные и оптические свойства позволяют подстраивать свойства данных соединений под широкий ряд практических задач. Комплексы BODIPY нашли применение в различных отраслях производства лазерных и оптических устройств, а также в биохимии и медицине. Однослойные углеродные нанотрубки (ОУНТ) обладают уникальными структурными, электронными и оптическими свойствам. ОУНТ обладают высокой теплопроводностью, эластичностью, кроме того, по своим механическим свойствам нанотрубки превосходят большинство других материалов и применяются в производстве композитных материалов, основ для катализаторов, ИК-светодиодов, элементов памяти, а также в качестве агентов доставки веществ для ФДТ.

Комплексы BODIPY интенсивно флуоресцируют в видимой области спектра (в некоторых случаях и в ближней ИК–области), а ОУНТ излучают в ближнем и коротковолновом ИК–диапазоне. Таким образом, композитные материалы на основе систем «BODIPY+ОУНТ» с расширенным диапазоном характеристик практически значимых свойств могут иметь большой практический потенциал для разработки новых люминофорных материалов, ограничителей лазерного излучения с расширенным до ИК–области диапазоном спектра.

В работе представлены результаты исследований, направленных на получение материалов на основе полиметилметакрилатных (ПММА) матриц и жидких растворов люминофоров BODIPY с однослойными углеродными нанотрубками. Были использованы предварительно полученные устойчивые суспензии, имеющие высокую концентрацию индивидуальных диспергированных нанотрубок в различных растворителях: этанол с добавками холевой кислоты в качестве ПАВ и диметилацетамид (ДМАА). Исследованы спектральные свойства полученных композитов. Проведено квантово-химическое моделирование и оценены характер взаимодействий между BODIPY и ОУНТ.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 18-29-06008_мк)

Химически модифицированный диоксид титана как фотокатализатор окисления ЭДТА

Яковлева Е.В., Кропачева Т.Н.
Удмуртский государственный университет, Ижевск, Россия
E-mail: katya1998201334@gmail.com

Загрязнение природных и сточных вод одним из наиболее распространенных комплексонов – ЭДТА представляет серьезную экологическую опасность. Одним из перспективных методов очистки вод от органических загрязнителей, включая ЭДТА, может быть их фотоокисление с использованием в качестве катализатора диоксид титана TiO_2. В настоящей работе нами была синтезирована наиболее фотоактивная модификация TiO_2 (анатаз) и, с целью дальнейшего увеличения его активности, была проведена модификация поверхности анатаза ионами Fe(III).

Раствор ЭДТА помещали в кварцевые стаканчики и облучали УФ-светом с использованием фотоминерализатора МУФ-3. После проведения опыта катализатор удаляли фильтрованием и остаточную концентрацию ЭДТА определяли с помощью потенциометрического титрования раствором соли Cu(II) с использованием медь-селективного электрода марки ЭЛИТ-227. Было установлено, что степень фотоокисления ЭДТА зависит от времени облучения, дозы катализатора (Рис.1А), исходной концентрации ЭДТА в растворе (Рис.1Б) и кислотности среды.

Рис.1 (А) Зависимость степени фотоокисления ЭДТА от содержания катализатора ($C_{ЭДТА}$=0,1 ммоль/дм^3) и (Б) от исходной концентрации ЭДТА (Скат= 1 г/дм^3) Время УФ-облучения 5 мин, pH=6,2

Таким образом, при использовании модифицированного катализатора Fe(III)-TiO_2 эффективность фотоокисления ЭДТА в водных растворах приблизительно в 2 раза выше по сравнению с исходным TiO_2. Оптимальными для фотокаталитического окисления являются растворы ЭДТА с концентрацией не выше 0,1 ммоль/дм^3 (pH от 2 до 4) при дозе катализатора 0,5 г/дм^3 и УФ облучении в течение 5 минут.

СЕКЦИЯ 5
Физическая химия

The release of different amino acid from reverse microemulsion H_2O / bis- (2-ethilhexyl) sulfosuccinate sodium / isopropyl myristate

Sautina N.V., Rybakova A.I., Goloveshkina D.Y., Galyametdinov Y.G.
Kazan National Research Technological University, Kazan, Russia
E-mail: n.sautina@mail.ru

Microemulsions (MEs) are isotropic and thermodynamically stable dispersed micro-heterogeneous systems composed of water, oil and amphiphile. Their stability and unique solubilization properties have drawn attention for their use as vehicles for drug delivery. MEs have the ability to protect drugs, control their release, increase their solubility and bioavailability and reduce patient variability. They form spontaneously combining appropriate amounts of a lipophilic and a hydrophilic ingredient, as well as a surfactant and a co-surfactant. Due to their special features ME offer several advantages for pharmaceutical use, such as ease of preparation, long-term stability, high solubilization capacity for hydrophilic and lipophilic drugs, and improved drug delivery.

The aim of this work was to study the phase behavior of water/sodium bis(2-ethylhexyl) sulfosuccinate (AOT)/isopropyl myristate microemulsion for the targeted delivery of essential amino acids. A ternary phase diagram of AOT/water/isopropyl myristate system was constructed. Method of dynamic light scattering was used for investigation of MEs and particle sizes were determined. It was shown that with increasing of the AOT content, the sizes of MEs droplets and the amount of solubilized amino acid increase.–The maximum of solubilization ability of MEs was defined. Optimal content of MEs for further use as a transport system for drug delivery was selected. In vitro transdermal permeation of different amino acids, such as L-lysine hydrochloride, L-serine, glycine and β-alanine, hydrophilic drugs encapsulated in AOT /water /isopropyl myristate water-in-oil MEs, were studied using a diffusion cell. Cellophane membrane was used as a skin model, Ringer's solution as a receiving medium was applied to create conditions close to mimic biological objects. The concentration of the amino acid in dialysate and the amount of substance diffused through the unit surface area of the membrane per unit of time were determined. The effect of amino acid’s structure and AOT concentrations in MEs to the transdermal permeation of it were investigated. It was revealed that highest concentration amino acid in dialisate was observed in the case of L-serine.

The results of in vitro release study showed that AOT / water / isopropyl myristate water-in-oil MEs may be appropriate vehicles for topical amino acids delivery application.

The reported study was funded by RFBR, project No. 19-03-00187 A.

Synthesis and catalytic properties of new poly-5-vinyltetrazole-stabilized copper-containing nanoparticles solution catalyst

Zuraev A.V.[1,2], Verbilo C.M.[1], Grigoriev Yu.V.[2]
[1]*Belarusian State University, Minsk, Republic of Belarus*
[2]*Research Institute for Physical Chemical Problems of the Belarusian State University, Minsk, Republic of Belarus*
E-mail: alex.zuraev@gmail.com

Here we report the synthesis of copper nanoparticles stabilized by poly-5-vinyltetrazole (PVT) solution. Nanoparticles were prepared by adding $Cu(CH_3COO)_2{\times}H_2O$ to a solution of PVT in hydrazine-hydrate of a stoichiometric amount on air (Cu^{2+}:PVT ratio 1:2). The yellowish solution formed was kept for 10 h on air, turning dark red in process (Figure 1). Solution of Cu-nanoparticles could be stored for 1 year with no noticeable change in color or decrease of catalytic activity.

Figure 1. Synthesis of Cu-containing nanoparticles.

UV/Vis-spectroscopy has shown typical spectra of $Cu/Cu_2O/CuO$ nanoparticles with a wide absorbance area from 190 to 600 nm. X-ray powder diffraction of precipitated polymer-nanoparticles material couldn't give any reflexes of copper-containing phases due to the broad halo of the amorphous polymer component, those XRD was unable to determine copper oxidation state in nanoparticles.

Copper-containing nanoparticles catalyze azide-alkyne cycloaddition, giving, for example, 1-benzyl-4-phenyl-1,2,3-*1H*-triazole in excellent yield (up to 90%) in 12 h (Figure 2). It should be noted that the color of nanoparticles solution has disappeared by the end of the reaction that could be used as an indication of completeness of the process. Product has been extracted with EtOAc/hexane mixture. Obtained compound transfers to organic phase and water phase has recolored in to dark red, allowing using it in further catalytic cycles.

Figure 2. Azide-alkyne cycloaddition catalyzed by copper-containig nanoparticles.

This work was supported by the Ministry of Education of the Republic of Belarus (Project No. 20190977).

Мониторинг зависимости потенциала разомкнутой цепи от концентрации анилина при синтезе полианилина

Абъялилова А.Р., Грибко Д.Э., Андриянова А.Н.
Башкирский Государственный Университет, Уфа, Россия
E-mail: ai.rimovna@mail.ru

Наиболее изучаемый представитель класса электропроводящих полимеров на сегодня – полианилин (ПАНИ). Стабильный интерес к нему обусловлен его высокой электропроводностью, химической и термической стабильностью, низкой себестоимостью. Однако существует проблема воспроизводимости важных эксплуатационных показателей ПАНИ, которые значительным образом зависят от условий синтеза. Регулировать их можно, контролируя превращение низкомолекулярного соединения в высокомолекулярное. В связи с этим актуально исследование кинетики процесса получения ПАНИ. В настоящей работе химическую окислительную полимеризацию анилина под действием персульфата аммония изучали путем мониторинга изменения потенциала разомкнутой цепи (ПРЦ) во времени с использованием двухэлектродной системы и потенциостата/гальваностата Elinse.

На рис. 1 представлена зависимость изменения ПРЦ от концентрации анилина (0.1, 0.05, 0.01 моль). Наивысшая точка на профиле ПРЦ соответствует максимальной концентрации пернигранилина (ПН), образованного в полимеризационном превращении. Как видно, при концентрации анилина 0.1 моль достижение максимального значения потенциала и его последующий спад происходит быстрее относительно других более низких концентраций. При снижении начальной концентрации анилина до концентрации 0.01 моль максимальное значение потенциала и резкий спад не наблюдается. Резкое снижение потенциала, как известно, обусловлено восстановлением ПН под действием избытка анилина до эмеральдиновой формы. Вероятно, при малой концентрации мономера образование его избытка не происходит, что предотвращает протекание окислительно-восстановительной реакции между анилином и ПН, сопровождаемую спадом ПРЦ.

Рис. 1. Изменение ПРЦ при разной концентрации анилина (моль).

Синтез образцов и фазообразование в системе SrF_2-LaF_3

Александров А.А.[1,2], Маякова М.Н.[2], Фёдоров П.П.[2]
[1] *РТУ – МИРЭА Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия*
[2] *Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, Москва, Россия,*
E-mail: alexandrov1996@yandex.ru

Твёрдый раствор фторида лантана во фториде стронция переменного состава $Sr_{1-x}La_xF_{2+x}$ – известный фтор-проводящий твёрдый электролит, с рабочей температурой выше 200 °C. Диаграмма состояния квазибинарной системы SrF_2–LaF_3 мало изучена в низкотемпературной области [1]. Для решения задачи изучения поведения системы SrF_2–LaF_3 в области рабочих температур твёрдотельных электролитов в настоящей работе используются нитратные расплавы [2].

Фазовый состав и морфологию образцов исследовали методами рентгенофазового анализа – РФА (Bruker D8 Advanced с CuKα излучением) и растровой электронной микроскопии – РЭМ (Carl Zeiss NVision 40) с приставкой для проведения рентгеноспектрального микроанализа РСМА (Oxford Instruments X-MAX).

Для синтеза образцов были использованы две методики: соосаждение и синтез из раствора в расплаве нитрата натрия. В качестве фторирующих агентов были использованы HF и NaF соответственно. По методу синтеза из раствора в расплаве при температуре 300 °C были получены образцы, содержащие две фазы: кубическую (SrF_2) и гексагональную (LaF_3). При повышении температуры (350 °C и 400 °C), по данным РФА, образуется фаза $NaLaF_4$.

Методом соосаждения получена концентрационная серия образцов при комнатной температуре. Образцы твёрдых растворов $Sr_{1-x}La_xF_{2+x}$, где x = 0.1, 0.5 (кубическая фаза), 0.9 (гексагональная фаза), были помещены в расплав $NaNO_3$ или расплав смеси $LiNO_3$–$NaNO_3$ при температурах 300–400 °C.

Расчёт содержания LaF_3 во флюоритовой матрице $Sr_{1-x}La_xF_{2+x}$ производился на основании данных РФА по концентрационным зависимостям параметра решётки a(x). Было установлено, что при температуре 400 °C растворимость LaF_3 в SrF_2 составляет 45% мол., при понижении температуры до 350 °C она снижается до 38% мол. Твёрдый раствор на основе LaF_3 с номинальным содержанием 10% SrF_2 распадается при 400 °C.

Список литературы

[1] Yoshimura M., Kim K.J., Somiya S. // Solid State Ionics. 1986. V. 18–19. P. 1211-1216.
[2] Fedorov P., Mayakova M., Alexandrov A., et al. // Inorganics. 2018. № 6, 38.

Изучение физико-химических свойств гевеина

Амосов А.А., Гусарова Е.В., Шипилова А.С., Князева С.С.
Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия
E-mail: amosovaleksey@mail.ru

Гевеин – это кристаллический антимикробный пептид, состоящий из сорока трёх аминокислотных остатков. Содержится в вакуолярной фракции каучукового латекса Hevea brasiliensis. Обладает фунгицидным действием против некоторых штаммов грибов, что является физиологической необходимостью в условиях произрастания растения.

Исследуемый образец представляет собой твёрдый раствор состава $Hev_{0,8}M$-$Hev_{0,1}P$-$Hev_{0,1}\cdot 40H_20$. Ранее нами впервые была измерена температурная зависимость теплоёмкости для гевеина в интервале температур от 5 до 344 К с использованием вакуумной адиабатической калориметрии. На основании полученных экспериментальных данных были рассчитаны стандартные термодинамические функции, такие как абсолютная энтропия, энтальпия и функция Гиббса нагревания гевеина во всем исследуемом интервале температур. При понижении температуры обнаружилось значительное изменение рентгенограммы. В температурном промежутке 225-300 К кристаллы гевеина находятся в ромбической, а при 150-200 К – в тригональной сингонии. Теплоемкость в интервалах температур 5-220 К и 230-344 К монотонно и практически линейно увеличивается с ростом температуры. В диапазоне 220-230 К наблюдается пик с максимумом при температуре 222,8 К. Эта температура и принята за температуру фазового перехода. Фазовый переход из низкотемпературной тригональной в высокотемпературную ромбическую сингонию кристаллов гевеина обусловлен, в первую очередь, изменением положения молекул пептида относительно друг друга. Этот переход можно отнести к переходу первого рода по классификации Эренфеста и к переходу типа 2I согласно феноменологической классификации Маккаллафа-Веструма. Методом дифференциальной сканирующей калориметрии было показано, что данный фазовый переход является обратимым. Также были рассчитаны энтальпия и энтропия фазового перехода. Для определения коэффициентов теплового расширения образца гевеина использовали низкотемпературную порошковую рентгенографию в диапазоне температур 150-300 К. На основе полученных данных построены фигуры коэффициентов теплового расширения в плоском и объёмном виде. Для более детального исследования фазового перехода был использован метод Рамановской спектроскопии в температурном диапазоне от 80 К до 300 К. Затем на основе полученных данных методами квантовой химии был проанализирован детальный механизм фазового перехода при использовании программного обеспечения Gaussian 09.

Пространственно-экранированные катехолальдимины: окислительно-восстановительные свойства и способность к комплексообразованию

Астафьева Т.В.[1,2], Челноков Е.А.[1], Арсеньев М.В.[1,2]
[1] *Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия*
[2]*Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН, Нижний Новгород, Россия*
E-mail: tata1525@mail.ru

Редокс-активные органические соединения, имеющие несколько стабильных редокс-форм, представляют особый интерес при создании переключаемых устройств [1], компонентов фотоэлектроники [2], каталитических систем [3] и др.. Пирокатехины и о-хиноны, благодаря своей способности образовывать хелатные комплексы практически со всеми металлами, нашли в этой области широкое применение в качестве лигандов. Основными объектами исследований здесь являются пространственно-экранированные производные 3,5-ди-трет-бутилпирокатехина/о-бензохинона. Варьирование заместителей в положении 6 в ряду таких производных позволяет направленно изменять окислительно-восстановительные свойства соединений и комплексов на основе данных лигандов, что находит отражение в изменении их химического поведения.

Схема 1.

Табл.1. Значения окислительно-восстановительных потенциалов для пирокатехинов по данным ЦВА. C = $5\cdot10^{-3}$ M, аргон, CH_2Cl_2, 0.1 M NBu_4ClO_4, относительно $Ag/AgCl/KCl_{(нас.)}$.

Соединение	E^{ox1}_p, В	$E^{ox2}_{1/2}$, В	I_c/I_a
1 Me	0.73	1.40	0.93
2 tBu	0.77	1.50	0.93
3 Ph	0.91	1.42	0.48
4 Tol	0.84	1.45	0.85
7 C_6H_4F	0.93	1.49	0.43
8 C_6H_4Cl	0.92	1.47	0.71
9 C_6H_4Br	0.92	1.48	0.43
10 C_6H_4I	0.90	1.45	0.68

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-33-90067 и в соответствии с гос. заданием ИМХ РАН.

Список литературы

[1] Munhá R.F., Zarkesh R.A., Heyduk A.F. // J. Chem. Soc. Dalt. Trans. 2013. V. 42 P. 3751–3766.
[2] Dei A., Gatteschi D., Sangregorio C., Sorace L. // Acc. Chem. Res. 2004. V. 37 P. 827–835.
[3] V. Lyaskovskyy, B. De Bruin // ACS Catal. 2012. V. 2 P. 270–279.

Физико-химические закономерности взаимодействия 6-аминоурацила и 5-бром-6-метилурацила с окисленной фракцией поливинилового спирта

Ахмедова Р.Р., Хасанова Р.В., Кутлугильдина Г.Г., Зимин Ю.С.
Башкирский государственный университет, Уфа, Россия
E-mail: r.akhmiedova@gmail.com

На сегодняшний день в области медицины остро стоит проблема создания модифицированных лекарственных средств, которые будут обладать рядом улучшенных свойств (повышенной эффективностью и низкой токсичностью) по сравнению с их аналогами. Существует большое количество методик получения подобных препаратов. Одним из них является размещение известных лекарственных средств на полимерных подложках. Ожидается, что данный подход позволит снизить токсичность препаратов и придаст им пролонгирующее действие, что, в конечном итоге, приведет к повышению эффективности лекарственного средства. Полимерными подложками могут выступать природные и синтетические полимеры, а также их окисленные фракции. В данной работе в качестве носителя использовали окисленную фракцию поливинилового спирта (ОФ ПВС), обладающую меньшей молекулярной массой и большей комплексообразующей способностью по сравнению с исходным субстратом. В качестве биологически активных соединений были использованы 6-аминоурацил и 5-бром-6-метилурацил, которые обладают антиоксидантным действием.

ОФ ПВС получали окислением поливинилового спирта пероксидом водорода по методике, описанной в [1]. Взаимодействие урацилов с окисленной фракцией ПВС изучали методом УФ-спектроскопии. Комплексные соединения получали в равновесных условиях при низких концентрациях исходных реагентов в водных растворах. Установлено, что в указанных условиях 6-аминоурацил и 5-бром-6-метилурацил образуют с ОФ ПВС комплексные соединения состава 1 : 1, т. е. на одну карбоксильную группу окисленной фракции поливинилового спирта приходится одна молекула урацила.

Экспериментальные данные, полученные методом молярных отношений, позволили рассчитать константы устойчивости (К) образующихся комплексов. Изучение зависимостей К = f (T) в интервале температур 291-316 К показало, что с увеличением температуры значения К уменьшаются. На основании полученных результатов были рассчитаны термодинамические параметры комплексообразования, свидетельствующие о самопроизвольности и экзотермичности изучаемого процесса.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект № 19-73-20073).

Список литературы

[1] Зимин Ю.С., Кутлугильдина Г.Г., Мустафин А.Г. // Журнал физической химии. 2016 Т. 90, № 10. С. 1512-1516.

Синтез и физико-химические свойства мезогенных комплексов иттрия(III)

Бротцман С.А., Крупин А.С., Князев А.А., Галяметдинов Ю.Г.
Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия
E-mail: svetlana.brotsman@mail.ru

Координационные соединения редкоземельных элементов являются перспективными материалами для производства органических светодиодов, лазеров, световых панелей и других оптических устройств. К редкоземельным элементам относятся не только лантаноиды, но и d-элементы III группы, электронная оболочка которых схожа с лантаноидной. Несмотря на сходство, они имеют и ряд отличий. Исходя из этого, возникает научный интерес к исследованию координационных соединений элементов этой группы. Жидкокристаллические комплексы представляют еще больший интерес, ввиду возможности ориентационного поведения ЖК мезофазы.

В данной работе были получены новые трис(β–дикетонаты)иттрия(III) с различными основаниями Льюиса (рис. 1), изучены их оптические и жидкокристаллические свойства.

Рис. 1. Структура комплексов иттрия (III)

Установлено, что один из четырех полученных аддуктов трис(*β*–дикетонатов)иттрия(III) с замещенным 2,2’-бипиридином проявляет энантиотропный нематический мезоморфизм. Такие соединения являются перспективными для использования в оптических усилителях, поляризованных источниках света и различных оптоэлектронных устройствах.

Сокристаллы флуконазола: конкуренция между безводными и гидратированными формами

Васильев Н.А., Воронин А.П., Суров А.О., Перлович Г.Л.
Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново, Россия
E-mail: nikitavasilev1995@mail.ru

Флуконазол (FLZ) является противогрибковым средством широкого спектра действия и используется в качестве одного из пероральных препаратов первой линии для лечения как поверхностных, так и системных инфекций. Кроме того, FLZ обычно используется в качестве сопутствующей терапии для пациентов с иммунодефицитом, то есть пациентов со СПИДом или раком, а также пациентов, принимающих иммунодепрессанты [1]. Однако недостаточная растворимость FLZ при фармацевтически значимых значениях pH ограничивает его терапевтическое применение. Одним из наиболее распространённых методов повышения растворимости является образование сокристалла. Сокристаллизации в настоящее время признана в качестве общего подхода для улучшения наиболее важных физико-химических свойств лекарственных соединений, таких как растворимость, скорость растворения, стабильность, биодоступность, механическая прочность, проницаемость и т. д. В данной работе, нами был проведён обширный скрининг с рядом коформеров, в результате которого, было обнаружено три новых сокристалла: один с ванилиновой кислотой (VA) и два с 4-гидроксибензойной кислотой (4OHBA). Новые сокристаллы исследовались с помощью рентгенофазового анализа (РФА), рентгеноструктурного анализа (РСА), дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), термогравиметрического анализа (ТГ), сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), а также была исследована растворимость в водных буферных растворах, имитирующих физиологические значения pH.

Флуконазол (FLZ) Ванилиновая кислота (VA) 4-гидроксибензойная кислота (4OHBA)

Рис. 1. Объекты исследования

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 19-13-00017).

Список литературы

[1] Sungkanuparph S., Savetamornkul C., Pattanapongpaiboon W. // Clinical Infectious Diseases, 2017. 64(7). p. 967-970.

Исследование электрохимического поведения соединений технеция и молибдена в нейтральных водных средах

Волков М.А.[1,2], Кузнецов В.В.[1,2], Герман К.Э.[2], Кошкин В.А.[3]
[1] *Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева, Москва, Россия*
[2] *Институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия*
[3] *Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Девятых РАН, Нижний Новгород, Россия*
E-mail: Mendeleev93@Yandex.ru; dustchem@bk.ru

Процесс электрохимического восстановления соединений Mo и Tc до металлического состояния до конца остается не выясненным. На катоде в процессе электролиза водных растворов образуются плотные слои оксидов Mo(IV) и Tc(IV). Восстановление соединений молибдена в присутствии высоких концентраций ацетат-аниона приводит к образованию на катоде осадков, содержащих металлический молибден.

Полярографичяеские исследования соединений молибдена показали ступенчатый механизм восстановления по схеме Mo(VI) → Mo(V) → Mo(III) последняя волна восстановления образующихся соединений Mo(III) до металла на полярограммах не фиксируется, при потенциалах отрицательнее 1,4В наблюдается резкий катализ водородной реакции, что можно объяснить образованием на поверхности ртутной капли другой металлической фазы, а именно молибдена. Полярографические исследования растворов, содержащих пертехнетат калия (1-4ммоль) и большие концентрации ацетат-анионов (~7М/л), показали ступенчатое восстановление Tc(VII)→Tc(IV)→Tc(III)→Tc(0), последняя волна фиксируется при $E_{1/2}$= -1250 мВ (отн. НХСЭ). Полученные рентгеноаморфные покрытия освидетельствовали методом EXAFS-XANES спектроскопии. В осадках присутствует преимущественно металлическая фаза и незначительное количество оксида Tc(IV). Коэффициенты диффузии пертехнетат-ионов рассчитанные по уравнению Ильковича для пертехнетат-иона полностью совпадают с литературными источниками и имеют порядок 10^{-5} $См^2с^{-1}$. Рассчитанные по уравнению Стокса-Эйнштейна радиусы движущегося в электролите пертехнетат-иона показали, что ацетат-ионы не образуют комплексных соединений с Tc(VII) в этих условиях, очевидно, что осаждение технеция из электролита с pH=7±0.2 осуществляется за счет образования комплексных соединений восстановленных форм (Tc(IV) и Tc(III)), что препятствует формированию оксидных осадков.

Предложенный метод электроосаждения из электролитов с pH≈7 позволяет наносить слои технециевых пленок в том числе и на алюминиевые подложки для трансмутации в стабильные изотопы.

Жидкокристаллические и реологические свойства систем на основе хитозана и молочной кислоты

Галеева А.И., Селиванова Н.М., Минимуллина Р.Р., Галяметдинов Ю.Г.
Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия
E-mail: galeeva-alija@mail.ru

Лиотропные жидкие кристаллы (ЛЖК) являются эффективным системами адресной доставки и транспортировки лекарственных средств. В ходе работы получены системы на основе биополимера хитозана и молочной кислоты. Жидкокристаллические параметры лиомезофаз исследовались методом поляризационной оптической микроскопии. Были установлены концентрационные и температурные границы формирования ЛЖК фаз и гелей хитозан/молочная кислота (Рис.1а).

а б

Рис. 1. Концентрационные области формирования ЛЖК мезофаз (а), кривые течения систем хитозан 14 мас.%/ молочная кислота 11 мас.% (б).

Практически значимой характеристикой является вязкость систем. Реологических свойства ЛЖК исследовались на программируемом вискозиметре Брукфильда DV-II+PRO с измерительной системой конус/плита. Для исследованных систем при увеличении концентрации хитозана в мезофазе от 14 до 17 мас.% наблюдалось повышение значений вязкости, а увеличение содержания молочной кислоты от 11 до 15 мас.% способствовало получению более низковязких систем. С целью установления характера и моделей течения ЛЖК систем, были построены зависимости скорости сдвига от напряжения сдвига. Анализ кривых течения показал, что для ЛЖК характерно неньютоновское течение нелинейного пластичного тела. Оценка реологического поведения лиомезофаз проводилось в рамках моделей Гершеля-Балкли и Кэссона. Высокий коэффициент корреляции экспериментальных данных и рассчитанных параметров систем хитозан/молочная кислота получен для модели Кэссона (R^2=0,96-0,99).

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 18-03-00173.

Контролирование процессов высвобождения сульфасалазина из металлорганических каркасов на основе γ-циклодекстрина и биополимеров

Гарибян А.А.[1,2], Агафонов М.А.[2], Терехова И.В.[2]
[1]*Ивановский государственный университет, Иваново, Россия*
[2]*Институт химии растворов им. Г.А.Крестова РАН, Иваново, Россия*
E-mail: g.anya97@mail.ru

Металлорганические каркасы (МОК) — гибридные кристаллические материалы, образованные катионами металлов, которые координированы через жесткие органические лиганды. МОК обладают пористой поверхностью, благодаря чему используются в фармацевтике в качестве носителей лекарств. В связи с этим, цель данной работы состояла в получении и исследовании свойств композитов МОК с сульфасалазином (SSZ) и фармакологически значимыми полимерами, с помощью которых можно контролировать скорость растворения лекарственного соединения в биологически значимых средах. Сульфасалазин (рис. 1), использующийся в лечении ревматоидного артрита и других воспалительных заболеваний, был выбран в качестве модельного лекарственного соединения.

Рис. 1. Сульфасалазин (SSZ).

В данной работе рассматривается МОК на основе молекул γ-циклодекстрина (γ-ЦД), связанных с ионами калия. МОК был получен методом кристаллизации из водного раствора γ-циклодекстрина и гидроксида калия под действием паров метанола. Сульфасалазин был загружен в МОК методом адсорбции из спиртового раствора. Дополнительно в состав полученного композита МОК/SSZ были введены различные полимеры, широко использующиеся в фармацевтике в качестве вспомогательных веществ. Полученные образцы МОК/SSZ и МОК/SSZ/полимер были охарактеризованы методами рентгенофазового анализа, электронной микроскопии, ДСК, ИК-спектроскопии. Процессы растворения МОК/SSZ и МОК/SSZ/полимер были исследованы в буферных растворах, имитирующих среду желудка и кишечника. Полученные результаты обсуждены с точки зрения влияния строения полимеров и способа их введения в фармацевтическую композицию, а также pH среды на скорость растворения сульфасалазина.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант №18-29-04023).

Квантовохимическое определение термодинамических констант стероидных гормонов

Демидов Д.Н., Князев А.В.
Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия
E-mail: iq-aloe@mail.ru

Термодинамические константы биологически активных веществ необходимы для понимания процессов их получения, превращения в живых организмах, для проверки их чистоты. В данной работе мы определяем температурную зависимость энтальпии образования стероидных гормонов в газовой фазе, что позволит по экспериментальным значениям их энтальпий сублимации определить энтальпию образования в твердой фазе и наоборот. Расчеты проводим с использованием программного пакета NWChem методом G3(MP2). Для этого полную оптимизацию геометрии молекул проводили на уровне теории HF/6-31G(d). Частоты гармонических колебаний определяли на том же уровне теории, чтобы подтвердить, что полученные структуры соответствуют минимумам потенциальной энергии, и определить энергии нулевых колебаний (ZPE) и тепловые поправки при данной температуре. Значения ZPE были поправлены путем умножения на эмпирический коэффициент 0,8929. Все минимумы, найденные на уровне HF/6-31G(d), были снова полностью оптимизированы на уровне MP2(FULL)/6-31G(d). Метод G3(MP2) использует геометрии, полученные на основе теории возмущений второго порядка, и поправленные значения ZPE, полученные методом Хартри-Фока, с последующей серией одноточечных расчетов энергии на уровнях MP2(Full), CCSD(T) и MP2/GTMP2Large [1]. Для исключения систематических погрешностей применяли метод изодесмических реакций, когда ab initio рассчитывается энтальпия гипотетической реакции образования данного соединения, в которой сохраняется количество связей каждого типа. В качестве исходных соединений брали простейшие молекулы, которые содержат те же типы связей и термодинамические константы которых известны с высокой точностью. Значения энтальпии исследуемых веществ при данной температуре получали при помощи стандартных термодинамических процедур.

Для метилпреднизолона рассчитанное значение энтальпии при 298K в пределах погрешности совпало с экспериментальным. Полученные данные в совокупности с экспериментально определенными величинами для других стероидных гормонов также могут быть использованы для создания эмпирической модели для расчета энтальпии образования в газовой фазе, оптимизированной для соединений данного класса.

Список литературы

[1] Curtiss L.A., Redfern P.C., Raghavachari K., et al. // J. Chem. Phys. 1999. V.110. pp. 4703–4709.

Кинетика redox-процессов двухпалубных гомолептических комплексов фталоцианина с редкоземельными ионами

Домарева Н.П., Ботнарь А.А., Тихомирова Т.В., Вашурин А.С.
Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия
E-mail: domareva.nataliya@icloud.com

Комплексы фталоцианинов сэндвичевого типа с редкоземельными ионами проявляют интересные окислительно-восстановительные свойства за счет наличия неспаренного делокализованного электрона [1]. При этом в результате redox-процесса возможно формирование нейтрально-радикальной, окисленной, восстановленной форм. Наряду с этим каждая из форм характеризуется уникальными спектральными характеристиками (рис.1). Окислительно-восстановительная реакция при добавлении соответствующего агента ($N_2H_4 \cdot H_2O$, Br_2) находится в равновесии, является обратимой и кинетически контролируемой.

Рис. 1. Электронные спектры поглощения для Pc_2Gd в растворе ТГФ: 1 – восстановленная форма, 2 – нейтрально-радикальная форма, 3 – окисленная форма.

В настоящей работе изучена кинетика окислительно-восстановительного процесса для сэндвичевых комплексов Er^{III} и Gd^{III} с фенокси-замещенными фталоцианинами при добавлении $N_2H_4 \cdot H_2O$ и Br_2. Эксперимент проводили в растворах ДМФА и ТГФ при различных температурах. В ходе исследования получены значения энергия активации процесса. Выявлены закономерности влияния иона металла, растворителя и периферических заместителей фталоцианиного лиганда.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, проект 17-73-20017.

Список литературы

[1] Pushkarev V.E., Tomilova L.G., Nemykin V.N. // Coord. Chem. Rev. 2016, V.319, p. 110–79.

Термодинамический расчет реакций превращения С3-С4 спиртов соответствующие кетоны

Душдурова Н.И., Маммадханова С.А.
Азербайджанский государственный университет нефти и промышленности, Баку, Азербайджан
E-mail: ivanov@mail.ru

Как известно, ацетон и метилэтилкетон можно получать из соответствующих вторичных спиртов как дегидрированием, так и окислительным дегидрированием исходного вторичного спирта. В связи с этим в данной работе нами были проведены сравнительные термодинамические расчеты реакций получения ацетона и метилэтилкетона реакциями дегидрирования и окислительного дегидрирования соответствующих спиртов.

Расчет энергии Гиббса для изученных реакций проводили по методу Темкина Шварцмана. Проведенные расчеты показали, что реакции дегидрирования изопропилового и вторичного бутилового спиртов в соответствующие кетоны эндотермические и протекают с увеличением объема, поэтому увеличение давления смещает реакцию влево в сторону образования исходных спиртов.

Реакции же окислительного дегидрирования изопропилового и вторичного бутилового спирта экзотермические и также протекают с увеличением объема, поэтому с увеличением давления реакция смещается в направлении образования исходных спиртов. Далее нами для этих реакций при различных температурах рассчитаны энергии Гиббса значения, Установлено, что с увеличением температуры реакции энергии Гиббса для реакции окислительного дегидрирования изопропилового и вторичного бутилового спиртов имеют сильные отрицательные значения, что указывает на высокую термодинамическую возможность протекания этих реакций. Энергии Гиббса для реакций дегидрирования С3-С4 спиртов уменьшаются от 20,65 кдж при 300К до -15,08 кдж при 600К для реакции превращения изопропилового спирта и от 4,57 кдж при 300К до -21,01 кдж при 600К для реакции превращения вторичного бутилового спирта. Также нами были рассчитаны значения термодинамически возможных выходов ацетона и метилэтилкетона в реакциях превращения изопропилового и вторичного бутилового спиртов. Найдено, что для реакций окислительного дегидрирования С3-С4 спиртов начиная с температуры 300К теоретически возможные выходы ацетона и метилэтилкетона равны 100%, в то время как в реакциях их дегидрирования теоретически возможные выходы ацетона и метилэтилкетона достигают 100% при температурах выше 700К.

Таким образом на основании проведенных расчетов можно сказать, что при температурах ниже 700К для образования кетонов благоприятным является реакция окислительного дегидрирования исходных спиртов. При температурах выше 700К термодинамически возможные выходы кетонов равны 100% также и для реакций дегидрирования С3-С4 спиртов.

Определение наиболее оптимальных режимов модификации таллового масла

Жевненко М.Ю., Демьянцева Е.Ю.
СПбГУПТД ВШТЭ, Санкт-Петербург, Россия
E-mail: macha.zhevnenko@mail.ru

В настоящее время основным направлением экономичного расходования лесных ресурсов является комплексная химическая переработка древесины с превращением ее основных компонентов в товарные продукты с высокой добавленной стоимостью. Талловое масло (ТМ), как побочный продукт сульфатно-целлюлозного производства, представляет большой интерес для лесохимических и целлюлозно-бумажных предприятий. Но, к сожалению, способы переработки таллового масла на сегодняшний день достаточно затратны и требуют инновационные решения в существующей технологии, поэтому продукты на основе таллового масла имеют ограниченные направления их использования [1-3].

В работе была проведена модификация таллового масла лиственных и хвойных пород в более мягких технологических условиях, чем применяемые в настоящее время, с получение конечного продукта с обширной областью применения. Это позволит в будущем значительно расширить области использования таллового масла, так как получение и применение таких продуктов выгодно с экономической точки зрения из-за низкой себестоимости исходного сырья (таллового масла).

В ходе работы было установлено, что применение хлорида цинка в качестве катализатора, значительно ускоряет и удешевляет процесс полимеризации, а присутствие глицерина в реакционной смеси способствует понижению температуры процесса.

Также был определен наиболее оптимальный режим и условия модификации таллового масла, отличающийся меньшей трудоемкостью, не требующий специального дорогостоящего оборудования, более низким температурным режимом по сравнению с предложенным ранее [1].

Список литературы

[1] Чинь Х.Ф., Царев Г.И., Рощин В.И. // Лесной журнал. 2014. №2. С.123-129.
[2] Aro T., Fatehi P. // Separation and Purification Technology. 2016. 175. P. 469–480.
[3] de Kruijff G., Goschler T., Derwich L., et al. // ACS Sustainable Chem. Eng. 2019. • DOI: 10.1021/acssuschemeng.9b01714

Взаимодействие 5-фторурацила с яблочным пектином в водных растворах

Кутлугильдина Г.Г., Зиганьшина Р.Р., Зимин Ю.С.
Башкирский государственный университет, Уфа, Россия
E-mail: regiina28@mail.ru

5-Фторурацил является очень мощным противоопухолевым средством. Его фармакологическое действие в организме человека заключается в блокировании синтеза ДНК и создании новой, структурно несовершенной РНК вследствие внедрения 5-фторурацила в ее структуру. Таким образом, ингибируется процесс деления клеток, что способствует замедлению роста пораженных клеток. 5-Фторурацил применяется для лечения различных видов раковых заболеваний. Однако, несмотря на то, что он достаточно хорошо выполняет свою функцию, действие 5-фторурацила на организм человека в целом весьма токсично. В связи с этим, перед учеными всегда стояла проблема снижения токсичности этого препарата.

Одним из многочисленных методов снижения токсичности лекарственных веществ является их иммобилизация на полимерных носителях. В настоящей работе в качестве такого носителя мы использовали яблочный пектин с молекулярной массой 213 кДа. Яблочный пектин достаточно широко используется во многих отраслях промышленности, в том числе и в медицине, благодаря тому, что он нетоксичен и полностью индифферентен по отношению к тканям живого организма. Он входит в состав разных биологически активных добавок к пище, используется в качестве натурального загустителя и, что немаловажно, способен выводить шлаки и токсины из организма человека.

Комплексообразование 5-фторурацила с яблочным пектином изучали спектрофотометрически при низких концентрациях субстратов ($10^{-4}\div10^{-5}$ моль/л) в водной среде. Было установлено, что при добавлении яблочного пектина к водному раствору 5-фторурацила наблюдались гипсохромные сдвиги максимумов пиков полос поглощения, что свидетельствовало о равновесном образовании комплексного соединения. Методом изомолярных серий было установлено, что состав комплекса равен 1 : 1, что указывает на взаимодействие одной COOH-группы пектина с одной молекулой урацила. С помощью метода молярных отношений оценены константы устойчивости образующегося комплекса при разных температурах (293÷313 К). Показано, что с ростом температуры константа устойчивости комплекса снижалась. При этом состав комплекса оставался прежним (1 : 1).

На основании полученных данных была разработана методика синтеза комплексного соединения, образованного 5-фторурацилом и яблочным пектином. Опытный образец указанного комплекса передан на биологические испытания в ФБУН «Уфимский НИИ медицины труда и экологии человека».

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект № 19-73-20073).

Термодинамическое описание систем с жидкокристаллическими алкилоксибензойными кислотами

Зубаиров Р.М., Серегин В.О., Пестов С.М.
РТУ МИРЭА. Российский технологический университет, Москва, Россия.
E-mail: super.6566@yandex.ru

Жидкокристаллические материалы (ЖКМ) широко используются в современных технологиях отображения информации. Тип межмолекулярных взаимодействий в системах жидкий кристалл (ЖК) - немезоген играет решающую роль при выборе как добавок для ЖКМ, так и растворителей для очистки индивидуальных ЖК методом кристаллизации. Термодинамические модели, основанные на параметрах растворимости Гильдебранда и Хансена (1), уравнения Флори-Хаггинса могут быть использованы для прогноза типа фазовой диаграммы и расчета политерм растворимости.–В качестве ЖК выбраны гомологи с общей формулой C_nH_{2n+1}-O-C_6H_4-COOH (nAOBA, где C_6H_4 - 1,4-фенилен, n = 5, 6, 9, 10). Получены политермы растворимости ЖК в растворителях различной полярности (н-алканы, циклогексан, ароматические соединения, хлорированные алканы, спирты, сложные эфиры, ацетон, ацетонитрил). На рис. 1 показана зависимость между растворимостью ($\ln(X_1)$) 5AOBA и радиусом (Ra), который рассчитывается как квадрат разности между вкладами дисперсионного взаимодействия (δ_d), полярных взаимодействий (δ_p) и водородной связи (δ_h) в параметре растворимости [1]. Для ЖК также подтверждается, что при увеличении R_a ($R_a=4*(\delta_{d1}-\delta_{d2})^2+(\delta_{p1}-\delta_{p2})^2+(\delta_{h1}-\delta_{h2})^2$) растворимость уменьшается. Метод может быть использован для экспресс-методики выбора растворителя для очистки ЖК и для определения взаимной смешиваемости компонентов.

Рис. 1: 1 –ацетонитрил; 2 –гексан; 3 – октан; 4 –пропанол-1; 5 –пропанол-2; 6 –циклогексан; 7 –бутанол-1; 8 –диэтиловый эфир; 9 –бензол; 10 –толуол; 11 –ацетон; 12 –о-ксилол; 13 –1,2-дихлорэтан; 14 –хлорбензол; 15 –этилацетат; 16 –1,4-диоксан

Список литературы

[1] Stefanis E., Panayiotou C. // Int. J. Thermophys. 2008. V. 29. P. 568-585.

Оксидоредуктазные свойства соединений меди(II)

Измайлова С.Р., Письменная А.А., Конарчук К.В., Вяткина О.В.
Крымский федеральный университет им. В.И. Вернадского, Симферополь, Россия
E-mail: alex.stivenson@bk.ru

Ферментативный катализ - один из наиболее эффективных и высокоизбирательных видов катализа. Подавляющее большинство ферментов – это вещества белковой природы, весьма неустойчивые к воздействиям различных факторов реакционной среды. Технологии извлечения ферментов и их синтез, как правило, трудоемкие и затратные, что обуславливает высокую стоимость конечного катализатора. Активный центр многих ферментов, в частности оксидоредуктаз, является координационным соединением иона металла переменной степени окисления. Так, например, полифенолоксидаза, цитохромоксидаза, люцифераза и т.п., содержат в качестве кофермента медь [1]. Наличие подобного рода соединений, важнейшей частью которых является небелковое образование, позволяет предположить, что существуют структуры небелковой природы, которые содержат ионы меди и проявляют оксиредуктазную активность. К их числу можно отнести и комплексные соединения. В связи с этим, нашей целью было изучение каталитической активности координационных соединений ионов меди в реакции разложения пероксида водорода, а также анализ полученных данных с применением кинетики ферментативного катализа.

Исследования проводили волюмометрическим методом в модельных системах, содержащих пероксид водорода $C_0(H_2O_2)=5\cdot10^{-2}$ М, где варьировали концентрации $CuSO_4$ ($1\cdot10^{-4}$ – $1\cdot10^{-2}$ М) и NH_3, что, соответственно, определяло доминирующую форму содержания катализатора в системе и pH (4,5 – 10). Экспериментальные кинетические кривые соответствовали формальному первому порядку реакции, что подтверждалось высокой корреляцией значений эффективных констант скоростей ($k_{эф}$), определенных аналитическим и графическим методами. Однако, применение, ферментативной кинетики удачным было лишь в системе, с максимальной активностью катализатора, включающей $C(CuSO_4)=8\cdot10^{-3}$ М, $C(NH_3)=4{,}4\cdot10^{-3}$ М, pH=4,75. Дискретно снятые данные позволили получить значение ферментативных констант для данной системы: $K_m=1{,}53$ М; $V_{max}=9{,}9\cdot10^{-5}$. Было установлено экспериментально и подтверждено расчетами, что каталитически активной формой в системе является нерастворимое соединение меди(I) - $Cu_2O\cdot H_2O$. Константа равновесия в реакции $2Cu(OH)_2+H_2O_2\rightarrow Cu_2O+O_2+3H_2O$ в условиях эксперимента составила $K_p=172{,}7$.

Список литературы

[1] Mullkerin M.G. Wampler J. E. // New York: Academic Press. 1978. P. 375-381.

О реакции паровой конверсии метанола в водород

Исмайлова В.М., Багиев В.Л.
Азербайджанский Государственный Университет Нефти и Промышленности, Баку, Азербайджан
E-mail:ismayilova.v@yandex.com

Как известно в качестве одного из предпочтительных исходных спиртов для реакции паровой конверсии в водород может быть использован метиловый спирт. С целью выявления возможности использования метилового спирта в качестве исходного сырья нами проведен термодинамический расчет реакции паровой конверсии этилового спирта в водород.

Реакция паровой конверсии метилового спирта протекает по следующему уравнению:

$$CH_3OH + H_2O = CO_2 + 3H_2$$

Помимо основной реакции могут протекать также реакции дегидрирования и дегидратации спирта с образованием соответственно формальдегида и диметилового эфира. В связи с этим нами был проведен термодинамический расчет также и этих возможных побочных реакций.

Предварительные расчеты показали, что реакция паровой конверсии метанола эндотермическая и изменение энтальпии реакции равно 49300 Дж., а так как реакция идет с увеличением числа молей то увеличение давления приводит к смещению реакции влево.

Расчет изменения изобары химической реакции проводили по уравнению Темкина-Шварцмана. Проведенные расчёты показали, что во всем изученном интервале температур изменение энергии Гиббса для реакции образования диметилового эфира превышает 200 кДж, что говорит о том, что реакция практически полностью смещена влево, т.е. эфир практически не образуется. Также установлено, что возможность протекания реакции дегидрирования при низких температурах больше чем реакции паровой конверсии с образованием водорода. Но, уже начиная с 600К, возможность протекания реакции паровой конверсии превалирует над другими реакциями превращения метилового спирта.

Также нами были рассчитаны термодинамически возможные выходы продуктов реакции парового превращения метилового спирта в водород.

Проведенные расчеты показали, равновесные выходы формальдегида и водорода достигают практически 100%, начиная соответственно с температуры 900 и 400К, в то время как термодинамически возможный выход водорода достигает 100% при температурах выше 600К.

Таким образом, на основании проведенных термодинамических расчётов можно сказать, что реакцию паровой конверсии метанола в водород целесообразно проводить при температурах выше 600К.

О роли протонирования при окислении ферроценилметанола парахиноном в присутствии хлорной кислоты

Калиничева Я.А., Шуклина Н.Н., Фомин В.М.
Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет имени Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия
E-mail: niih325@bk.ru

Известно, что ферроценилметанол $FcCH_2OH$ (соединение I) легко протонируется сильными кислотами (HX), например, $HClO_4$ в соответствии с уравнением (1) [1]

$$I + H^+ \rightleftarrows Fc\overset{+}{C}H_2 + H_2O \xrightarrow{редокс-изомерия} Fc^+\dot{C}H_2 \rightarrow \frac{1}{2}(Fc^+CH_2)_2 \quad (1)$$

Окисление I парахиноном (ПХ) возможно лишь в присутствии кислот и тоже приводит к образованию катиона ферроцения Fc^+.

В настоящем сообщении приводятся результаты исследования влияния процесса протонирования I на его окисление ПХ методом электронной спектроскопии.

Установлено, что при небольших концентрациях реагентов кинетика реакции в диоксане описывается уравнением (2)

$$W_{Fc^+} = k_{эфф}[FcCH_2OH]_0[ПХ]_0[HX]_0 \quad (2)$$

Зависимость скорости реакции от концентрации ПХ существенно зависит от соотношения концентраций I и HX. При $[HX]_0 >> [I]_0$ эта зависимость имеет вид

$$W_{Fc^+} = W_0 + a[ПХ]_0 \quad (3)$$

где $a = k_{эфф}[HX]_0[I]_0 = const$. Слагаемое W_0, зависящее от степени протонирования I, растет с ростом $[HX]_0$.

При $[I]_0 >> [HX]_0$ окисления металлокомплекса не происходит, и электронный спектр реакционной смеси содержит только полосу поглощения карбокатиона FcC^+H_2 с λ_{max}=600 нм при любой концентрации ПХ. Роль протонирования I проявляется и в характере зависимостей $W_{Fc^+} = f([HX]_0)$ и $W_{Fc^+} = f([I]_0)$. В первой из них W_{Fc^+} гиперболически стремится к W_{Fc^+max}, вторая характеризуется наличием максимума при некоторой концентрации $[I]_0$. Обсуждается механизм окисления I и влияние его протонирования на кинетику процесса.

Список литературы

[1] Методы элементоорганической химии. Железоорганические соединения / под ред. А.Н. Несмеянова, К.А. Кочеткова. М.:Наука. 1983. С. 544.

Кинетика адсорбции уксусной кислоты на высокодисперсном диоксиде кремния

Кимяшов А.А., Сыромолотов А.В., Панасюк В.С.
Челябинский государственный университет, Челябинск, Россия
E-mail: kimyshov@rambler.ru

По данным растровой электронной микроскопии «полисорб» представляет собой высокодисперсный порошок гидратированного диоксида кремния с размерами частиц от единиц до десятков мкм. Из литературных данных известно, что основными реакционными центрами у этого сорбента являются силанольные группы ≡Si-OH.

Кинетику адсорбции уксусной кислоты на сорбенте изучали при температуре 289 К. Для этого готовили несколько проб уксусной кислоты с концентрацией 0,053 моль/л. Смешивали навески «полисорба» с этими пробами и через определенные промежутки времени определяли равновесную концентрацию уксусной кислоты. Концентрацию кислоты определяли кислотно-основным титрованием.

Экспериментальные данные обработали моделями псевдо-первого и псевдо-второго порядков. Результаты работы представлены на рисунке.

Рис. 1. Зависимость адсорбции уксусной кислоты на «Полисорбе» от времени
● – экспериментальные данные, —— - расчет по уравнению псевдо-первого порядка, – – – расчет по уравнению псевдо-второго порядка.

Установлено, что кинетика адсорбции уксусной кислоты на «полисорбе» адекватно описывается моделью псевдо-первого порядка и что время наступления адсорбционного равновесия составляет 20 секунд.

Перспективные жидкие органические носители водорода. Исследование химического равновесия реакции гидрирования-дегидрирования 2-метилхинолина

Коннова М.Е., Востриков С.В., Пимерзин А.А.
Самарский государственный технический университет, Самара, Россия
E-mail: mariaknv@gmail.com

Жидкие органические носители водорода (LOHC) представляют собой перспективную среду для хранения и транспортировки возобновляемой энергии. С 70-х годов начинается развитие концепции, основанной на обратимом каталитическом гидрировании-дегидрировании органических соединений. Среди молекул-кандидатов были рассмотрены многие системы, основными из которых являются пары нафталин-декалин, бензол-циклогексан, бифенил-бициклогексил, но внедрение таких систем в качестве хранителей водорода осложнено жесткими условиями реакции дегидрирования. Наше исследование сфокусировано на изучении реакции гидрирования 2-метилхинолина, поскольку наличие гетероатома в органической структуре способствует снижению значения энтальпии реакции. Хотя использование LOHC в качестве энергоносителей является многообещающей концепцией для будущей устойчивой энергетической системы, разработка химических процессов и технических устройств, необходимых для ее реализации, все еще находится на ранней стадии. Переход к системам возобновляемой энергии на основе жидких органических носителей водорода невозможен без привлечения надежных термодинамических данных. В связи с этим нами было проведено исследование химического равновесия реакций гидрирования-дегидрирования 2-метилхинолина в газовой фазе, в широком диапазоне температур в присутствии Pt или Pd катализатора . Вещество в количестве 2 % масс. растворяли в н-гептане. Эксперимент проводили в автоклаве, снабженного магнитной мешалкой при варьировании температуры, давления и соотношения водород:сырье. Анализ продуктов реакции осуществляли методом ГХ, идентификацию продуктов превращений выполняли методом ГХМС. Для каждой системы достижение состояния равновесия доказывалось неизменностью состава реакционной массы во времени.

На основании составов равновесных смесей были рассчитаны константы равновесия гидрирования-дегидрирования и термодинамические характеристики реакций в газовой фазе, протекающие в системах с участием 2-метилхинолина. Выполнено сопоставление полученных термодинамических характеристик с имеющимися литературными данными. Выявлены параметры (температура и давление), в которых достигается исчерпывающее гидрирование 2-метилхинолина и дегидрирование 2-метилпергидрохинолина.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Правительства Российской Федерации, постановление №220 от 9 апреля 2010 года, грант №14.Z50.31.0038.

Влияние катионных ядов на кинетические характеристики жидкофазного восстановления кратной углеродной связи

Королева М.В., Никтин К.А., Афинеевский А.В.
Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия
E-mail:mariakoroleva@yandex.ru

Исследования, посвященные разработке теорий гетерогенно-каталитических реакций, затрагивают целый комплекс проблем в области изучения кинетики и механизмов реакций жидкофазной гидрогенизации, состояния адсорбционного водорода, структуры металлических катализаторов и их поверхности, активности катализаторов в реакциях гидрогенизации. Все они имеют очень важное научное и прикладное значение, так как разработка и подбор оптимальных каталитических систем – необходимость сегодняшнего дня. Основной задачей науки о катализе является предвидение каталитического действия, известно, что процессы адсорбции реагирующих веществ определяют активность и селективность.

Цель данной работы заключалась в исследовании характера дезактивации никеля катионными каталитическими ядами и установлении возможной обратимости данного процесса в растворах гидроксида натрия различной концентрации. В качестве катализатора был выбран никель Ренея, в качестве органического субстрата – малеат натрия. Кинетические исследования реакции жидкофазной гидрогенизации проводили статическим методом в нестационарных условиях в герметичном жидкостном реакторе, обеспечивающим интенсивное перемешивание реакционной массы, при давлении водорода в системе 0,1 МПа.

Впервые получены кинетические характеристики реакции гидрогенизации малеата натрия водородом из газовой фазы на скелетном никелевом катализаторе, обработанном различными количествами таких катионных ядов как нитрат ртути (II) и нитрат свинца (II). Показано, что адсорбция ионов ртути (II) и свинца (II) необратима, а сам процесс дезактивации имеет кумуликативный характер. Процесс дезактивации не влияет на характер кинетических закономерностей восстановления кратных углеродных связей, а лишь снижает активность каталитической системы. Таким образом, с помощью дезактивации катализаторов катионными ядами возможно контролировать адсорбционные свойства переходных металлов в процессах гидрогенизации.

Теоретическая часть согласована с планом работ Научного совета РАН по физической химии на 2019 (№19-03-460-07).

Кинетические закономерности реакции этерификации яблочной кислоты бутанолом-1

Кузьмина Н.С., Портнова С.В.
Самарский государственный технический университет,Самара, Россия
E-mail: kusminans@yandex.ru

Яблочная кислота является актуальным возобновляемым сырьем для получения различных органических соединений. Сложные эфиры яблочной кислоты могут использоваться в качестве растворителей, пластификаторов и мономеров для получения биоразлагаемых полимеров.

Целью данной работы является изучение кинетических закономерностей реакции этерификации яблочной кислоты с н-бутанолом на сульфокатионите Amberlyst 36Dry.

Для моделирования реального процесса синтеза сложных эфиров яблочной кислоты и бутилового спирта нормального строения были проведены кинетические исследования методом изоляции. Условия проведения эксперимента: $C_{КГ}$=2,986 моль/л, 7-кратный избыток спирта (мольн.), 2% катализатора Amberlyst 36Dry.

Таблица 3. Кинетические параметры

Температура, °С	Скорость r_0, моль/(л·мин·$г_{кат}$)	Константа скорости k, л/(моль·мин)	Энергия активации $E_{акт}$, Дж/моль
75	0,0233	0,0050	72488,1
85	0,0399	0,0085	
95	0,0816	0,0175	
105	0,1677	0,0359	

На основании полученных экспериментальных данных и модели Ленгмюра-Хиншельвуда для описания реакции этерификации яблочной кислоты получено следующее кинетическое уравнение при температуре Т= 85°С, учитывающее адсорбцию воды на поверхность катализатора

$$r = \frac{k \cdot m_{кат} \cdot \left[C_{ЯК}C_{Сп} - \left({C_{эф}C_{вода}}/{K_{равн}}\right)\right]}{1 + b_{вода}C_{вода}} = (3{,}53 \cdot 10^8 \pm 726{,}3) \cdot$$

$$\cdot\, exp\left(-\frac{72488{,}1 \pm 19854{,}2}{RT}\right) \cdot m_{кат} \cdot \frac{\left[C_{ЯК}C_{Сп} - \left({C_{эф}C_{вода}}/{85{,}7}\right)\right]}{1 + 0{,}348 \cdot C_{вода}}$$

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-08-00574а.

Анализ механизма озонированного окисления метилэтилкетона в жидкой фазе

Курмакаева Н.В., Сафарова И.В., Шарипова Г.М.
Башкирский государственный университет, Уфа, Россия
E-mail: natali.kurmakaeva.96@mail.ru

Окисление органических соединений озонированным кислородом позволяет получать продукты окисления в мягких условиях, что обеспечивается высокой окислительной способностью озона. В ряде случаев в процессах окисления озон выступает в качестве эффективного инициатора радикально-цепного окисления. Кислородсодержащие соединения (спирты, кетоны) являются промежуточными продуктами окисления углеводородов и на глубоких стадиях реакции озон взаимодействует с ними. Поэтому для понимания механизма озонированного окисления углеводоров необходимо изучение механизма взаимодействия озона с кислородсодержащими продуктами [1].

В настоящей работе с целью проверки данных предположении был изучен метилэтилкетон в жидкой фазе в реакции озонированного окисления с помощью программного комплекса “ХимКинОптима”. Экспериментальной базой для исследования механизма служили результаты, ранее полученные [2].

В результате решения обратной кинетической задачи был получен набор констант скоростей всех элементарных стадий, при котором наблюдается удовлетворительное совпадение кинетических кривых.

Рис. 1. Кинетическая кривая поглощения озона в реакции окисления метилэтилкетона (точки - экспериментальные значения, линия - расчетные значения)

Список литературы

[1] Герчиков А.Я. // Диссертация, пред. На соискание ученой степени кандидата хим. наук. Черноголовка. 1975.
[2] Комиссаров В.Д., Герчиков А.Я., Денисов Е.Т. // Изв. АНН СССР. 1974. №11. С. 2616-2619.

Сравнение адсорбционной активности энтеросорбентов различного происхождения

Кухарчик Н.М.[1], Лишай А.В.[1,2]
[1]*Белорусский государственный медицинский университет, Минск, Республика Беларусь*
[2,1]*Белорусский государственный университет,Минск, Республика Беларусь*
E-mail: nastassia.lishai@gmail.com

Применение энтеросорбентов для детоксикации организма человека остается весьма актуальным на протяжении многих лет ввиду простоты метода, а также увеличения количества как токсикантов, так и отравлений в мире.

Цель работы – сравнение адсорбционной активности часто применяемых энтеросорбентов различного происхождения («Уголь активированный-УБФ» (АУ-УБФ), «Полифам», «Смекта», «Смектит Э», «Смектика», «Энтеросгель», «Белый сорбент экстра»). Таблетки «Угля активированного-УБФ» и «Белого сорбента экстра» были измельчены до порошкообразного состояния, просеяны через сито и отобрана фракция с размером частиц 180 – 355 мкм. Порошки «Смекты», «Смектита Э», «Смектики» также были просеяны, и отобрана фракция с размером частиц 90 – 125 мкм. В качестве вещества-маркера для изучения адсорбционной активности был выбран краситель метиленовый голубой (МГ) (измерения проводились при 610 нм, что соответствует димерной форме МГ). Полученные данные были проанализированы с помощью моделей Ленгмюра, Фрейндлиха, Редлиха-Петерсона и Темкина.

Наиболее близко экспериментальные значения согласуются с теорией Ленгмюра и теорией Темкина. Анализируя параметры уравнения изотермы Ленгмюра, можно сделать вывод, что наибольшей адсорбционной способностью по отношению к МГ обладает «Смектит Э». На 13,6 % меньше сорбирует оригинальное ЛС «Смекта», что, скорее всего связано с добавлением в качестве вспомогательного вещества в «Смектит Э» аморфного диоксида кремния. «АУ-УБФ» проявляет на 28,8 % меньшую адсорбционную активность, что может быть связано с меньшим количеством в нем мезопор. Различия по данному параметру между генерическим ЛС «Смектика» и оригинальным «Смекта» составляет 34,5 %, что значительно влияет на терапевтическую активность этих ЛС. «Полифам» проявляет слабую активность, что делает его применение малоэффективным. «Белый сорбент» и «Энтеросгель» поглощают незначительное количество маркера, что делает их применение при интоксикации подобными веществами неэффективным.

Экспериментальное и теоретическое исследование термодинамических свойств бенз[а]пирена и бенз[а]антрацена

Лелет М.И., Силякова Е.О.
Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия
E-mail: maxlelet@gmail.com

В условиях постоянного глобального нарастания промышленных мощностей мониторинг загрязняющих веществ в объектах окружающей среды давно стал насущной необходимостью, поскольку постоянно меняется не только качественный и количественный состав загрязнителей, но и неуклонно растет их число. К числу приоритетных загрязнителей относятся полициклические ароматические углеводороды (ПАУ). ПАУ опасны тем, что обладая трансформирующей активностью, они могут способствовать возникновению канцерогенных, тератогенных или мутагенных изменений в организмах. В зависимости от условий воздействия они могут вызвать мутагенез, тератогенез, ингибирование роста, ускорение старения, токсикогенез и нарушение работы иммунологических систем, что приводит к нарушению индивидуального развития и изменению генофонда в средне- и долгосрочной перспективах [1].

В результате выполнения работы методам прецизионной адиабатической и дифференциальной сканирующей калориметрий были впервые изучены температурные зависимости изобарной теплоемкости двух представителей класса ПАУ: бенз[а]пирена и бенз[а]антрацена, в интервале температур от $T \rightarrow 0$ до температуры плавления. С использованием метода бомбовой калориметрии сгорания были определены их энтальпии сгорания. Был проведен комплексный термический анализ, а также выполнены квантовохимические расчеты. На основании полученных экспериментальных и теоретических данных рассчитаны стандартные термодинамические функций образования этих соединений.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 19-73-00303).

Список литературы

[1] Pashin Y.V., Bakhitova L.M. // Environ Health Perspect. 1979. V. 30. P. 185-189.

Кинетика озонированного окисления азотистых оснований

Максютова А.А., Хайнасова Э.Р., Зимин Ю.С.
Башкирский государственный университет, Уфа, Россия
E-mail: ajm-ajms@mail.ru

Процессы окислительной деструкции азотистых оснований могут служить причиной возникновения в организме заболеваний, связанных с различными нарушениями в наследственном аппарате клеток. На сегодняшний день существует огромное количество работ, посвященных изучению механизма окисления пиримидиновых и пуриновых оснований под действием гидроксильных и пероксильных радикалов, молекулярного кислорода, перманганат- и сульфат-ионов. Однако следует подчеркнуть, что разрушительное влияние такого окислителя, как озон, тщательно не было исследовано (имеется лишь единичная работа [1]).

Таким образом, данная работа посвящена изучению кинетики озонированного окисления пиримидиновых (урацила, тимина, цитозина) и пуриновых (аденина, гуанина) оснований. Исследования проводились спектрофотометрическим методом с применением УФ-спектрометра UV-2600 фирмы «Shimadzu». На первом этапе исследований была осуществлена проверка применимости закона Бугера-Ламберта-Бера, определение рабочих концентраций и нахождение коэффициентов экстинкции выбранных соединений. Следующим шагом стало изучение кинетики озонированного окисления азотистых оснований при равенстве начальных концентраций реагентов: $[ПУ]_0 = [O_3]_0 = C_0$.

На основании полученных результатов был сделан вывод, что реакция окисления азотистых оснований озоном удовлетворяет кинетическому уравнению второго порядка:

$$V = k\,[ПУ]\,[O_3],$$

где k – константа скорости реакции O_3 с ПУ.

Завершающим этапом стало изучение температурной зависимости констант скоростей второго порядка в интервале 285-309К и определение активационных параметров азотистых оснований.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект 19-73-20073.

Список литературы

[1] Зимин Ю.С., Хайруллина Л.Р., Кутлугильдина Г.Г., Мустафин А.Г. // Журнал физической химии. 2015. Т. 89, № 12. С. 1864-1866.

Вольтамперометрическое поведение биологически активных веществ на пленочном электроде, модифицированном электросинтезом полианилина

Максютова Э.И.[1], Богуславский В.Б.[1], Хатмуллин В.Р.[2], Сидельников А.В.[2]
[1]*Башкирский государственный университет, Уфа, Россия*
[2]*Уфимский государственный нефтяной технический университет, Уфа, Россия*
E-mail: elzesha@gmail.com

В последние десятилетия в вольтамперометрии вызывают интерес электроды с модифицированной поверхностью, которые позволяет создавать системы со специфическими адсорбционными и каталитическими свойствами, обусловленными в первую очередь функциональными группами модификатора. Особый интерес представляют проводящие полимеры – класс функциональных полимеров, имеющих делокализованную π-систему вдоль основных полимерных цепей. Среди проводящих полимеров полианилин (ПАНИ) является достаточно популярным и хорошо изученным из-за дешевизны и доступности сырья, простоты синтеза, хорошей стабильности, контролируемой электропроводности и окислительно-восстановительных свойств.

ПАНИ и его композиты с наночастицами широко используются в электрохимических сенсорах и биосенсорах благодаря их привлекательным свойствам. Наночастицы обеспечивают обширную площадь поверхности для иммобилизации биокомпонентов при одновременном повышении проводимости. Кроме того, композиты заметно увеличивают чувствительность и пределы обнаружения вплоть до распознавания даже отдельных молекул.

Пленку ПАНИ на поверхность сенсора наносят как правило либо путем электрохимической полимеризации на поверхности электрода, либо осаждением готового композита на сенсор.

В данной работе был предложен подход модификации сенсора путем добавления анилинового мономера в исследуемый раствор, что позволяет модифицировать поверхность рабочего электрода в зависимости от анализируемого биологически активного вещества. Было изучено вольтамперометрическое поведение биологически активных веществ (на примере водорастворимых витаминов) с использованием трехэлектродной ячейки, состоящей из графитового рабочего электрода, хлоридсеребряного электрода сравнения и графитового стрежня в качестве вспомогательного электрода. Было проведено сравнение вольтамперометрического поведения чистых растворов витаминов и растворов с добавкой анилинового мономера в качества своего рода маркера. Таким образом, в данной работе было показано, что добавление маркера в исследуемый раствор ведет к изменению свойств сенсора.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 17-43-020232 р_а).

Биосовместимые наноорганизованные системы доставки на основе биополимеров хитозана и к –каррагинана

Селиванова Н.М., Минимуллина Р.Р., Володько Д.Т., Галяметдинов Ю.Г.
Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия
E-mail: ramzia33377@mail.ru

На сегодняшний день актуальной задачей биомедицины является исследование и создание новых систем адресной доставки лекарственных средств с пролонгированным высвобождением с целью повышения терапевтической эффективности, переносимости и безопасности лекарственной терапии. Эффективным системами транспортировки являются лиотропные жидкие кристаллы (ЛЖК). Они обладают широкими концентрационными пределами инкапсулирования и способны к переносу как гидрофобных, так и гидрофильных субстанций. В данной работе был разработан подход к созданию эффективных жидкокристаллических транспортных систем биомедицинского назначения - на основе биополимеров к-каррагинан/H_2O/$C_{12}EO_4$ (Рис.1а) и хитозан/$C_3H_6O_3$ (Рис.1б). Методом поляризационной оптической микроскопии исследованы жидкокристаллические свойства лиотропных систем. Найдены концентрационные и температурные области формирования ЛЖК.

Рис.1 Микрофотографии образцов систем а) к-каррагинан/H_2O/$C_{12}EO_4$ 10/82,5/7,5 мас.%; б) хитозан 11 мас.%/молочная кислота 3 мас.%

Для систем хитозан/$C_3H_6O_3$ и к-каррагинан/H_2O/$C_{12}EO_4$ исследован массоперенос рибофлавина на модели пассивной диффузии. Кинетика массопереноса оценивалась спектрофотометрически. Процесс диффузии биоактивной субстанции из систем к-каррагинан/H_2O/$C_{12}EO_4$ состава 10/82,5/7,5 мас.% протекал за 420 мин. Для систем хитозан/$C_3H_6O_3$, в зависимости от концентрации хитозана и молочной кислоты время полного высвобождения варьировалось от 540 до 1140 минут. Проанализированы кинетические кривые и выявлены основные закономерности влияния надмолекулярной организации ЛЖК систем на высвобождение лекарственного препарата рибофлавина. Таким образом, показано, что молекулярно-организованные ЛЖК системы обладают замедленным релизингом, с возможностью его контроля путем варьирования состава системы. Предложенные среды могут являться эффективными системами транспорта лекарственных веществ.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 18-03-00173.

Экспериментальное исследование трёхкомпонентной взаимной системы Na,Ba||Br,WO_4

Осипов В.Т., Радченко А.В., Сухаренко М.А.
Самарский государственный технический университет, Самара, Россия
E-mail:sukharenko_maria@mail.ru

Физико-химический анализ многокомпонентных солевых систем играет важную роль в современной науке. В настоящей работе проведено экспериментальное исследование фазовых равновесий в трёхкомпонентной взаимной системе Na,Ba||Br,WO_4 методом дифференциального термического анализа (ДТА) [1]. Из четырех двойных систем огранения данной трехкомпонентной взаимной системы были изучены только три - NaBr-Na_2WO_4 [2], NaBr-$BaBr_2$ [3], Na_2WO_4-$BaWO_4$ [4]. Данные по система $BaBr_2$-$BaWO_4$ в литературе отсутствуют.

Экспериментальные исследования системы $BaBr_2$-$BaWO_4$ показало, что она является эвтектической. Были выявлены температура плавления двойной эвтектики - 813 ^oC и её состав – 86,5% $BaBr_2$; 13,5% $BaWO_4$. В ходе экспериментального исследования квазидвойной системы NaBr-$BaWO_4$ было установлено, что данная система относится к системам эвтектического типа плавления (характеристики двойной эвтектики: температура плавления 713 ^oC, состав – 90% NaBr, 10% $BaWO_4$), а, следовательно, она является стабильной диагональю исследуемой трёхкомпонентной взаимной системы. Стабильная диагональ NaBr-$BaWO_4$ разбивает квадрат составов на два стабильных треугольника NaBr-Na_2WO_4-$BaWO_4$, NaBr-$BaBr_2$-$BaWO_4$.

Далее в работе проведено экспериментальное исследование стабильного треугольника NaBr-$BaBr_2$-$BaWO_4$ трехкомпонентной взаимной системы Na,Ba||Br,WO_4. Исследование проводилось методом постепенного добавления наиболее тугоплавкого компонента – вольфрамата бария к составу самой низкоплавкой двойной эвтектики. Таким образом, были выявлены характеристики тройной эвтектики: температура плавления составила 597 ^oC, состав – 42,5% NaBr, 56,5% $BaBr_2$, 1% $BaWO_4$.

Список литературы

[1] Аносов В.Я., Озерева М.И., Фиалков К.Я. Основы физико-химического анализа. М.: наука, 1984. 215 с.
[2] Гаркушин И.К., Игнатьева Е.О., Бехтерева Е.М., Бамбуров Е.Г. Физико-химическое взаимодействие в системах из галогенидов, хроматов, молибдатов и вольфраматов лития, натрия и калия. Екатеринбург: РИО УрО РАН, 2013. 169с.
[3] Диаграммы плавкости солевых систем. Ч. I. Двойные системы с общим анионом. Справочник. Посыпайко В.И., «Металлургия», 1977. 416 с.
[4] Мохосоев М.В., Алексеев Ф.П, Луцык *В.И.* Диаграммы состояния молибдатных и вольфраматных систем. Справочник // Новосибирск: Наука, 1978, С. 319.

Развитие методов прогнозирования энтальпии испарения при 298,2К для сложных эфиров природных гидроксикарбоновых кислот

Портнова С.В., Красных Е.Л.
Самарский государственный технический университет, Самара, Россия
E-mail: kinterm@samgtu.ru

Развитие биотехнологий позволяет вовлекать в крупнотоннажное производство все большое количество органических соединений, получаемых из природных источников. Одной из наиболее интересных групп соединений являются природные гидроксокарбоновые кислоты и их сложные эфиры. Они используются в качестве мономеров для производства биоразлагаемых полимеров, «зеленых» растворителей, пластифицирующих композиций и т.д.

В настоящее время для оценки термодинамических свойств и констант равновесия реакций активно используются квантово-химические расчеты, которые позволяют получить характеристики веществ для состояния идеального газа. Оценить энтальпию образования соединения в жидкой фазе можно на основании энтальпии испарения.

Экспериментальное определение энтальпий испарения, как правило, сопряжено с проведением сложных и трудоемких экспериментов и необходимостью получения высокочистых образцов исследуемых соединений. Поэтому развитие методов прогнозирования энтальпии испарения при 298,2 К является актуальной задачей.

В работе были проанализирован массив данных по энтальпиям испарения сложных эфиров гликолевой, молочной, яблочной, лимонной кислот. Проведено сравнение существующих методов прогнозирования энтальпии испарения. Получены новые вклады в аддитивный метод расчета, QSPR метод, а также корреляционный метод с величинами энтальпии сорбции, полученными методом газо-жидкостной хроматографии на неполярной неподвижной фазе.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 17-08-00967 а).

Сложные оксиды $Sr_{1-x}Pr_xFeO_{3-\delta}$: кристаллическая структура

Савельева О.А., Хвостова Л.В., Волкова Н.Е., Гаврилова Л.Я.
Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург Россия
E-mail: olka_saveleva@mail.ru

Сложные оксиды с общей формулой $A_{1-x}A'_xBO_{3-\delta}$ (где A – редкоземельный элемент, A' – щелочноземельный металл; B – 3d-металл) являются перспективными материалами для применения в качестве катодов твердооксидных топливных элементов, кислород проводящих мембран, ионно-транспортных мембран и газовых сенсоров.

Целью данной работы является определение кристаллической структуры и области гомогенности для сложных оксидов общего состава Sr-Pr-Fe-O.

Образцы были синтезированы по глицерин-нитратной технологии на воздухе. Фазовый состав полученных оксидов контролировался рентгенографически. Определение параметров элементарных ячеек осуществляли с использование программы «CelRef 4.0», уточнение – методом полнопрофильного анализа Ритвелда в программе «FullProf 2008».

Твердые растворы $Sr_{1-x}Pr_xFeO_{3-\delta}$ существуют при $0.05 \le x \le 0.4$ и $0.6 \le x \le 1.0$. Кристаллическая структура феррита стронция $SrFeO_3$ описывается в тетрагональной ячейке (пространственная группа *I4/mmm*), а твердых растворов $Sr_{1-x}Pr_xFeO_{3-\delta}$ ($0.05 \le x \le 0.4$) – в кубической (пространственная группа *Pm3m*). Кристаллические структуры оксидов $Sr_{1-x}Pr_xFeO_{3-\delta}$ ($0.6 \le x \le 1.0$), как и $PrFeO_3$ были описаны в рамках орторомбической ячейки (пространственная группа *Pbnm*). Из рентгеновских данных для всех однофазных образцов были рассчитаны параметры элементарных ячеек таблица 1.

Таблица 1. Параметры и объем элементарной ячейки сложных оксидов $Sr_{1-x}Pr_xFeO_{3-\delta}$.

x	Сингония	*a*, Å	*b*, Å	*c*, Å	*V*, (Å)^3	R_{Br},%	R_f,%
0	тетрагональная	10.942(1)		7.707(1)	922.712(2)	3.49	4.09
0.1	кубическая пр.гр. *Pm3m*	3.863(1)			57.65(2)	3.04	1.89
0.2		3.873(1)			58.1(2)	2.31	2.08
0.3		3.866(1)			57.76(2)	3.07	1.99
0.4		3.869(1)			57.91(2)	1.00	0.853
0.6	орторомбическая пр.гр. *Pbnm*	5.480(1)	5.498(1)	7.749(1)	233.45(2)	2.17	2.15
0.8		5.499(1)	5.518(1)	7.778(1)	235.99(2)	1.28	1.55
0.9		5.492(1)	5.546(1)	7.784(1)	237.07(2)	1.01	1.53

Моделирование фазовых диаграмм с жидкокристаллическими алкилоксибензойными кислотами

Серегин В.О., Зубаиров Р.М., Пестов С.М.
РТУ МИРЭА. Российский технологический университет, Москва, Россия.
E-mail: v.seregin@chemmsu.ru

Системы жидкий кристалл (ЖК) – немезоген представляют интерес как для физической химии растворов (термодинамический анализ устойчивости мезофазы), так и для технологии очистки ЖК соединений (стандартной финишной стадией очистки является перекристаллизация из органического растворителя) [1]. Поскольку экспериментальное исследование систем, содержащих ЖК, является достаточно трудоемким процессом, практический интерес представляют методы термодинамического моделирования таких систем. Одним из интересных классов мезогенов являются 4-алкилоксибензойные кислоты, которые в смесях позволяют получить супрамолекулярные ансамбли с новыми свойствами.

В данной работе в качестве компонентов были выбраны 4-пентилоксибензойная кислота (5OBA = C_5H_{11}-O-C_6H_4-COOH) и н-алканы (н-гексадекан, н-октадекан, н-эйкозан, н-докозан), которые представляют интерес в качестве добавки для снижения вязкости [2]. Т-х диаграммы систем были получены методом ДТА, специально приспособленным для регистрации малых тепловых эффектов. Область фазовых превращений ЖК дополнительно исследовалась методами визуально-политермического анализа и поляризационной микроскопии.

Рис. 1: Т-х-диаграмма системы 5OBA (I) – эйкозан (II).

На рис. 1 приведена типичная фазовая диаграмма для таких систем. Эвтектика близка к вырождению: $K_I + K_{II} \leftrightarrow I$. Граничный нематический раствор во всех системах образуется по метатектической реакции: $K_I + I \leftrightarrow N$.

В этих системах найдена зависимость координаты метатектики от длины алкана: $x_I = -0{,}3131*n + 85{,}467$; где x_I – мольная доля 5OBA (%), а n – количество атомов C в алкане.

Список литературы

[1] Молочко В.А., Пестов С.М. Фазовые равновесия и термодинамика систем с жидкими кристаллами. М.: ИПЦ МИТХТ. 2003. 242 с.
[2] Ermakov S.F., Myshkin N.K. Liquid-Crystal Nanomaterials. Tribology and Applications. N.Y.: Springer, 2018. 267 p.

Кинетика получения натриевых солей жирных кислот

Серова Ю.Е., Протопопов А.В.
Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова, Барнаул, Россия
E-mail: a_protopopov@mail.ru

В ходе нашей работы было проведено взаимодействие подсолнечного масла с раствором щелочи при температурах от 60 до 90 °С. Для интенсификации процесса омыления триглицеридов подсолнечного масла было решено увеличить реакционную поверхность растительного масла. Для этого в растительное масло добавляли пенообразующий агент. В результате омыления триглицеридов в присутствии катализатора был получен продукт пастообразной консистенции, без образования подмыльного щелока. Полученный продукт отличается небольшим щелочным значением pH ≈ 8, в результате не требуется дополнительного высаливания готового мыла и промывки от непрореагировавшей щелочи.

Кинетика реакции омыления подсолнечного масла подчиняется уравнению Праута-Томпкинса (рис. 1). По данным кинетическим закономерностям определены константы скорости реакций и определена энергия активации.

Рис.1. Кинетические анаморфозы омыления растительного масла.

По полученным анаморфозам были рассчитаны константы скорости реакции омыления растительного масла (табл. 1).

Таблица 1. Константы скорости омыления растительного масла.

Температура синтеза, ^{0}C	$k \times 10^5$, c^{-1}
60	2,33
70	4,96
80	6,17
90	9,74

Список литературы

[1] Протопопов А.В., Курис Ю.Е., Вагина Д.С., Тупилкина В.А. // News of science and education, Sheffield, Science and education LTD№, 6 , 2019 V. 5, P. 57-60.

Применение гексафторфосфата 1,3-диметил-2-фенилимидазолиния для разделения двойных азеотропных систем

Софронова Ю.И.[1], Феофанова М.А.[1], Евдокимов А.Н.[2], Курзин А.В.[2]
[1]*Тверской государственный университет, Тверь, Россия*
[2]*Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна, Санкт-Петербург, Россия*
E-mail: eanchem@mail.ru

Азеотропные смеси относятся к распространенным побочным продуктам тонкого и основного органического синтеза, одним из методов разделения которых является солевая ректификация [1]. Среди органических солей в последнее время в лабораторной практике разделения азеотропных смесей экстрактивной дистилляцией наиболее часто используются имидазолиевые соли с различными анионами, относящиеся к так называемым ионным жидкостям при комнатной температуре (RTIL). К указанному типу ионных жидкостей, кроме имидазолиевых солей, относятся и имидазолиниевые соли, литературных данных о применении которых для разделения азеотропных смесей нами не обнаружено.

В данной работе изучена возможность применения имидазолиниевых солей для разделения двойных неводных азеотропных систем. В качестве разделяющего агента для смесей ацетон–метанол, метилацетат–метанол, этилацетат–этанол и хлороформ–метанол был использован гексафторфосфат 1,3-диметил-2-фенилимидазолиния. Перечисленные азеотропные смеси являются одними из распространенных в процессах основного и тонкого органического синтеза, а именно при получении компонентов указанных систем или при их использовании в качестве растворителей. Влияние гексафторфосфата 1,3-диметил-2-фенилимидазолиния на разрушение азеотропов было изучено для вышеуказанных систем при 101,3 кПа в модифицированном приборе Отмера. Составы исследуемых систем готовили весовым методом. Анализ жидкой и паровой фаз осуществляли на газовом хроматографе Agilent GC 7890A. Очистку и сушку растворителей осуществляли по стандартным техникам, а синтез имидазолиниевой соли – по опубликованному методу [2]. Минимальные концентрации (в мольных долях) гексафторфосфата 1,3-диметил-2-фенилимидазолиния для разделения азеотропных смесей составили 0,120–0,210, что сравнимо с применением имидазолиевых солей для разделения указанных азеотропных систем, например, трифторметансульфоната 1-этил-3-метилимидазолия. Таким образом, имидазолиниевые соли могут быть рекомендованы для разделения других азеотропных смесей на индивидуальные компоненты.

Список литературы

[1] Ципарис И.Н., Добросердов Л.Л., Коган В.Б. Солевая ректификация. Л.: Химия, 1969. 164 с.
[2] Jurcik V., Wilhelm R. // Green Chemistry. 2005. V. 7. P. 844-848.

О влиянии фазового состава Mg-Zn-O катализаторов на их активность в реакции превращения этанола в ацетон

Тагиева Т.Ч., Багиев В.Л.
Азербайджанский Государственный Университет Нефти и Промышленности, Баку, Азербайджан,
E-mail: tahmina_465@mail.ru

Известно, что фазовый состав сложного катализатора может сильно влиять на его каталитическую активность. В связи с этим в данной работе нами было изучено влияние структурных свойств синтезированных нами Mg-Zn-O катализаторов на их активности в реакции превращения этанола в ацетон.

Магний-цинк оксидные катализаторы готовили совместным осаждением водных суспензий карбоната магния и карбоната цинка. Активность синтезированных катализаторов изучали на проточной установке с кварцевым реактором в интервале температур 250-700°C. Рентгенографические исследования были проведены на автоматическом порошковом дифрактометре «D2 Phaser» фирмы «Bruker» (CuK_{α}-излучение, Ni-фильтр, $5 \leq 2\theta \geq 75°$).

На основании проведенных рентгенографических исследований установлено, что в каталитической системе Mg-Zn-O образуются две фазы оксиды MgO и ZnO, и их пропорции меняются в зависимости от состава образца. Нами также были рассчитаны степени кристалличности всех изученных образцов. Установлено, что степень кристалличности оксида магния равна 64.1%, а оксида цинка равна 84.4%. Степень же кристалличности бинарных Mg-Zn-O практически не зависит от атомного отношения магния к цинку и меняется в пределах 83 и 86%.

Исследование активности синтезированных катализаторов показало, что основным продуктом реакции превращения этанола является ацетон. В качестве побочных продуктов наблюдается образование также и других продуктов, таких как уксусный альдегид, этилен и углекислый газ. Нами установлено, что активность Mg-Zn-O катализаторов в реакции превращения этанола в ацетон сильно зависит от атомного отношения магния к цинку в составе бинарного катализатора. Так выход ацетона с увеличением содержания оксида магния в составе катализаторе проходит через два максимума на образцах Mg-Zn=4-6 и Mg-Zn=7-3. На этих образцах выход ацетона достигает соответственно 67.8% и 58.8%. Выход же уксусного альдегида с ростом содержания магния в составе катализатора возрастает и на образце Mg-Zn=9-1 достигает 16.6%. Сопоставление степени кристалличности Mg-Zn-O катализаторов с их активностью в реакциях превращения этанола показало, что выход уксусного альдегида возрастает с ростом кристалличности образцов, в то время как выходы ацетона, углекислого газа и конверсия этанола снижаются.

Таким образом на основании полученных результатов можно сказать, что увеличение степени кристалличности бинарных Mg-Zn-O катализаторов приводит к снижению как выхода ацетона, так и конверсии этанола.

Влияние концентрации и pH на характеристики буферных растворов термочувствительных полимеров на основе (диалкиламино)алкилметакриламидов

Тюрина В.О.[1], Симонова М.А.[2], Хайруллин А.Р.[2], Филиппов А.П.[2]
[1]*Высшая школа технологии и энергетики,*
Санкт-Петербург, Россия
[2]*Институт высокомолекулярных соединений РАН,*
Санкт-Петербург, Россия
E-mail: Valeriya01996@mail.ru

Методами светорассеяния и турбидиметрии исследовано влияние состава линейных статистических сополимеров на основе 3-(диалкиламино)алкилметакриламидов на характеристики их буферных растворов.

Цель настоящей работы установление влияния структуры мономеров, концентрации и pH на характеристики растворов поли(диалкиламино)алкилметакриламидов.

Рис.1. Структуры используемых мономеров акриламидов

В качестве методов исследования были использованы методы молекулярной гидродинамики и оптики (статическое, динамическое рассеяние света и вискозиметрия). В качестве растворителей - хлороформ и вода. Было показано, что для всех гомополимеров хлороформ является хорошим по термодинамическому качеству растворителем. В этом растворителе образовывалась молекулярно-дисперсные растворы. Размеры изолированных макромолекул $R_{h\text{-}f}$ находились в диапазоне от 3 до 4 нм и не зависели от концентрации.

Установлено, что с повышением температуры в растворах гомополимеров наблюдается структурно-фазовый переход, однако в зависимости от структуры полимеров либо в щелочной, либо в кислых средах.

Температуры начала T_1 и окончания фазового расслоения T_2, так же, как и ширина этого интервала, увеличиваются с уменьшением концентрации и pH растворов.

Кристаллическая структура твердого раствора $Sr_{4-r}Gd_rFe_3O_{10-\delta}$

Хвостова Л.В., Волкова Н.Е., Черепанов В.А.
Уральский федеральный университет имени первого Президента Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия
E-mail: lada.zubatkina@yandex.ru

В литературе существует информация о возможности образования твердых растворов $Sr_{4-r}La_rFe_3O_{10-\delta}$ при r=1, принадлежащих к гомологическому ряду Раддлесдена-Поппера ($A_{n+1}B_nO_{3n+1}$, n=3). Сложный оксид общего состава $Sr_3LaFe_3O_{10-\delta}$ получен по реакции твердофазного синтеза при температуре 1400°C [1] или цитратно-нитратной технологии при 1200°C [2] на воздухе. Согласно данным РФА образец $Sr_3LaFe_3O_{10-\delta}$, полученный твердофазным способом, содержит, помимо основной фазы, две примесные - $SrFeO_{3-\delta}$ и $SrLaFeO_{3-\delta}$. На рентгенограмме оксида, синтезированного через жидкие прекурсоры, не было зафиксировано рефлексов, относящихся к иным фазам, его структура была проиндексирована в рамках тетрагональной симметрии (пр. гр. *I4/mmm*) [2].

Поэтому целью данной работы является установление области гомогенности, определение кристаллической структуры и кислородной нестехиометрии однофазных образцов, образующихся ряду $Sr_{4-r}Gd_rFe_3O_{10-\delta}$.

Синтез образцов проводили по стандартной керамической и глицерин-нитратной технологиям. Фазовый состав полученных оксидов контролировали рентгенографически. Определение параметров элементарных ячеек осуществляли с использование программы «CelRef 4.0», уточнение – методом полнопрофильного анализа Ритвелда в программе «FullProf 2008».

Для проверки возможности замещения стронция на гадолиний и образования твердого раствора в ряду $Sr_{4-r}Gd_rFe_3O_{10-\delta}$ были приготовлены образцы с r = 0.8; 0.9; 1.0; 1.1; 1.2. По результатам РФА было установлено образование единственного соединения состава $Sr_{3.2}Gd_{0.8}Fe_3O_{10-\delta}$, кристаллизующегося в тетрагональной ячейке пространственной группы *I4/mmm* с параметрами a= 3.848(1) Å, c= 28.139(1) Å и V= 416.553(3) Å^3.

Список литературы

[1] Kuzushitaa K., Morimotoa S., Nasua S., Kawasakib S. // Solid State Communications. 2002. V.123. P. 107–111.
[2] Guoguang Z., Qin L., Jingqian C., Mingjie C. // Journal of rare Earths. 2010. V. 28, №. 2. P. 270.

Термодинамика процессов растворения и распределения соединений класса адамантанов в фармацевтически значимых растворителях

Чебрякова А.И.[1], Волкова Т.В.[2]
[1]*Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия*
[2]*Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново, Россия*
E-mail: annachebryakova@mail.ru

Болезнь Альцгеймера (БА), относящаяся к нейродегенеративным заболеваниям, является распространенной формой деменций в пожилом возрасте. В связи с этим, создание антиальцгеймеровских препаратов многоцелевой направленности на основе соединений, в структуре которых содержатся сульфонамидная группа и адамантановый/мемантиновый фрагмент, вызывает повышенный интерес благодаря их многофункциональным свойствам. Адамантановый фрагмент в структуре соединений придает им высокую липофильность и стабильность. Однако эти соединения плохо растворяются в воде, и поэтому задача улучшения растворимости для них является очень актуальной.

Методом изотермического насыщения в широком температурном интервале была исследована растворимость шести производных адамантана и мемантина в фармацевтически значимых растворителях: буферном растворе pH 7.4, гексане и октаноле. На основании температурных зависимостей растворимости рассчитаны термодинамические параметры процессов растворения. Исследованы процессы распределения исследуемых соединений в системе буфер pH 7.4-октанол и буфер pH 7.4-гексан, моделирующих, соответственно мембраны желудочно-кишечного тракта и гемато-энцефалического барьера. На основании температурных зависимостей коэффициентов распределения рассчитаны термодинамические параметры процессов распределения. Выявлено влияние заместителей в бензольном кольце молекул, а также замены адамантанового фрагмента на мемантиновый на исследуемые параметры. Отмечена экстремально низкая растворимость исследуемых веществ в буфере и чрезвычайно высокая - в октаноле. Показано, что максимальную растворимость в водной среде проявляет производное мемантина с метокси-заместителем, тогда как минимальная растворимость наблюдается для производного адамантана с нитро-группой. В ряду производных мемантина прослеживается следующая последовательность изменения водной растворимости: соединение без заместителей < $-NO_2$ < $-CF_3$ < $-OCH_3$. В соответствии с коэффициентами распределения в системе буфер/октанол, сделан вывод о том, что все исследуемые производные принадлежат оптимальному интервалу липофильности logDbuf/oct = 1 ÷ 3, что свидетельствует о хороших перспективах в плане преодоления мембран кишечного эпителия.

Влияние фосфоновых кислот на электрохимическое восстановление цинка

Чегурко Н.Д., Бирюков А.И.
Челябинский государственный университет, Челябинск, Россия
E-mail: Nina.Chegurko@yandex.ru

Нанесение гальванических цинковых покрытий – распространенный в технике процесс, используемый для защиты конструкций и изделий от коррозии. Актуальным вопросом является изучение влияния различных добавок в электролиты цинкования. В современной научно-технической литературе, посвященной процессам гальванического осаждения металлов, мало внимания уделяется влиянию фосфоновых кислот (ФК) различного строения. В работе исследовали влияние добавок фосфоновых кислот в сульфатный электролит для электроосаждения цинка. Использовали оксиэтилидендифосфоновую (ОЭДФК) и нитрилотриметилфосфоновую (НТФ) кислоты.

Восстановление цинка изучали с помощью вольтамперометрических кривых. В качестве рабочего электрода использовали медную проволоку, электродом сравнения служил хлоридсеребряный электрод, а вспомогательным – углеситалловый. Кривые получали в потенциодинамическом и потенциостатическом режимах в интервале потенциалов от (– 0,5) до (– 1,4) В (ХСЭ), в ходе эксперимента варьировали скорость развертки потенциала, концентрацию добавки ФК.

На поляризационных кривых без добавок появляется пик катодного тока при потенциалах (– 1,0) – (– 1,2) В. С увеличением скорости развертки потенциала увеличивается максимальное значение силы тока, потенциал, соответствующий максимуму смещается в отрицательную область. Зависимость максимального катодного тока от корня из скорости развертки линейна, что, по-видимому, свидетельствует о диффузионном характере процесса.

При добавлении ФК вид кривых принципиально не меняется, однако, перед основным катодным пиком появляется дополнительный при потенциале ≈–0,87 В. Ток, соответствующий дополнительному пику, также линейно зависит от $\sqrt{V_E}$. Стоит отметить, что данный пик появляется на кривых только при наличии сульфата натрия в растворах сульфата цинка. При добавлении ФК катодный ток восстановления цинка уменьшается по сравнению с электролитом, не содержащем добавок. Кроме того увеличивается наклон поляризационной кривой в области близкой к равновесному потенциалу. Добавка НТФ кислоты с большей степени снижает ток восстановления в сравнении с добавкой ОЭДФ кислоты. Уменьшение тока при добавлении ФК подтверждается также и при потенциостатических опытах.

Кристаллическая структура твердого раствора $Sr_{1-x}Ho_xFeO_{3-\delta}$

Чекушина Я.В., Хвостова Л.В., Волкова Н.Е., Гаврилова Л.Я.
Уральский федеральный университет имени первого Президента Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия
E-mail: yanachv@mail.ru

Перовскитоподобные соединения на основе редкоземельных элементов применяются в самых разных областях, включая промышленность, энергетику и медицину. Например, перовскиты используются в качестве катодных материалов топливных элементов. Однако изучение данных соединений не теряет свою актуальность в связи с возможностью варьировать свойства вещества путем допирования его различными металлами.

В данной работе рассматривается возможность образования перовскитоподобных структур состава $Sr_{1-x}Ho_xFeO_{3-\delta}$. Целью работы является изучение влияния введения гольмия в подрешётку феррита стронция.

Синтез образцов проводили по глицерин-нитратной технологии. Фазовый состав полученных оксидов контролировали рентгенографически. Определение параметров элементарных ячеек осуществляли с использование программы «CelRef 4.0», уточнение – методом полнопрофильного анализа Ритвелда в программе «FullProf 2008».

С помощью рентгенофазового анализа установлено, что однофазные образцы $Sr_{1-x}Ho_xFeO_{3-\delta}$ образуются при x= 0.1 и 0.9. Дифрактограмма сложного оксида $Sr_{0.9}Ho_{0.1}FeO_{3-\delta}$ удовлетворительно описываются в рамках кубической ячейки (пр. гр. *Pm3m*). Структура образца $Sr_{0.1}Ho_{0.9}FeO_{3-\delta}$ была описана в рамках орторомбической сингонии (пр. гр. *Pbnm*).

На рисунке 1 представлена структурная модель элементарной ячейки $Sr_{0.1}Ho_{0.9}FeO_{3-\delta}$.

Рис. 1. Структурная модель элементарной ячейки сложного оксида $Sr_{0.1}Ho_{0.9}FeO_{3-\delta}$.

Влияние водно-диметилсульфоксидного растворителя на процесс протонирования изоникотинамида

Чеснокова Н.А., Асонов А.М., Гущина А.С., Куранова Н.Н.
Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия
E-mail: nadin.chesnokova@gmail.com

Изучение кислотно-основных свойств органических молекул в смешанных растворителях представляет как самостоятельный интерес, так и является необходимым этапом для получения констант комплексообразования. Растворитель способен влиять на скорость, направление и механизм реакций, являясь при этом и средой, и участником процесса.

Целью настоящей работы является изучение влияния состава водно-диметилсульфоксидного растворителя на константы протонирования изоникотинамида.

Диметилсульфоксид (ДМСО) – апротонный растворитель, применяется как противовоспалительный агент. Изоникотинамид (ИНА) – структурный изомер никотинамида (витамин PP) – проявляет антивитаминные свойства. Помимо применения в фармацевтической промышленности в последнее время изоникотинамид находит широкое применение в процессах кристаллизации и аффинной хроматографии как сорбент.

Константы протонирования изоникотинамида (lg*K*) в интервале составов водно-диметилсульфоксидного растворителя 0.0 – 0.7 мольных долей ДМСО получены методом pH-метрического титрования при 298.2 К и ионной силе среды 0.25 ($NaClO_4$). Обработка экспериментальных данных осуществлялась при помощи программы KEV [1].

При увеличении содержания ДМСО в растворе наблюдается уменьшение основных свойств изоникотинамида. Сравнение полученных данных с константами протонирования ИНА в водно-этанольных растворах показывает, что значения lg*K*(ИНА) изменяются симбатно при добавлении как диметилсульфоксида, так и спирта в раствор. Устойчивость протонированного изоникотинамида выше в водно-этанольном растворителе, чем в водно-диметилсульфоксидном.

Работа выполнена при финансовой поддержке Совета по грантам при Президенте РФ (проект № 14.Z56.18.877-МК).

Список литературы

[1] Meshkov A.N., Gamov G.A. // Talanta. 2019. Vol.198. P.200-205.

Анализ механизма радикально-цепного окисления кумола в пристуствии 2,2,2,-трис-N-циклогексиламинометилэтанола

Шарипова Г.М., Сафарова И.В.
Башкирский государственный университет, Уфа, Россия
E-mail:gulnaz-sharipova@list.ru

Одной из актуальных задач современной химии является изучение наиболее действенных и промышленно доступных антиоксидантов (АО), обладающих выраженной биологической активностью. Традиционные исследования АО, как правило, сводятся к определению значений константы скорости ингибирования и емкости ингибитора. Использование АО лишь на базе подобных количественных параметров может приводить к неудачному применению избранного АО в конкретном процессе. В данной работе проводилось математическое моделирование реакции окисления кумола в присутствии 2,2,2,-трис-N-циклогексиламинометилэтанола в качестве АО с целью выявления особенностей механизма его действия и определения перспектив использования.

Математическое моделирование реализовывалось с помощью программного комплекса «ХимКинОптима» [1].В результате вычислительных работ было показано, что механизм изучаемой реакции протекает через образование нитроксильного радикала и выявлены следующие особенности:

Образующийся нитроксильный радикал несколько стабилизирован за счет водородных связей, что затрудняет реакцию радикалов друг с другом и обеспечивает обрыв цепи при взаимодействии радикалов субстрата (преимущественно алкильных) с нитроксильными радикалами.

В присутствии аминов, не содержащих спиртовых групп, гидропероксиды каталитически не разлагаются, а наблюдается лишь бимолекулярная реакция между гидротриоксидом и амином. Кроме того, были восстановлены все, в том числе и ранее неизвестные, константы скорости элементарных стадий.

Таблица 1. Константы скорости элементарных стадий реакции ингибированного дикумилпероксида.

Иточник информации	c^{-1}	$M^{-1}\ c^{-1}$						
	k_{i1}	k_{i2}	k_{i3}	k_2	k_3	k_4	k_5	k_6
Расчет·	$4{,}80\times10^{-5}$	$5{,}10\times10^{2}$	5,66	$1{,}43\times10^{6}$	8,5	$7{,}87\times10^{8}$	$2{,}33\times10^{2}$	$9{,}61\times10^{8}$
Литература	$2{,}60\times10^{-5}$	-	-	-	8,5	$6{,}84\times10^{8}$	$7{,}08\times10^{2}$	$1{,}83\times10^{8}$ *

Список литературы

[1] Tikhonova M.V., Garifullina G.G., Gerchikov A.Ya., Spivak S.I. // International Journal of Chemical Kinetics. 2014. Vol. 46. Issue 4. P. 220 - 230.

Влияние добавления стеклоуглерода на выход 3-ацетокситетрагидрофурана по реакции аллилацетата с формальдегидом

Шафикова Э.Ю., Пасько П.А., Вакулин И.В., Талипов Р.Ф.
Башкирский государственный университет, Уфа, Россия
E-mail: shaf_1997elvina@mail.ru

Крупнотоннажное производство аллилацетата сделало указанный эфир не только доступным, но и немедленно потребовала расширения ассортимента вариантов его квалифицированного использования. Одним из таких вариантов может являться циклизация аллилацетата по Принсу (схема 1).

Схема 1

Работами на кафедре ОБОХ БашГУ было показано, что при проведении реакции в дихлорэтане основным продуктом циклизации аллилацетата является 3-ацетокситетрагидрофуран (1), из которого легко может быть получен тетрагидрофуранол-3. Последнее соединение представляет большой интерес для растениеводства и животноводства, т.к. обладает соответствующим комплексом биологической активности (росторегулирующая, анестезирующая, антибактериальная, иммуномодуляторная и др.). Другим продуктом данной реакции является 4-ацетоксиметил-1,3-диоксан (2).

Недостатком циклизации аллилацетата по Принсу является 65% выход 3-ацетокситетрагидрофурана после оптимизации. Поэтому целью нашей работы было изучение влияния пористых материалов на выход 3-ацетокситетрагидрофурана по реакции аллилацетата с формальдегидом.

С использованием стеклоуглерода мы оценили возможность изменения соотношения продуктов (1) и (2) за счет добавления пористого материала в реакционную смесь. Были использованы стандартные условия проведения, стеклоуглерод добавлялся в количестве 5% масс. Результаты ГЖХ анализа показывают, что в присутствии стеклоуглерода выход продуктов 3-ацетокситетрагидрофурана составил 87,5%, выход 4-ацетоксиметил-1,3-диоксана составил 12,5%.

Тезисы доклада опубликованы при поддержке гранта РФФИ №17-43-020754 р_а.

Термодинамическое описание систем с холестерическими жидкими кристаллами

Шпынева М.А., Пестов С.М.
МИРЭА – Российский Технологический Университет, Институт Тонких Химических Технологий им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия
E-mail: shpyneva@mirea.ru

Жидкокристаллические производные холестерола нашли широкое применение в термографии и фотонике. Фазовые диаграммы систем жидкий кристалл (ЖК) – немезоген важны как при подборе добавок для ЖК смесей, так и при выборе растворителя для финишной стадии очистки мезогенов. Знание характера межмолекулярных взаимодействий дает возможность оптимизировать выбор немезогена.

В качестве мезогенов использованы эфиры холестерола (Chol) общей формулой R-COO-Chol (где R = CH_3-, C_4H_9-, C_6H_{13} – C_8H_{17}, $C_{10}H_{21}$-). Получены политермы растворимости в растворителях разной полярности (н-алканы, спирты, алкилацетаты, ароматические и хлорорганические соединения). Для прогноза их смешиваемости и растворимости применены модели, основанные на параметре растворимости (параметры растворимости Гильдебранда и Хансена [1, 2], уравнение Флори-Хаггинса). Для сравнения данные о растворимости холестерола и его производных взяты из [3]. Параметры растворимости компонентов δ_i рассчитаны по уравнению:

$$\delta_i = ((\Delta_v H_i - RT)/V_i)^{0,5},$$

где $\Delta_v H_i$, V_i - соответственно энтальпия испарения и мольный объем компонентов при 298 К. Для мезогенов эти величины рассчитаны с использованием метода групповых составляющих (ГС).

Показана применимость метода ГС для расчета температуры и энтальпии плавления, энтальпии испарения и параметров растворимости мезогенов. Подобраны классы растворителей для повышения эффективности кристаллизационной очистки выбранных ЖК. Получены количественные данные по политермам растворимости мезогенов в различных растворителях, которые могут быть использованы для проведения опытных работ с целью совершенствования очистки мезоморфных соединений методом массовой кристаллизации.

Список литературы

[1] Hansen solubility parameters. A user’s Handbook. C.M. Hansen, Boca Raton: CRC Press. 2007. 519 p.
[2] Stefanis E., Panayiotou C. // Int. J. Thermophysics, 2008. 29 (2). 568-585 p.
[3] Handbook of solubility data for pharmaceuticals. A. Jouyban. Boca Raton: CRC Press. 2010. 554 p.

Кинетика редокс-изомерии ферроценилкарбениевых ионов при протонировании ферроценкарбоновых кислот

Шуклина Н.Н., Климова М.Н., Фомин В.М.
Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет имени Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия
E-mail: shyklina63@mail.ru

Явление редокс-изомерии ферроценилкарбениевых ионов является одним из уникальных свойств производных ферроцена, которое, тем не менее, практически не изучено. Целью настоящей работы является изучение кинетики редокс-изомерии карбениевых ионов, образующихся при протонировании ферроценилкарбоновой FcCOOH (I) и ферроценилуксусной $FcCH_2COOH$ (II) кислот методом электронной спектроскопии.

Установлено, что смешение I и II с $HClO_4$ в диоксане приводит к появлению в электронном спектре реакционной смеси полос поглощения катиона ферроцения с λ_{max}=632 нм и и 628 нм соответственно. Последняя полоса ранее была обнаружена при протонировании $FcCH_2OH$. Это говорит о том, что источником катиона ферроцения при протонировании II является тот же карбокатион, что и при протонировании $FcCH_2OH$, а именно FcC^+H_2. Результаты изучения кинетики накопления катиона ферроцения при протонировании I и II в зависимости от концентрации кислоты и металлокомплекса говорят об их существенном отличии. Для обоих металлокомплексов влияние природы растворителя на W_{Fc^+} описывается рядом diox>>AcN≥EtOH≥diox:H_2O≥ДМФА≈ДМСО. Для протонирования I предложена следующая схема:

1. $FcCOOH + H^+ \underset{}{\overset{K_1}{\rightleftharpoons}} Fc\overset{+}{C}O + H_2O$
2. $FcCOOH + Fc\overset{+}{C}O \overset{K_2}{\rightleftharpoons} Fc\overset{+}{C}O \cdot FcCOOH$
3. $Fc\overset{+}{C}O \xrightarrow{k_3} Fc^+\dot{C}O$
4. $Fc\overset{+}{C}O \cdot FcCOOH \xrightarrow{\beta k_3} Fc^+\dot{C}O + FcCOOH$

Стадия 2 учитывает частичную стабилизацию FcC^+O за счет координации с I. Схема протонирования II включает стадию диссоциации образовавшегося карбокатиона:

$$FcCH_2\overset{+}{C}O \rightarrow Fc\overset{+}{C}H_2 + CO$$

Проведен кинетический анализ схем, получены кинетические уравнения, объясняющие зависимости $W_{Fc^+} = f([H^+]_0)$ и $W_{Fc^+} = f([I]_0)$, обсуждается влияние природы растворителей на скорость накопления катиона ферроцения с позиций неспецифической и специфической сольватаций.

Исследование термодинамических свойств фосфата $Pb_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$

Щербаков С.О.[1], Сологубов С.С.[2]
[1]*Школа юного исследователя Института прикладной физики РАН, Нижний Новгород, Россия*
[2]*Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия*
E-mail: mrgrape0889@yandex.ru

В настоящее время одной из наиболее актуальных задач радиохимии является проблема обращения с радиоактивными отходами (РАО). Мировая тенденция развития в этой области направлена на разработку кристаллических матриц-фиксаторов, необходимых для иммобилизации РАО и радионуклидов. Одними из наиболее перспективных матричных материалов являются кристаллические фосфаты, принадлежащие к структурному семейству минерала коснарита ($KZr_2(PO_4)_3$). Они обладают ценными физико-химическими свойствами, а именно высокой термической стабильностью, низким тепловым расширением, устойчивостью к радиационному воздействию, ионной проводимостью, а также каталитической активностью. Совокупность этих свойств фосфатов типа NZP ($NaZr_2(PO_4)_3$) обусловливает их широкое применение в атомной и космической промышленности, а также в разработке катализаторов, перспективных жаростойких композиционных и керамических материалов. Знания о процессах синтеза фосфатов со структурой NZP, их химической и радиационной устойчивости, а также фундаментальная информация об их термодинамическом поведении в широкой области температур, несомненно, являются актуальными и важными с практической точки зрения.

Рис. 1. Фрагмент кристаллической структуры фосфата $Pb_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$

Объектом настоящего исследования является фосфат каркасного строения $Pb_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$, кристаллизующийся в структурном типе NZP (рис. 1). Образец был синтезирован на кафедре химии твердого тела химического факультета ННГУ им. Н.И. Лобачевского и внешне представлял собой бесцветный поликристаллический порошок. Исследуемый фосфат $Pb_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ был идентифицирован и охарактеризован с точки зрения состава и структуры с использованием методов рентгенофазового анализа и сканирующей электронной микроскопии.

В данной работе впервые методами прецизионной адиабатической вакуумной калориметрии (теплофизическая установка БКТ-3, «Термис», Россия) и дифференциальной сканирующей калориметрии (DSC 204 *F1 Phoenix*, NETZSCH, Германия) была изучена температурная зависимость теплоемкости фосфата $Pb_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ в области 8–660 K. Для исследованного соединения был выявлен обратимый фазовый переход в температурном интервале 256–426 K (переход G-типа). Согласно результатам структурного исследования методом Ритвельда, это превращение обусловлено ростом позиционной разупорядоченности катионов Pb^{2+} в полостях структуры изученного фосфата. По полученным экспериментальным данным были рассчитаны стандартные термодинамические функции фосфата $Pb_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ в температурной области от $T \rightarrow 0$ до 660 K. Результаты исследований термодинамических свойств фосфатов со структурой NZP будут способствовать дальнейшей разработке технологий получения матриц-фиксаторов, характеризующихся экологической стабильностью и находящих широкое применение в утилизации РАО.

Определение давления насыщенных паров и энтальпий испарения сложных эфиров яблочной кислоты

Портнова С.В., Ямщикова Ю.Ф.
Самарский государственный технический университет, Самара, Россия
E-mail: kinterm@samgtu.ru

Вопрос о сохранении экологии сейчас актуален, что приводит к появлению новых направлений в химии. В частности, в «зеленой химии» интересным направлением является замена токсичных растворителей. В качестве растворителей предлагается использовать биоразлагаемые вещества – диметил- и диэтилмалаты. Помимо этого, сложные эфиры яблочной кислоты могут использоваться в качестве пластификаторов для полимеров, которые относятся ко 4 классу опасности.

В данной работе были определены температурные зависимости давлений насыщенного пара и энтальпии испарения сложных эфиров яблочной кислоты и линейных спиртов C_1 – C_5. Образцы исследуемых соединений были синтезированы по реакции этерификации и очищены. Чистота полученных образцов составила 97 – 99 % масс.

Давления насыщенных паров сложных эфиров определяли методом переноса. Полученные *p-T*-зависимости описывали уравнением вида:

$$R \cdot ln(\frac{p}{p_{aw}}) = A_f - \frac{B_f}{T} + \Delta^n_{ж}Cp^o \cdot ln\left(\frac{T}{T_{aw}}\right),$$

где p – давление паров при T; p_{aw} – давление паров при средней температуре исследования T_{aw}; A_f и B_f – эмпирические коэффициенты, полученные обработкой *p-T*-данных методом наименьших квадратов; $\Delta^n_{ж}Cp^o$ - разность мольных теплоемкостей газовой и жидкой фаз.

Величину энтальпии испарения $\Delta_{vap}H_m{}^o$ при *298.2 К* определяли по уравнению:

$$\Delta_{vap}H_m{}^o(298.2) = -B_f + \Delta^n_{ж}Cp^o \cdot 298.2$$

Таблица 1. Эмпирические коэффициенты p-T зависимости и энтальпий испарения

Соединение	A_f	B_f	$\Delta^n_{ж}Cp^o$, Дж/(моль·К)	$\Delta_{vap}H_m{}^o$ (*298.2 К*), кДж/моль
Диметилмалат	387,7	-114337,9	-135,6	73,91±0,48
Диэтилмалат	396,3	-118512,5	-141,2	76,41±0,57
н-дипропилмалат	412,0	-126996,8	-150,7	82,07±0,75
н-дибутилмалат	401,7	-137720,9	-161,5	89,60±0,87
н-дипентилмалат	455,5	-148479,0	-172,4	97,08±0,44

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, номер проекта 17-08-00967_а.

СЕКЦИЯ 6
Прикладные исследования и материалы

Kinetics study and simulation of gases chemisorption purification from nitrogen and sulfur oxides

Beznosyk Yu., Osipov K.
National Technical University of Ukraine «Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute», Kyiv, Ukraine
E-mail: yu_beznosyk@ukr.net

Now among gas purification methods from nitrogen and sulfur oxides, the method using solution of carbamide is of major interest. The method allows to clean flue gases from nitrogen oxides more than 95 % and practically completely to remove sulfur oxides. The process does not require a preliminary gases conversion, as a result N_2, CO_2, H_2O and $(NH_4)_2SO_4$ will be obtained. The pH value of absorptive solution varies within 5-9, that does not cause a corrosion of instrumentation. The method efficiency does not depend on variations of input concentrations of nitrogen and sulfur oxides practically. The degree of absorption of nitrogen oxides by the carbamide absorbent at the single stage of absorption reaches 75-80%. This allows synthesising the technological scheme of purification of industrial waste gases that ensures maximally allowable concentration of NO_x in gas exhausts.

The reaction of nitrogen oxides with carbamide can pass on three ways: 1 There is a formation of nitrous acid, and then its sorption by solution of carbamide; 2 There is a hydrolysis of carbamide up to an ammonium carbamate and then - its reaction with nitrous acid; 3 When solution drips hit on ardent absorber walls under temperature more than 185ºC the fast vaporization of water takes place with the following fusion (t=132ºC) and carbamide dissolution (t > 185ºC) with formation of acid which one also reacts with nitrogen oxides. Obviously, that the reaction of nitrogen oxides with carbamide passes past simultaneously on all three ways and the contribution of each of them depends on conditions of process realization. The reaction of sulfur dioxide with carbamide passes through stage $(NH_2)_2CO$ hydrolysis up to a ammonium carbamate. At that the carbamide solution will promote formation sulfanic acid in the range 5,5-6 pH. Therefore, the joint presence of nitrogen and sulfur oxides promotes increase of the clearing degree. Influencing the different factors on a kinetics of a chemosorption NO_x and SO_2 was investigated. So, the change of a ratio $SO_2 : NO_x$ influences on process acceleration. When gases dissolve the formation of different products is possible depending on this ratio. One of the most important purification parameters is the oxidability degree of nitrogen oxides. The reaction of NO_x with carbamide passes through their dissolution stage in water with formation of nitrous acid. The equimolar ratio NO to NO_2 is required to form it, therefore under NO: NO_2, close to 1, the absorption degree of NO_x is max. The process temperature affects essentially on absorption rate of oxides as well. The mathematical model which is taking into account influencing of the different factors was offered. As a result the expressions for acceleration factors of mass transfer have been obtained.

The effect of laser irradiation to the biological activity of phosphonate thiazolotriazole

Khohlova A.[1], Pankin D.[2], Egorova A.[3], Erkhitueva E.[3], Pilip A.[3], Zigel V.[3], Kolesnikov I.[2], Manshina A.[1]
[1]*Saint Petersburg State University, St. Petersburg, Russia*
[2]*Center for Optical and Laser Materials Research, Saint Petersburg State University, St. Petersburg, Russia*
[3]*Scientific-Research Centre for Ecological Safety RAS, St. Petersburg, Russia*
E-mail: khokhlovaar@gmail.com

Photopharmacology is an urgent and rapidly developing field of modern science, which is based on the control of the biological activity of compounds under the influence of light. This opens the way to the creation of "smart drugs" that have the ability of biological activity photoswitching. We found that compounds of the phosphonate class can be considered as promising object for photopharmacology. Fig. 1 shows structure of the synthesized phosphonate thiazolotriazole molecule. It was found as efficient enzymes inhibitor of the cholinesterase class.

Fig. 1. The structural formula of 3-amino-2-methyl-3H-thiazolo[3,2-b] [1,2,4]triazol-7-ylium-6-phosphonate

The synthesized substance was investigated with UV-VIS absorption, Raman, FTIR spectroscopies and determination of total neurotoxicity using a neutoxin analyzer EasyCheck. The molecule of phosphorylated thiazolotriazole is neurotoxic. The synthesized sample is an inhibitor of the cholinesterase class enzymes. A strong effect of laser radiation on the absorption spectra and biological activity of the molecule was found. The decrease in the biological activity is associated with the rotation of the phosphate group.

This work was supported by the RFBR grant #17-03-01284, the optical measurements were performed at Research Park of Saint-Petersburg State University at Center for Optical and Laser Materials Research.

Structural-phase stability of layered Fe(Al,Cr,Si) / Fe_3Al(Cr,Si) / FeAl(Cr,Si) coatings on the Cr15Al5 alloy surface

Kulevich V.P., Fatykhova A.G., Zhuravleva E.V.
Volgograd State Technical University, Volgograd, Russia
E-mail: kulevich.vp@gmail.com

The effect of thermal action at 1150°C on the kinetics of phase transformations in FeAl(Cr,Si) / Fe_3Al(Cr,Si) / Fe(Al,Cr,Si) coating on the surface of the Cr15Al5 alloy is studied.

Coatings on the Cr15Al5 alloy were obtained by technology, including its aluminization by immersion in a silumin melt with 12 at. % Si and heat treatment. The heat resistance of the coating was evaluated by changing the content of the main component in the coating, which determines its protective properties (aluminum) in accordance with GOST 9.312–89. The tests were carried out in the air atmosphere of a LOIP LF-7/13-G1 furnace at 1150 °C with an exposure time of 10-500 h. Metallographic studies were performed using an Olympus BX-61 modular metallographic microscope. The phase composition was evaluated by comparing the data obtained using a scanning two-beam electron microscope of the Versa 3D DualBeam system and the Bruker D8 Advance diffractometer.

A metallographic analysis of the structure of the initial sample showed that a clearly distinguishable boundary is observed between a coating with a thickness of ~ 260 μm and the Cr15Al5 alloy 1 mm thick. Carbide inclusions are present along the grain boundaries in the Cr15Al5 alloy. The microhardness of the coating decreases linearly from the surface (~ 3.5 GPa) to the Cr15Al5 alloy (~ 1.6 GPa). A comparison of the data of energy dispersive and X-ray diffraction analysis made it possible to reliably identify the solid solution of Cr and Si in the FeAl intermetallic in the surface layer of the coating.

In the process of high temperature testing, aluminum diffuses into the Cr15Al5 alloy and the redistribution of the alloy components over the sample volume. For 20 h, the minimum aluminum content in the core of the sample increased to ~ 13 at. %, and in the surface layer decreased to ~ 31 at. %. In this case, the microhardness of the coating at the surface remained at the level of 3.5 GPa, and that of the Cr15Al5 alloy increased to 2.0 GPa. After 100 h of exposure, the aluminum content was leveled over the entire thickness of the sample and amounted to ~ 25 at. %. After 500 h exposure, the aluminum content decreased to 18 at. %, and microhardness reached 2.3 GPa.

The high-temperature effect on the layered coating formed on the surface of the Cr15Al5 alloy at 1150 °C leads to the transformation of its phase composition Fe(Al,Cr,Si)/Fe_3Al(Cr,Si)/FeAl(Cr,Si) → Fe(Al,Cr,Si)/Fe_3Al(Cr,Si) → Fe(Al,Cr,Si) due to a decrease in the aluminum content in the surface layer.

Since tests in the selected time range did not provide a decrease in the concentration of aluminum in the surface layer below 10.5 at. %, by extrapolating the experimental data, it was found that at 1150 °C the resulting coating can exhaust its protective properties after about 4000 h.

Flue gases purification the from sulphur and ash at the centrifugal filters

Plashykhin S.V.
National Technical University of Ukraine «Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute», Kiev, Ukraine
E-mail: plashihin@rambler.ru

To date in the world the major environmental problems which caused by fuel combustion associated with pollutants emissions into the atmosphere. Two-stage purification system for flue gas, which is based on a high-performance centrifugal filter using, is designed to solve this problem.

An efficiency of the flue gas purifying system for removing sulphur and ash from boiler gas was studied at an experimental bench (fig. 1). The experiments were carried out with three boiler load modes – 50% (90 kW), 75% (135 kW) and 100% (180 kW).

1– boiler furnace; 2 – slag hopper; 3 – heat exchanger; 4 – solid fuel feed hopper; 5 – auger for fuel supply; 6, 9, 17 – gas outlet; 7 – two-channel centrifugal filter; 8, 11 – hopper for ash and desulphurization products; 10 – six-channel centrifugal filter; 12 – screw feeder for feeding the sorbent; 13 - electric motor of a screw feeder; 14 – sorbent supply pipe; 15 – water supply pipe; 16 – gate for regulating the flow of flue gases; 18 – smoke exhaust; 19 – chimney; 20 – spray nozzle; A, B, C – points for measurements

Fig. 1. Scheme of the experimental stand

The experimental results of the flue gases purifying efficiency research (semi-dry desulfurization system) presented in table. 1.

Table 1. The experimental results of the flue gases purifying efficiency research (semi-dry desulfurization system)

Parameter	Boiler load, kW					
	90		135		180	
	Calculation	Experiment	Calculation	Experiment	Calculation	Experiment
After the boiler						
flue gases volume, m^3/h	408,0	408	612,0	612,0	816,0	816,0
sulphur dioxide concentration, g/m^3	6,293	6,289	6,293	6,712	6,293	6,596
carbon dioxide concentration , g/m^3	371,95	372,17	371,95	369,88	371,95	388,54
oxygen concentration, g/m^3	94,028	94,049	94,028	86,368	94,028	85,981
After the two-channel centrifugal filter						
flue gases volume, m^3/h	412,08	413	618,12	613	824,16	826,0
sulphur dioxide concentration, g/m^3	3,147	3,682	3,147	3,535	3,147	3,624
carbon dioxide concentration , g/m^3	373,39	385,47	373,39	362,54	373,39	378,27
oxygen concentration, g/m^3	97,029	85,267	97,029	89,896	97,029	89,884
After the six-channel centrifugal filter						
flue gases volume, m^3/h	416,20	416	624,30	620	832,40	834
sulphur dioxide concentration, g/m^3	2,832	3,249	2,832	3,286	2,832	3,328
carbon dioxide concentration , g/m^3	373,39	389,65	373,39	361,58	373,39	380,83
oxygen concentration, g/m^3	98,082	89,856	98,082	92,568	98,082	91,714

Experimental studies of the centrifugal filter model have shown its rather high efficiency in the purification of gas emissions from sulfur and ash. This suggests the advisability of its use for cleaning flue gases.

Analysis of the efficiency of purification of gas flows in a centrifugal filter

Semenyuk N.V.[1], Plashykhin S.V.[1,2]
[1]*Institute for Engineering Thermal Physics, NASU, Kiev, Ukraine*
[2]*Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute, Kiev, Ukraine*
E-mail: ecologenergy@ukr.net

To date there is no full and accurate method for calculating the dust collection efficiency of cyclone dust collectors, which would consider all the structural features of the devices and processes occurring in them. Currently, there are several approaches to evaluating the efficiency of cleaning in cyclones. Known methods for calculating cyclones, based on the use of empirical probability functions, describing the parameters of the fractional efficiency of cyclone dust collectors and disperse structure of many types of industrial dust, are not accurate enough. The research is aimed at developing mathematical approaches to evaluating the collection efficiency of particulate matter of different materials by the eight-channel centrifugal filter of a new design [1], which will allow establishing a functional relationship between the collection efficiency of particulates and their diameters for different materials. The pilot studies found that there is a relationship between the overall collection efficiency of particulates and their diameter. Approximation was performed based on the approach [2], according to the specifics of the process. Verification of various types of single-factor relationships was held, the most promising is the functional relationship of the form: $y_i = \frac{x_i}{(a+bx+cx^2)}$, where y_i is the overall collection efficiency of the particulates of the i-type of material, %; x_i is the diameter of the particulates of the i-type of material, mm; a, b, c are unknown coefficients. Summarized results of the mathematical relationships between the overall collection efficiency of particulates and their diameter for different materials are shown in Table 1.

Table 1. The results of constructing the mathematical relationships of collection efficiency of particulates of different diameters

Type of solid material and its properties (density, kg/m3, dispersion)	Form of the mathematical relationship for the efficiency evaluation, %	Estimated relative error, %
Coke, $\rho_n = 3450, \sigma = 2{,}8$	$\eta(d) = \frac{d}{(0.132 - 6.019 \cdot 10^{-3} d + 8.829 \cdot 10^{-4} d^2)}$	11,39
kaolin, $\rho_n = 3300, \sigma = 2{,}5$	$\eta(d) = \frac{d}{(0.038 + 0.024d - 1.627 \cdot 10^{-5} d^2)}$	5,99
lime, $\rho_n = 3260, \sigma = 3$	$\eta(d) = \frac{d}{(0.024 + 0.022d - 1.152 \cdot 10^{-4} d^2)}$	8,86
cement, $\rho_n = 3200, \sigma = 3{,}1$	$\eta(d) = \frac{d}{(0.217 - 7.135 \cdot 10^{-3} d + 4.399 \cdot 10^{-4} d^2)}$	6,78
lignin, $\rho_n = 2300, \sigma = 2{,}2$	$\eta(d) = \frac{d}{(0.416 - 0.018d + 5.381 \cdot 10^{-4} d^2)}$	8,54
sand, $\rho_n = 1800, \sigma = 2{,}9$	$\eta(d) = \frac{d}{(0.171 - 0.022d - 2.182 \cdot 10^{-4} d^2)}$	8,53

As a result of the research the mathematical relationships of the particulate collection efficiency in the centrifugal filter of a new design were constructed. The relationship has the form of a hyperbolic function with three unknown factors. The mathematical relationships of collection efficiency allow calculating the efficiency value with the known diameter of particulates for the material with the same parameters (density, dispersion, etc.).

Thermal decomposition of coal tar in the presence of polymer and catalyst additives

Zhumayeva A.Zh., Mukhametzhanova S.K.
The Karaganda State University of the name of academician E.A. Buketov, Karaganda, Kazakhstan
E-mail: gul_1998-17@mail.ru

In coke-chemical industries when coal is distilled to gas and coke to gas, a by-product coal tar is obtained. It is a unique source of raw materials, as it produces a wide range of valuable products. Pitch, pitch coke, benzene, naphthalene, oil, phenol and other aromatic, heterocyclic compounds are obtained from coal tar by distillation. The total number of substances in the resin is about 10 thousand, of which more than 500 substances have been identified. The quality of the resin is characterized by density, humidity, content of substances insoluble in toluene, quinoline, as well as the yield of fractions (table. 1).

Table 1. Typical characteristic of coal tar

Parameters	Indicators
Density, g/cm3	1,18
Moisture content, %	2,5
Substances insoluble in toluene, %	6,0
Substances insoluble in quinoline, %	2,0
Ash, %	0,15
Naphthalene, %	11
Yield of fractions during distillation, %	to 180°c-5; 180 - 230°c - 9; 230 - 270°c - 10; 270 - 300°c - 5; 300 - 360°c -21;
Pitch yield, %	50

Consideration of physical and chemical methods decomposition of coal tar opens up new opportunities for studying its properties and improving the technology of its processing. This research will study the production of high-tech, targeted commodity products by thermal decomposition of resin in the presence of polymer and catalyst additives. It should be noted the trend of expansion of opportunities for in-depth processing of coal tar and the opening of new areas of application of the resulting products. As the role of coal tar as a raw material source increases. For example, scientists from Republic of Kazakhstan and People's Republic of China have created a technology for obtaining various chemicals and fuels from primary coal tar.

References

[1] Pavlovich O.N. Composition, properties and prospects of coal tar processing. Educational electronic text edition. - Yekaterinburg.: USTU. - 2006. - P.41

[2] Khasanov R.R., Varfolomeev M.A., Emelyanov D.A., Rakhimzyanov A.I. // Chemistry and technology of fuels and oils. 2018. - № 2. P. 5-7.

Кинетика сушки адгезионного покрытия на звукопоглощающем материале

Ковалев П.Е., Абрамов А.В., Липин А.А.
Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия
E-mail: warzen22@mail.ru

Листовые композиционные материалы на основе пенополиуретана с битумной пропиткой получили широкое распространение в автомобильной и авиационной промышленности, строительстве. При их изготовлении на поверхность композиционного материала наносятся функциональные покрытия: адгезионный слой с одной стороны и защитный антиадгезионный слой с другой. Адгезионное покрытие в виде эмульсии наносится на материал равномерным слоем и высушивается в терморадиационной сушилке.

Цель работы – определение влияния параметров сушки на скорость протекания процесса и получение данных для дальнейшего моделирования процесса терморадиационной сушки адгезионного покрытия на звукопоглощающем материале. Экспериментальные исследования проводились по следующей методике. На дно металлической кюветы помещался образец композиционного материала, а тонкий слой клеевой эмульсии формировался на его поверхности. Через определенные промежутки времени измерялись масса образца и его температура. В опытах варьировалась величина плотности теплового потока. Она регулировалась путем изменения расстояния между образцом и источником ИК-излучения.

Рис. 1. Кривые сушки при разной плотности теплового потока от ИК-излучателя.

На рис. 1 показано влияние плотности теплового потока q от ИК-излучателя на конечную влажность адгезионного покрытия $w_к$. За время сушки t=17 минут при q=4400 Вт/м^2 $w_к$=1,6 % мас., при q=3300 Вт/м^2 $w_к$=16 % мас., при q=2950 Вт/м^2 $w_к$ =21,6 % мас. При выражении движущей силы процесса сушки как разности парциальных давлений необходимо знать зависимость парциального давления паров воды над поверхностью адгезионного слоя от его влагосодержания и температуры: $P_п = \psi(U) \cdot P_{НАС}(t)$. В работе экспериментальным путем было определена функциональная зависимость для расчета поправочного коэффициента ψ, которая будет использована при математическом моделировании процесса сушки адгезионного покрытия.

Определение твердостей и температур стеклования эпоксидных композиций, модифицированных полимерными бытовыми отходами

Алексеева К.Д., Аликин М.Б.
Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Санкт-Петербург, Россия
E-mail: alekseeva_kseniya_95@mail.ru

Полиэтилентерефталат (ПЭТ) и поликарбонат (ПК) являются неотъемлемой частью жизни современного человека и широко применяются в таких областях, как машиностроение, медицина, строительство и т.д. Еще в процессе изготовления этих полимеров и во время их эксплуатации появляется большое количество отходов, что вызывает сложности, особенно в случае с поликарбонатом, поскольку он с трудом поддается переработке и утилизации.

Кафедра химической технологии полимеров СПбГТИ(ТУ) проводит исследования в области получения ценных продуктов из вторичного ПЭТ и ПК [1]. В данном исследовании были получены полиамиды на основе выбранных полимеров, пригодные для отверждения эпоксидных смол. В представляемой работе были исследованы такие физико-механические свойства, как твердость и температура стеклования.

Материалы на основе эпоксидной смолы ЭД-20 были отверждены промышленным алифатическим полиамином (ПА) и разработанными полиамидами ПА-Т и ПА-ПК. Композиции имели состав 10 м.ч. отвердителя на 100 м.ч. смолы и выдерживались при комнатной температуре.

Твердость материалов испытывали по методу Бринелля. Температуры стеклования определялись методом термомеханический анализа на модифицированном консистометре Хепплера при подобранной из значений твёрдости нагрузке в 110 Н [2]. Полученные значения твердости, чисел упругости, пластичности и температур стеклования представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Величина твердости, числа упругости и пластичности для эпоксидных композиций на основе ПА, ПА-Т и ПА-ПК, а также их температуры стеклования.

Отв.	H_B, МПа	У, %	П, %	$T_{ст}$, ˚С
ПА	100	80	20	59
ПА-Т	145	93	7	59
ПА-ПК	166	95	5	59

Список литературы

[1] Аликин М.Б., Литосов Г.Э. // Инновационные материалы и технологии в дизайне. Тезисы докладов IV Всероссийская научно-практическая конференция с участие молодых ученых. – СПб: СПбКиТ, 2018. С. 10-11.
[2] Крыжановский В.К. СПб: Профессия, 2005. С. 111-119.

Применение молочной кислоты для улучшения качества каракулевых шкур

Садирова С.Н., Алиева Н.И.
Бухарский инженерно-технологический институт, Бухара, Узбекистан
E-mail: nasiba.aliyeva.67@mail.ru

Хлебное квашение и мягчение являются классическими способами выделки меховых шкур и длительное время применялись при обработке всего ассортимента мехового сырья, так как обеспечивали наиболее высокое качество кожевой ткани. Большая длительность квашения и нерациональное использование муки в процессах брожения и кислотообразования обусловлены постепенным снижением pH раствора к концу квашения ниже оптимального значения для действия комплекса растительных ферментов и незначительным гидролизом крахмала с образованием смеси органических кислот. Для квашения каракулевых шкур практический интерес представляет испытание молочной сыворотки, полученной из отходов молочного производства и содержащей в своем составе молочную кислоту.

Нами исследован процесс квашения шкур чистопородного каракуля с применением молочной сыворотки. При этом использовали 50%-ные, 75%-ные и 100%-ные концентрации молочной сыворотки. Несколько образцов каракулевых шкурок после отмочных операций и мездрения обрабатывали в соответствующих квасильных растворах. Параллельно этим процессам было проведено квашение каракулевых шкурок ячменной мукой. Перед загрузкой шкурок проверяли кислотность растворов и добавляли поваренную соль из расчета 40 г/л. Кислотность растворов в пересчете на уксусную кислоту составила соответственно 1,5г/л; 2,3г/л и 4.4г/л. Квашение проводили при температуре 35^0С.

Кислотность в процессе квашения постепенно нарастала и на шестой день она достигла 12 г/л в пересчете на уксусную кислоту в квасильном растворе, где применяли молочную сыворотку 100%-ной концентрации, а также 5,7г/л и 7,3г/л в квасильных растворах 50%-ной и 75%-ной концентрации молочной сыворотки соответственно. Конец квашения в растворе молочной сыворотки 100%-ной концентрации определяли по достижению разрыхленности кожевой ткани и появлению незначительного ослабления волоса на паховых участках шкурок.

Анализ поглощения ИК-спектров различных полипептидов и белков позволяет получить информацию о конформации их молекулярных цепей, а также дает возможность определить внутримолекулярные или межмолекулярные взаимодействия в полимерах, обусловленные водородными связями, и установить природу взаимодействия белков с различными дубящими соединениями. Анализ полученных методом ИК-спектроскопии результатов позволяет сделать выводы о перспективах использования молочной сыворотки для квашения каракулевых шкурок.

Влияние катионного пав на гидродинамический размер частиц сульфатного мыла и его составляющих

Андранович О.С., Пугаев В.С., Демьянцева Е.Ю.
Санкт-Петербургский Государственный университет промышленных технологий и дизайна Высшая школа технологии и энергетики, Санкт-Петербург, Россия
E-mail: ilonichka3377@mail.ru

Одна из актуальных проблем - это выделение из отработанных щелоков органических веществ, являющихся вторичными продуктами производства - сульфатное мыло водно-солевой коллоидный раствор сложной смеси натриевых солей смоляных и жирных кислот, неомыляемых веществ, лигнина[1-2]. Для интенсификации выделения сульфатного мыла в работе было рассмотрено введение КПАВ (катамин АБ) в раствор сульфатного мыла и в олеат натрия, являющийся основным компонентом сульфатного мыла. Методом динамического светорассеяния был определен радиус частиц дисперсной фазы растворов сульфатного мыла и олеата натрия при введении добавки.

Рис.1. Агрегация частиц сульфатного мыла и олеата натрия при введении катамина АБ.

Список литературы

[1] Богомолов Б.Д., Буцаленко В.С., Осташенко М.И., Мариев А.А. // Лесохимия и подсочка: обзор. информ. М.: ВНИПИЭИлеспром, 1989. № 1. С. 28.
[2] Владимирова Т.М., Соколов О.М., Третьяков С.И. // Материалы Междунар.конф. «Физикохимия лигнина». Архангельск, 2005. С. 157–160.

Энергоэффективная рекуперация отработанных отбельных земель с целью внедрения в масложировую промышленность.

Андронова А.А.[1], Воротынцев А.В.[1], Кузьмин А.В.[2]
[1]*Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева, Нижний Новгород, Россия*
[2]*АО НМЖК, Нижний Новгород, Россия*
E-mail: komrad.ava75@yandex.ru

Отбельные земли по своей природе представляют собой бентонит, содержащий основной минерал – монтмориллонит (слоистый силикат). Отбельные земли широко используются в масложировой промышленности по всему миру, которые, в качестве сорбентов, способны обесцвечивать различные масла, путем поглощения высокомолекулярных соединений, входящих в их состав. Сущность технологического процесса заключается в фильтрации масла через отбельную землю. Отбеливание осуществляется в специальных аппаратах, при температуре 100 - 105 °С, под вакуумом. Пористая структура минерала способствует поглощению высокомолекулярных соединений в результате которого увеличивается «масличность» минерала до уровня 20-25%. Получается, что на каждый килограмм отбельной земли приходится 200-250 г масла, адсорбируемого в процессе рафинации. Общий расход отбельной земли при рафинации сырых растительных масел составляет 5 - 15 кг на тонну масла. В мировой масложировой промышленности рафинируется порядка 120 млн. тонн/год, что соответствует потреблению отбельных земель в глобальных количествах - 1,2 млн. тонн. В Российской Федерации эта цифра достигает 70 000 тонн/год. В связи с этим существует очевидная потребность преобразования отработанного сырья отбельных земель в коммерчески востребованные продукты (на сегодняшний день отходы утилизируются на полигонах, 4 класс опасности). Кроме того, отработанные отбельные земли имеют высокую площадь поверхности и легко самовоспламеняются.

В работе проведен широкий спектр физико-химических исследований для определения изменения структуры отбельных земель методами сканирующей и атомно-силовой микроскопии в процессе рафинации. Определены структурные характеристики (удельная поверхность BET/STSA, объем и распределение пор по размерам). Методами EGA-MS анализа установлены температуры десорбции различных высокомолекулярных соединений из объектов исследования. Кроме того, установлен состав десорбируемых масел методом хромато-масс спектрометрии. Проведен сравнительный анализ различных методов рекуперации (экстракция растворителями, кавитационная обработка, промывание, ультразвуковая обработка, сверхкритическая флюидная экстракция) отработанных отбельных земель для их последующего возвращения в технологический цикл производства.

Список литературы

[1] Nwabanne J.T., Ekwu F.C. // Int.JMSE multidisciplinary sciences and engineering. 2013. № 1 (4) .С.20-25.

Влияние температуры на поляризационные кривые осаждения родия в электрохимической ячейке с катионообменной мембраной

Аринова А.Б., Дмитриенко В.П.
Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Томск, Россия
E-mail: ab.arinova@mail.ru

При исследовании кинетических закономерностей электроосаждения покрытий металлами на катоде в гальванотехнике широко применяются различные методы, в том числе и температурно-кинетический метод, предложенный М.И. Темкиным [1] для процесса электрохимического выделения водорода и развитый в дальнейшем применительно к процессу осаждения металлов С.В. Горбачевым [2].

Для определения лимитирующей стадии катодного процесса и оптимальной температуры электролиза электрохимическую ячейку помещали в термостат А6, подавали напряжение на ячейку и снимали поляризационные кривые.

Рис. 1. Зависимость плотности тока от потенциала, при разной температуре

Исследования показали, что лимитирующей стадией процесса электроосаждения родия в интервале температур 20–60 ^{0}С является в основном диффузионный процесс ($W_{каж}$ = 30128 Дж/моль·град), причем конвекция частично уменьшает диффузионные ограничения. Повышенная температура в изученных пределах практически не влияет на состояние ионообменной мембраны, механическая прочность ее изменилась мало, а падение напряжения на ячейке в случае применения мембран изменилось незначительно, на 40–80 мВ.

Список литературы

[1] Темкин М.И. // Журнал неорганической химии. 1948. Т. 22. С. 1081-1089.
[2] Горбачев С.В. // Журнал неорганической химии. 1950. Т.24. № 7. С.888-896.

Использование отходов угля и полимерного сырья в производстве строительных материалов с применением микроволновой активации

Арнт О.В.[1], Жакина А.Х.[1], Василец Е.П.[1], Акжолтай А.Н. [1], Арнт Д.Г.[2]
[1]*Институт органического синтеза и углехимии РК, Караганда, Казахстан*
[2]*Абайское районное Управление контроля качества и безопасности товаров и услу», Абай, Казахстан*
E-mail: oxana230590@mail.ru

В настоящее время значительный интерес имеют исследования, связанные с разработкой новых методов получения композитных материалов на основе отходов угледобычи и полимерного сырья с использованием волнового воздействия и изучением их свойств. Сочетание отходов угледобычи (ГП) с полимерами приводит к созданию новых композитных материалов, свойства которых количественно и качественно отличаются от свойств каждого из его составляющих. Следует отметить, что крайне мало внимания уделено разработке композиционных материалов на основе горелых пород с синтетическими полимерами для строительной отрасли. В последние годы, в связи с реализацией национального проекта РК «Доступное жилье 2020», влекущего увеличение выпуска строительных материалов, отечественная строительная индустрия переживает определенный подъем. Первое место по объемам производства среди строительного материала занимают полимербетон и керамический кирпич.

На сегодня производство строительных материалов – одна из самых материалоемких отраслей народного хозяйства, поэтому рациональное использование сырьевых ресурсов является решающим фактором ее успешного развития в условиях проводимой экономической реформы. За счет вовлечения промышленных отходов возможно кардинально изменить параметры сырьевой базы региона, так как из них могут быть изготовлены практически все основные строительные материалы. В связи с этим, назрела необходимость использования в строительных материалах техногенного сырья и желательно с минимальными затратами на их переработку.

Впервые с использованием методов сополимеризации и сополиконденсации в условиях микроволновой активации получены новые композитные материалы многоцелевого назначения на основе отходов угледобычи в комбинации с полимерным сырьем. В качестве наполнителя для композитных материалов использован отход угледобычи, горелая порода, в качестве матрицы синтетические полимеры (полистирол, МФС) в комбинации с гуматом натрия. Варьируя состав матрицы и наполнителя, увеличена механическая прочность композитов. Применение микроволновой активации приводит к сокращению времени синтеза.

Работа выполнена при финансовой поддержке программы № BR05236438 МОН РК.

Разработка новых мембранных материалов на основе ионных жидкостей

Атласкина М.Е., Мохначев Н.А., Суровикина Г.П., Махонина М.Н., Казарина О.В., Воротынцев И.В.
Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева, Нижний Новгород, Россия
E-mail: m.e_salnikova@mail.ru

В настоящее время одной из наиболее интенсивно развивающихся технологий очистки газов, соответствующей общемировым тенденциям по сокращению энерго- и материалозатрат, являются мембранные технологии. Согласно последним тенденциям развития научных работ в этой области преодолеть ограничения, существующие в мембранной очистке, позволяет класс композиционных полимерных мембран на основе полимерных ионных жидкостей (ПИЖ), импрегнированных фазой ионной жидкости (ИЖ). Материалы на основе композиций ПИЖ/ИЖ представляют особый интерес, так как сочетают уникальные свойства мономерных ИЖ (малая летучесть, термическая стабильность, низкая воспламеняемость и высокая ионная проводимость), с возможностью управления их физико-химическими свойствами, и полимерных характеристик. В настоящей работе планируется синтез ранее неизученных полимерных ионных жидкостей. Будут разработаны новые подходы к получению композиционных газоразделительных мембран.

Рис. 1. АСМ-визуализация поверхности: а – полимерной пленки на основе pVBTEA-Cl, сформированной на подложке УФФК-1; б – подложки УФФК-1.

В настоящее время проведен синтез ряда мономеров с реакционноспособными винильными группами на основе четвертичных аммониевых солей, и получен, методом радикальной полимеризации, ПИЖ (поливинил-4-бензил-триэтиламмония хлорид), а также проведено исследование морфологии селективного слоя композиционных мембран на основе poly[VBTEA][Cl] методом атомно-силовой микроскопии.

Исследование выполнено за счет гранта РНФ № 18-19-00453.

Термическое окисление жирных кислот, полученных из соапстока

Баев Д.С., Воротникова О.В., Гречко А.Н., Протопопов А.В.
Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова, Барнаул, Россия
E-mail: a_protopopov@mail.ru

В ходе работы было исследованы химические превращения жирных кислот, полученных по ранее разработанной методике [1], происходящие при термической обработке в различных условиях. Полученные продукты исследовали методом ИК-спектроскопии, на произошедшие изменения в структуре жирных кислот.

Продукты, полученные термической модификацией в присутствии оксида марганца и гидроксида кальция при температурах 160^0, 170^0 и 180^0 С изменяли свою вязкость с ростом температуры обработки, если обработанный при 160^0 С продукт незначительно изменил свою вызкость по сравнению с исходными жирными кислотами, то при 170^0 вязкость увеличилась в два раза, а при 180^0 С уже не обладал текучестью и представлял собой мазеподобный продукт.

ИК- спектры полученных продуктов показывают образование винильных групп и увеличение их количества с ростом температуры обработки. Также, в отличии от исходных кислот, наблюдается образование кетонной связи, что может говорить о конденсации карбонильной группы и винильной связи. Анализ на кислотное число показал уменьшение значения при повышении температуры обработки. Так, если для исходных кислот значение составляло 108, то для продукта после обработки при 160^0 С значение составило 74, при 170^0 С составило 69, при 180^0 С произошло возрастание до 81, что может объясняться разложением остаточного триглицерида. Значение йодного числа с повышением температуры увеличивается с 20,2 для исходных кислот, до 38,1 для продукта, модифицированного при 160^0 С, 42,3 при 170^0 С, для продукта термической модификации полученного при 180^0 С значение йодного числа уже снижается до 31,7, что объясняется взаимодействием винильных групп с карбоксильными группами жирных кислот.

Список литературы

[1] Протопопов А.В., Вагина Д.С., Тупилкина В.А. // Проблемы научной мысли, 2019, №5, с. 3-6

Синтез биодизельного топлива из различных растительных масел

Бальжанова А.Т., Белозерцева Н.Е., Киргина М.В.
Томский политехнический университет, Томск, Россия
E-mail: balzhanova98@mail.ru

В современном мире альтернативной энергетике уделяется большое внимание в связи с увеличением объемов потребления топлив, а также необходимостью снижения выбросов в окружающую среду. Одним из наиболее популярных альтернативных топлив является биодизельное топливо (БиоДТ), характеристики которого значительно рознятся в зависимости от исходного сырья и методики синтеза. В связи с этим было рассмотрено влияние типа сырья (растительного масла) на выход целевого продукта и его основные характеристики. В качестве исходного сырья для получения БиоДТ были использованы подсолнечное, кукурузное и льняное нерафинированные пищевые масла. Синтез БиоДТ проводился в избытке этанола (молярное соотношение масло: этанол – 1: 9) с использованием в качестве катализатора KOH (концентрация – 1 % мас. от общей реакционной массы) при постоянном перемешивании. Реакция протекала в течение 6 часов при температуре 75 °C. Выход БиоДТ, полученного из различных масел (продукт, полученный из подсолнечного масла – ПМ БиоДТ; из кукурузного масла – КМ БиоДТ; из льняного масла – ЛМ БиоДТ), представлен в табл. 1. Результаты определения физико-химических свойств [1, 2], полученных БиоДТ, представлены в табл. 2.

Таблица 1. Выход БиоДТ из различных масел

Характеристика	ПМ БиоДТ	КМ БиоДТ	ЛМ БиоДТ
Выход, %	53,39	73,06	67,06

Таблица 2. Физико-химические свойства полученных БиоДТ

Характеристика	ПМ БиоДТ	КМ БиоДТ	ЛМ БиоДТ
Динамическая вязкость при 20 °C, мПа·с	26,149	22,860	17,841
Кинематическая вязкость при 20 °C, мм^2/с	28,585	25,147	19,448
Плотность при 15 °C, кг/м^3	917,0	913,3	919,9

Как можно видеть наибольший выход БиоДТ наблюдается для кукурузного масла, наименьший – для подсолнечного масла. Из полученных результатов следует, что наиболее предпочтительным сырьем для синтеза БиоДТ с точки зрения выхода продукта и его плотности является кукурузное масло, с точки зрения вязкости – льняное масло.

Список литературы

[1] ISO 12185:1996 http://docs.cntd.ru/document/461918393
[2] ГОСТ 33-2016 http://docs.cntd.ru/document/1200145229

Переработка высоковязкого гранулята полиамида-6

Баранников М.В., Голубева М.А., Нуров Б.С., Колтышев Д.Р., Лучкин Н.В.
Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия
E-mail: newmichael2014@gmail.com

При подготовке гранулята полиамида-6 (ПА-6) к процессам переработки нормируют такие его свойства, как содержание низкомолекулярных соединений (НМС): капролактама (КЛ) и его олигомеров (ОЛ), и относительная вязкость. Существуют 2 альтернативных способа подготовки гранулята к процессам переработки: экстракция НМС и совмещенная сушка-демономеризация (ССД).

Был изучен непрерывный процесс ССД при температуре - 160°С, массе гранулята - 20±0,25 г, скорости подачи газа - 36 л/ч, времени процесса - 60 ч. Свойства исходного и полученного таким способом гранулята приведены в таблице 1.

Таблица 1.

Гранулят	[КЛ],%	[НМС],%	[ОЛ],%	$\eta_{отн}$	ММ
Высоковязкий	Исходный образец				
	6,63±0,22	9,37±0,03	2,74±0,03	2,24±0,02	14000
	Образец после экстракции				
	0,00±0,00	0,32±0,10	0,32±0,10	2,29±0,02	15000
	Образец после совмещенной сушки-демономеризации				
	0,50± 0,03	1,61± 0,05	1,11± 0,05	3,15; 3,16	24000
	0,45± 0,10	1,50± 0,15	1,05± 0,15	3,17; 3,18	25000

Подготовленные образцы подвергли переработке с помощью процесса повторного плавления при Т=270°С, τ=15 мин. Свойства образцов гранулята полиамида-6 после проведения повторного плавления представлены в табл. 2.

Таблица 2.

Гранулят	[КЛ],%	[НМС],%	[ОЛ],%	$\eta_{отн}$	ММ
Высоковязкий	Образец после экстракции и повторного плавления				
	1,66±0,14	2,53±0,10	0,87±0,10	2,40±0,01	16000
	Образец после совмещенной сушки-демономеризации и повторного плавления				
	1,09± 0,06	2,56±0,01	1,47±0,01	3,24±0,01	25000
	1,08±0,02	2,42±0,03	1,34±0,03	3,27±0,01	26000

Полученные данные свидетельствуют о том, что совмещенная сушка-демономеризация является более оптимальным процессом подготовки гранулята ПА-6 к процессам переработки, т.к. содержание НМС в готовом продукте является практически одинаковым вне зависимости от вида подготовки к переработке, при этом его относительная вязкость и молекулярная масса повышаются до необходимых значений.

Оптимизация параметров технологического процесса эматалирования алюминиевых сплавов

Басова Н.А., Евреинова Н.В.
Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), кафедра технологии электрохимических производств, Санкт-Петербург, Россия
E-mail: basovanataleks@mail.ru

Поиск оптимальных условий является одной из наиболее распространенных научно-технических задач. Они возникают в тот момент, когда установлена возможность проведения процесса и необходимо найти наилучшие – оптимальные – условия его реализации.

Эматалирование – получение непрозрачных эмалеподобных анодных пленок. Этот процесс является частным случаем анодного оксидирования. Главным их отличием является наполнение пор эматаль-пленок продуктами гидролиза основной соли электролита. Эматалирование применяют для декоративной отделки алюминия и его сплавов, для защиты от коррозии и как износостойкое покрытие в некоторых случаях[1].

Для процесса эматалирования, в отличие от процесса анодирования, характерны:

- меньшая пористость покрытий (объем пор 1,3-5,0 %);
- высокая износостойкость и термостойкость получаемых пленок;
- пониженные требования к механической или электрохимической обработке поверхности;
- бóльшие значения пробивного напряжения (до 500 В).

В работе исследовались анодные пленки, полученные из калий-титанил щавелевокислого электролита эматалирования на поверхности образцов из алюминиевого деформируемого сплава АМг6.

Для выполнения оптимизации процесса эматалирования алюминия был выбран метод полного факторного эксперимента[2]. В качестве критерия оптимальности выбрана толщина пленки, как наиболее просто определяемое свойство пленок. Оптимизирующие факторы эксперимента – температура электролита, конечное напряжение системы, продолжительность процесса, анодная плотность тока. Оптимизирующие факторы были выбраны в процессе предварительных экспериментов, в которых определялись те факторы, которые наиболее сильно влияют на качество пленок.

Список литературы

[1] Аверьянов, Е.Е. Справочник по анодированию. М.: Машиностроение, 1988. 224 с.
[2] Хамханов К.М. Основы планирования эксперимента. Методическое пособие / Улан-Удэ: Изд-во Восточно-Сибирского государственного технологического университета, 2001. 94 с.

Экспериментальное исследование кинетики терморадиационной сушки форполимера полиакриламида

Бобкова Ю.А., Тортева Д.С., Липин А.А.
Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия
E-mail: yulkabobkova-97@mail.ru

Форполимер полиакриламида, полученный полимеризацией акриламида в концентрированном водном растворе, с целью получения твердого гранулированного продукта подвергают сушке. Для получения водорастворимого полимера необходимо поддерживать заданную температуру и не допускать снижения влажности полимера ниже предельно допустимого значения. Цель работы – установление влияния параметров процесса (плотности теплового потока от ИК-излучателя, толщины слоя форполимера) на скорость его протекания и свойства получаемого полимера.

Экспериментальные исследования проводились по следующей методике. Полученный полимеризацией в концентрированном (20-30 %) водном растворе акриламида форполимер полиакриламида разливался в металлические кюветы, которые помещались под ИК-излучатель. Плотность теплового потока от излучателя регулировалась путем изменения расстояния между ним и образцом форполимера. В ходе сушки через определенные интервалы времени измерялись температура и масса форполимера. Кроме того, через каждые 20 минут отбирались пробы для измерения вязкости. В опытах варьировалась величина плотности теплового потока от излучателя и толщина слоя образца форполимера.

Рис. 1. Кривые сушки при плотности теплового потока q=2220 Вт/м^2 и различных значениях толщины слоя форполимера R: 1 – R=4 мм; 2 – R=2 мм; 3 – R=1 мм

Установлено, что уменьшение толщины слоя позволяет сократить продолжительность сушки (рис. 1). Увеличение плотности теплового потока в 1,7 раза при одной и той же толщине образца значительно сокращает продолжительность сушки, однако при этом внутренние слои форполимера нагреваются до 160 °С, что приводит к протеканию побочных реакций сшивки. Это вызывает образование нерастворимого полимера. Поэтому увеличение удельной тепловой мощности выше 2220 Вт/м^2 нежелательно.Об изменении молекулярной массы полимера судили по величине вязкости его 1%-го раствора. Выявлено, что вязкость в процессе сушки возрастает в 3,5 раза. Это свидетельствует о протекании совместно с сушкой процесса полимеризации.

Синтез и свойства противотурбулентных присадок на основе (со)полимеров высших алкил(мет)акрилатов

Большакова Е.А., Арифуллин И.Р.
Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева, Нижний Новгород, Россия
E-mail: ea_panina@mail.ru

В настоящее время наблюдается стойкий интерес к использованию различных полимерных добавок для транспортировки нефти и нефтепродуктов. Одним из важных типов таких добавок являются противотурбулентные присадки (ПТП), введение которых в количестве 30-50 г/т позволяет увеличить пропускную способность нефтепроводов и снизить общие энергозатраты на перекачку нефти.

В рамках данной работы был получен ряд образцов ПТП на основе полиалкил(мет)акрилатов. Синтез проводили методом эмульсионной полимеризации в водной среде при 45 °С в присутствии ионогенных (Disponil AES 60) или неиногенных (Неонол АФ 9-12) поверхностно-активных веществ. В качестве инициирующей системы применяли смесь персульфата аммония и метабисульфита натрия. Конверсия мономеров составила более 98 %. Основные физико-химические характеристики некоторых синтезированных ПТП представлены в таблице 1.

Таблица 1. Характеристика синтезированных ПТП.

№ образца	Внешний вид	Доля активного вещества, %	Кин. вязкость при 25 °С, сСт	Доля остаточного мономера, %	Молекулярная масса полимера, усл. ед.
1	Суспензия белого цвета	41,10	7,95	0,75	1496100
2	Суспензия белого цвета	34,51	3,83	0,63	4739500
3	Суспензия белого цвета с опалесценцией	42,70	8,53	0,00	1858300

Следует отметить, что седиментационная устойчивость (время начала расслоения) полученных суспензий очень высокая (30 дней и более).

Первичная оценка противотурбулентных свойств данных образцов была проведена на лабораторном турбореометре капиллярного типа. Данный метод показал плохую воспроизводимость результатов, поэтому дальнейшие исследования планируется провести на пилотной испытательной установке, являющейся изолированной замкнутой гидравлической системой и имитирующей реальное течение нефти по трубопроводу. Принцип действия экспериментального стенда основан на регистрации параметров течения (давлений и расхода) нефти или нефтепродуктов в измерительном участке трубопровода до и после введения ПТП.

HLaY цеолитный катализатор на основе модифицированной алюминием Н-формы каолинита в крекинге вакуумного газойля и смеси его с мазутом

Борисова А.Е., Жумадуллаев Д.А., Акурпекова А.К., Закарина Н.А., Волкова Л.Д., Ким О.К.
Институт топлива, катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского, Алматы, Казахстан
E-mail: kimolya82@mail.ru

Целью работы было исследование каталитической активности композитного HLaY цеолитсодержащего катализатора на основе модифицированной алюминием Н-формы каолинита Павлодарского месторождения в крекинге вакуумного газойля (ВГ) с концом кипения 532^{0}С и смеси его с мазутом (30%) с содержанием серы 2.5%. Крекинг проводили в реакторе со стационарным слоем катализатора и хроматографическим анализом продуктов. Модифицирование Н-формы каолинита осуществляли методом пропитки раствором нитрата алюминия По данным рентгено-флуоресцентной спектроскопии содержание компонентов в катализаторе составляет, %: Na_2O - 0.1, MgO -0.1, Al_2O_3 -35.56, K_2O-0.07, SiO_2 -57.98, CaO -0.1, TiO_2 -0.92, Fe_2O_3 - 3.34, La_2O_3-1.75. По данным РФА кислотная активация не разрушает структуру каолинита. Удельная поверхность образца (БЭТ) - 132.4м^2/г, содержание мезопор -67.5%. Суммарная кислотность катализатора - 73мкмольNH_3/г, содержание сильных к.ц.-36.2%. Сравнительные данные по крекингу ВГ и смеси ВГ с мазутом приведены в таблице.

Таблица 1. Крекинг ВГ и смеси ВГ с мазутом на AlHK-1проп+HLaY

Выход продуктов крекинга, % мас	ВГ		ВГ+ мазут		
	450^{0}С	500^{0}С	450^{0}С	500^{0}С	550^{0}С
Газ	4.3	12.0	8.0	10.4	6.0
Бензин	34.6	30.2	21.4	18.0	22.4
Кокс	8.0	7.7	9.0	10.1	8.3
Легкий газойль	32.1	30.0	39.8	35.9	39.8
Тяжелый газойль	20.9	22.2	26.3	23.3	29.5
Потери	2.1	2.3	2.2	2.3	2.3
Конверсия	79.0	80.1	78.2	74.4	76.5
Сумма светлых продуктов	66.7	60.2	61.2	53.9	62.2
Октановое число	85	85	85	85	85

Выход бензина при крекинге ВГ (34.6%) больше, чем в крекинге смеси (21.4%), а легкого газойля (ЛГ) – больше, чем в крекинге ВГ, при всех температурах. Характерной особенностью бензинов крекинга на синтезированном катализаторе является небольшое содержание ароматических углеводородов 19.9 - 24.1% (бензол 1.3-1.5%) и высокое содержание олефинов.

Для практического использования бензина крекинга, полученного на исследованном катализаторе на основе каолинита, нужна, таким образом дополнительная гидроочистка.

Работа выполнена при поддержке гранта МОН РК AP05132064.

Изучение влияния технологических параметров на процесс каталитической депарафинизации при производстве дизельных топлив

Быкова В.В.
Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Томск, Россия
E-mail: violetta.gneusheva@gmail.com

Для России в связи с особенностями климатических условий и географического положения возникла необходимость в производстве большего объема зимнего и арктического дизельного топлива с улучшенными характеристиками эксплуатации при низких температурах окружающей среды. Целью работы является исследование производства зимнего и арктического дизельного топлива в процессе каталитической депарафинизации. Задачи: исследовать влияние технологических параметров на процесс каталитической депарафинизации. Основные реакции процесса депарафинизации включают гидрокрекинг молекул н-парафинов С17-С27 и изомеризацию С5-С16. Молекулы н-парафинов обладают положительными температурами застывания, что неприемлемо для данного вида топлива [1].

Исследование влияния температуры показало, что, увеличивая температуру процесса депарафинизации, содержание н-парафинов в продукте уменьшается. Предельная температура фильтруемости также снижается. То есть, улучшаются низкотемпературные свойства дизельных топлив, но при этом выход целевого продукта снижается. Это связано с тем, что протекают реакции крекинга с образованием бензиновой фракции и газа.

С увеличением температуры выкипания в разных фракциях сырья содержание н-парафинов снижается. Так как содержание н-парафинов в продукте уменьшается, то ПТФ продукта будет снижаться, так как ПТФ имеет пропорциональную зависимость с содержанием н-парафинов, т.е. чем меньше н-парафинов в продукте, тем ниже ПТФ. Выход продукта имеет обратно пропорциональную зависимость от температуры выкипания сырья.

При увеличении объема объема переработанного сырья активность катализатора снижается. С повышением активности катализатора содержание н-парафинов в продукте снижается, так как высокая активность катализатора обеспечивает более полный процесс крекинга, в результате которого н-парафины подвергаются более глубокой депарафинизации.

В результате изучения процесса производства зимнего и арктического дизельного топлива в процессе каталитической депарафинизации было исследовано влияние технологических параметров на данный процесс.

Список литературы

[1] Агаев С.Г., Глазунов А.М. // Тюмень: ТюмГНГУ, 2009. 145 с.

Изучение влияния технологических параметров на процесс «Цеоформинг» при производстве высокооктановых автобензинов

Быков Р.А., Быкова В.В.
Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Томск, Россия
E-mail: violetta.gneusheva@gmail.com

Важнейшим процессом получения высокооктановых бензинов на большинстве нефтеперерабатывающих заводов является риформинг. Но алюмоплатиновый катализатор, используемый в данном процессе, является весьма чувствительным к азотсодержащим и сернистым соединениям, в связи с чем необходима предварительная подготовка сырья, что приводит к дополнительным капитальным и эксплуатационным затратам. Перспективной альтернативой риформингу может служить процесс каталитической переработки стабильного газового конденсата (СГК) на цеолитных катализаторах, которые отличаются селективностью действия, стабильностью, высокой стойкостью к сернистым соединениям и повышенной активностью [1]. Кроме этого, данный процесс не требует использования водородсодержащего газа и позволяет перерабатывать сырье, имеющее температуру выкипания 120-250 °С, в автомобильные бензины. Первой стадией создания математической модели химико-технологического процесса является разработка формализованной схемы превращения веществ на основе данных термодинамического анализа протекающих реакций. Таким образом, целью данной работы является проведение термодинамического анализа превращений СГК при технологических параметрах реализации процесса цеоформинга.

Для достижения поставленной цели были проанализированы хроматограммы СГК и продуктов его переработки на цеолите при температуре 375 °С, давлении 2,5 МПа. В результате анализа хроматограмм сбыли составлены списки веществ, содержание которых в сырье и продуктах превышает 1 % мас. Полученный список для сырья включает в себя 19 веществ; для продуктов включает в себя 34 вещества. Далее, для выбранных углеводородов, был составлен перечень теоретически возможных реакций. Основываясь на представлениях о механизме превращения углеводородов на цеолитных катализаторах, были рассмотрены следующие типы реакций: циклизация, гидрирование, изомеризация, крекинг, дегидрирование.

На следующем этапе исследования с помощью программного пакета «Gaussian» был осуществлен расчет энтальпии и энтропии теоретически возможных реакций, протекающих на цеолитном катализаторе.

В результате данной работы был проведен термодинамический анализ реакций и определены протекающие реакции с учетом специфики катализатора.

Список литературы

[1] Степанов В.Г., Ионе К. //Химическая промышленность, 1999. №10. С. 3-8.

Комплексоны, производные янтарной кислоты, в анализе кислотности пищевых продуктов и контроле содержания в них нитрат-ионов

Варламова А.А., Никольский В.М.
Тверской государственный университет, Тверь, Россия
E-mail: varlamova-1995@mail.ru

Качественные продукты питания в настоящее время являются одним из важнейших факторов для здоровья человека. Поэтому мы предлагаем бережный контроль электрофизических параметров и содержания ионов в пищевых продуктах. Для этого нами создана индикаторная бумага экспресс-анализа содержания нитратов и универсальный электролитический ключ для измерения кислотности, содержания нитратов, а также спелости плодов, ягод и овощей без нарушения их целостности.

Нами получен патент на полезную модель для анализа нитрат-ионов в растворах. Первый слой этой модели пропитан раствором экологически безопасного комплексона - N-(карбоксиметил)аспарагиновой кислоты; второй слой содержит цинковый порошок, а в третьем слое, присутствует диметил-1-нафтиламин для осуществления реакции Грисса [1]. Для совершенствования индикаторной бумаги экспресс-контроля содержания нитратов нами предложено в слое с тестом Грисса вместо 1-нафтиламина использовать диметил-1-нафтиламин, который не является канцерогеном, однако, по химическому действию аналогичен 1-нафтиламину и может с успехом применяться в составе реактивов для анализа нитрат-ионов

С помощью созданного нами электролитического ключа можно определять в ягодах, плодах и овощах такие электрофизические параметры, как кислотность (pH), электросопротивление , а также содержание нитратов, при сохранении целостности испытуемого объекта. Для определения кислотности (pH) исследуемого объекта или содержания в нем интересующих ионов (например, нитрат-ионов) в ягоды, плоды или овощи втыкаются два разовых стерильных шприца, в которых игла и шприц заполнены насыщенным раствором хлорида калия, а вместо поршней шприцов свободно вставляются стандартные электроды (измерительный и электрод сравнения). Электроды подключаются к иономеру, фиксирующему искомый параметр [2].

Работа выполнена при поддержке Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере (Проект №42967).

Список литературы

[1] Патент на полезную модель №169694, опубл. 28.03.2017 / Варламова А.А., Гюльханданьян Е.М., Никольский В.М., Гридчин С.Н.
[2] Патент на полезную модель РФ № 163512, опубл. 20.07.2016 / Никольский В.М., Логинова Е.С., Лукьянова Н.И., Веселова К. А

Получение неравновесной фазы фосфата кальция-германия со структурой гидроксиапатита методом СВС

Ветохин В.Г., Муханова Е.А.
Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону, Россия
E-mail: slava_vetokhin@mail.ru

Замещенные фосфаты кальция представляют большой интерес для медицины в связи с близостью их структур к структуре гидроксиапатита, основного компонента зубов и костей [1]. Наиболее широко в литературе описаны исследования кремний-замещенных фосфатов [2]. Целью нашей работы было исследование биохимических свойств у германий-замещенных фосфатов кальция, родственных структурно широко изученным кремний-замещенным аналогам. С использованием метода СВС нами был получен фосфат состава $Ca_5(GeO_4)(PO_4)_2$ со структурой гидроксиапатита. Фазовый состав был установлен с использованием рентгенофазового анализа (рис. 1).

Рис. 1. Рентгенограмма продукта состава “$Ca_5(PO_4)_2GeO_4$”, синтезированного методом СВС

Распределение частиц по размеру (рис. 2) было оценено с использованием метода FW 1/5/4/5 M [4]. Средний размер частиц составил порядка 350 нм.

Рис. 2. Распределение размеров частиц фазы со структурой гидроксиапатита

Таким образом, было установлено, что подобранные условия синтеза приводят к образованию термодинамически неустойчивой в данной системе по литературным данным [3] фазы со структурой гидроксиапатита, но с достаточно крупными размерами частиц для биокерамики.

Список литературы

[1] Dorozhkin S. V. // Biomaterials. 2010. Vol. 31, № 7. P. 1465–1485.
[2] Wang S. et al. // Bone. Elsevier Inc., 2014. Vol. 67. P. 292–304.
[3] Ширвинская А.К., Бондарь И.А. / Неорганические материалы. 1978. P. 2026–2032.
[4] Pielaszek R. // J. Alloys Compd. 2004. Vol. 382, № 1–2. P. 128–132.

Новые направления переработки и использования сосновой живицы

Гапанькова Е.И., Латышевич И.А.
Институт физико-органической химии Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь
E-mail: elenagapankova@gmail.com

Активное развитие промышленности Республики Беларусь и стран ЕАЭС требует разработок новых важных продуктов на основе терпеноидного сырья. Сосновая живица – основной вид возобновляемого терпеноидного сырья в Республике Беларусь. Карбоксильные группы и системы сопряженных двойных связей делают ее альтернативным сырьем для создания новых функциональных продуктов и композиционных составов на их основе.

Получение канифолетерпеномалеиновых аддуктов (КТМА) – перспективное направление переработки сосновой живицы. Производство КТМА заключается в химическом модифицировании полупродукта – терпентина – малеиновым ангидридом. Доступность исходного сырья, простота получения КТМА, высокие их реакционные свойства делают эти аддукты ценным химическим источником для получения новых продуктов. Их можно использовать для получения отвердителей эпоксидных смол. КТМА получают при использовании раствора канифоли в скипидаре. Скипидарные растворы, содержащие смоляные кислоты и скипидар использовали для синтеза КТМА, не требующий сложного технологического оборудования.

Использование КТМА в качестве отвердителя позволило получить термоотверждаемые лаковые покрытия и связующий компонент для изготовления препрега. Лаковые покрытия имеют прочность при ударе до 100 см, адгезию 1 балла и твердость 0,3-0,6 отн. ед., а удельное объемное электрическое сопротивление - больше 10^{13} Ом·м, препреги - прочность на разрыв 400-600 МПа, модуль упругости 33–35 ГПа, жизнеспособность препрега при 20°С не менее 30 суток [1].

Таким образом, КТМА является эффективным отвердителем эпоксидных смол и может составить конкуренцию импортным лакам и связующим для изготовления препрегов, поставляемых в Республику Беларусь из европейских стран. Проведенные исследования показывают, что сосновая живица является незаменимым природным источником для разработки и выпуска новых продуктов. Полученные данные показывают о разностороннем применении сосновой живицы при условии ее рационального использования.

Список литературы

[1] Клюев А.Ю., Латышевич И.А., Прокопчук Н.Р., Гапанькова Е.И., Козлов Н.Г. // Полимерные материалы и технологии. 2019. Т. 5. № 2. С. 68–77.

Влияние полиэлектролитов на адсорбционные свойства водных растворов липазы

Главатских Л.А., Демьянцева Е.Ю., Смит Р.А.
Санкт-Петербургского государственного университета промышленных технологий и дизайна , Санкт-Петербург, Россия
E-mail: glavatskih.lada1701@mail.ru

За последнее время к одной из развивающихся сфер применения ферментов в целлюлозно-бумажной промышленности относиться борьба со смоляными затруднениями, возникающими при производстве целлюлозы. Компоненты смолы снижают прочность бумаги, а также уменьшают скорость обезвоживания массы на сетке бумагоделательной машины и увеличивают потребление энергии при производстве бумаги [1]. Для устранения проблемы предлагают обработку целлюлозы ферментами, так микроскопическим методом было подтверждено эффективное действие липазы на смолу, выделенную из древесины, и доказано, что жиры, содержащиеся в смоле лиственной сульфатной целлюлозы, способны разлагаться под действием липазы[2].Для иммобилизации липолитических ферментов с помощью адсорбции используют разнообразные носители, в нашем случае полиэлектролиты [3].Поэтому целью нашей работы послужило изучение адсорбционных свойств на границе раздела вода-воздух систем на основе липазы и как природных, так и искусственных полимеров. Для достижения цели было необходимо изучить влияние полиэлектролитов альгината натрия и карбоксиметилцеллюлозы натриевой формы на адсорбционные свойства липазного препарата (АО Банмарк), и провести сравнительный анализ изменения поверхностного натяжения препарата липазы в системах с водорастворимыми полимерами, методом отрыва кольца дю Нуи).

Экспериментальные данные указывают на отсутствие диффузионных и стерических препятствий транспорту субстрата к молекулам фермента. Можно сделать вывод о полном сохранении активности и ее увеличении. Обнаружено, что каталитическая активность зависит от природы полимера и его содержания в смеси с ферментом. Установлено, что относительная активность липазы в смеси с полимерами альгинатом натрия и Na-КМЦ увеличивается в десятки раз. Показано, что липаза в комплексе с альгинатом натрия проявляет более высокую каталитическую активность по сравнению с Na-КМЦ.Так опытным путем была определена оптимальная рецептура состава пленкообразующих масс для созданий микрокапсул и приготовления геля для включения в его сетку фермента.

Список литературы

[1] Новожилов Е.В., Емельянова М.В. //Вестник технологического университета. 2015. №13. С.146-147.
[2] Емельянова М.В., Чухчин Д.Г., Новожилов Е.В. Перспективы использования липазы в ЦБП. // Лесной журнал. 2007. №1. С. 111-112.
[3] Knezevic Z., Mojovic L., Adnadjevic B. // J. Serb. Chem. Soc. 1998. V. 63. N. 4. P. 257-264.

Влияние pH золь-гель синтеза и модифицирования матрицы диоксида кремния на физико-химические свойства композитов α-липоевая кислота-диоксид кремния

Долинина Е.С., Акимшева Е.Ю.
Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново, Россия
E-mail:terrakott37 @mail.ru

Данная работа направлена на разработку новой пероральной лекарственной формы хорошо известного антиоксиданта – α-липоевой кислоты – с улучшенными фармакологическими и потребительскими свойствами. Предполагается, что инкапсулирование кислоты в матрицу коллоидного диоксида кремния и образование композита будет способствовать повышению термо- и фотоустойчивости лекарственного вещества и его пролонгированному высвобождению.

Немодифицированные и органомодифицированные (метил-, меркаптопропил-, аминопропил модифицированные) матрицы диоксида кремния и их композита с α-липоевой кислотой были синтезированы с использованием золь-гель технологии при pH среды синтеза 3.0 и 7.0. Были изучены морфология поверхности синтезированных композитов (метод сканирующей микроскопии), термическая устойчивость и фазовое состояние инкапсулированной кислоты (метод дифференциальной сканирующей калориметрии), УФ- и ИК-Фурье спектры композитов. Особое внимание уделено исследованию влияния указанных факторов на взаимодействия между липоевой кислотой и матрицами диоксида кремния, т.к. хорошо известно, что физико-химические и функциональные свойства композитов в значительной степени зависят от этих взаимодействий. Проведена оценка энергий взаимодействия в композитах. Было предположено, что в первом приближении взаимодействие между лекарственным веществом и матрицей диоксида кремния может быть охарактеризовано с помощью термодинамических характеристик адсорбции α-липоевой кислоты на матрицах. С этой целью было проведено экспериментальное исследование по адсорбции кислоты на указанных выше матрицах при различных температурах в средах с pH 3.0 и 7.0. Установлены эффекты pH синтеза и модифицирования матрицы диоксида кремния на физико-химические свойства синтезированных композитов. На основе полученных результатов выбраны наиболее перспективные для дальнейшей разработки композиты.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 19-73-00040).

Экстрактивная ректификация с ионной жидкостью на основе аминоэфиров борной кислоты.

Дулмаев С.Э., Давлетбаева А.Р., Хайруллина А.Р., Малыгин А.В., Клинов А.В., Давлетбаева И.М.
Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия
E-mail: impsble@gmail.com

Получаемые на основе борной кислоты, триэтаноламина и триэтиленгликоля (ТЭГ)/ диэтиленгликоля (ДЭГ) аминоэфиры борной кислоты (АЭБК-ТЭГ/ АЭБК-ДЭГ), образующие межмолекулярные комплексы, в результате которых возникают разделенные в пространстве ионные пары, обладают комплексом свойств, присущим ионным жидкостям (ИЖ) [1].

Влияние АЭБК-ТЭГ и АЭБК-ДЭГ было изучено в качестве третьего компонента при разделении бинарной смеси $EtOH/H_2O$ в процессе экстрактивной ректификации. Была предварительно изучена термоокислительная стабильность соединений, оценено влияние размера гликолевого компонента в составе АЭБК на их устойчивость.

С использованием результатов вискозиметрических исследований, электронной спектроскопии, кондуктометрии было установлено, что сольватация оказывает значительное воздействие на структурную организацию и физико-химические свойства АЭБК-ТЭГ и АЭБК-ДЭГ.

Согласно полученным результатам, разделительная способность АЭБК-ТЭГ(ДЭГ) для смеси этанол-вода соответствует имидазольным ионным жидкостям с наибольшим влиянием на относительную летучесть этанола.

Таблица 1. Коэффициент относительной летучести этанола при различном содержании АЭБК-ДЭГ/АЭБК-ТЭГ.

$w^{АЕВА}$	Состав жидкой фазы по EtOH x	α_{12}(АЭБК-ТЭГ)	α_{12}(АЭБК-ДЭГ)
0,25	0,84-0,87	1,95	1,65
0,3	0,82-0,85	2,21	1,8
0,4	0,78-0,86	2,89	2,05
0,5	0,64-0,81	3,37	2,5
0,6	0,53-0,83	4,17	4,5
0,7	0,37-0,77	4,5	4,95
0,75	0,59-0,73	5,04	5,68

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект № 19-19-00136).

Список литературы

[1] Davletbaeva I.M., Dulmaev S.E., Sazonov O.O., et al. // RSC Advances, 2019, 9, 23535 – 23544.

Исследование свойств флотационных реагентов-собирателей разного класса на флотацию медно-сульфидной руды

Есенбекова С.К., Рахимжанова А.С., Кутжанова К.Ж.,
Пустолайкина И.А., Курманова А.Ф.
Карагандинский государственный университет им. академика Е.А. Букетова, Караганда, Казахстан
E-mail: yessenbeksk27@mail.ru

Флотация тонковкрапленных руд – одна из самых важных проблем казахстанских руд. За последние десятилетия прошлого века доля этих руд выросла с 15% до 45-50% от общего веса перерабатываемого сырья. Это повысит интенсивность исследования развития технологии переработки казахстанского минерального сырья и ценность этой отрасли [1].

Сегодня увеличивается количество исследований, направленных на решение проблем комплексной переработки минерального сырья. В этой связи флотация является одним из самых распространенных технологических методов обогащения полезных ископаемых.

В целях контроля воздействия реагентного режима на условия проведения флотационного обогащения медно-сульфидной руды в качестве флотореагента-собирателя были применены натрия бутиловый ксантогенат и его смесь с танином в соотношении 1:1. Опыты проводились на приборе ФМЛ-1 марки «Механобр» согласно подобранным технологическим параметрам.

Исследования атомно-эмиссионного спектрального анализа и ИК-спектров поглощений образцов руды, а также примененных собирателей показали следующие результаты:

- при использовании танина как дополнительного собирателя в системе «руда-ксантогенат-танин», показатель средней доли меди в выходе продуктов рудного концентрата (0,41%) возрос на 0,2%. Среднее процентное значение извлечения меди в концентрат (72,3%) возросло на 18,6% по сравнению с результатами системы «руда – ксантогенат».
- строение образуемых поверхностных соединений играет немаловажную роль в процессе флотируемости рудных частиц, чему и способствовало применение комбинации слабого и сильного собирателей;
- способ использования танина в качестве дополнительного собирателя эффективен и способствовал усовершенствованию процесса флотации медно-сульфидной руды.

Список литературы

[1] Абишев Д.Н., Еремин Ю.П. // Промышленность Казахстана. - 2000. – С.14.
[2] Воробьев Н.И. Обогащение полезных ископаемых: пособие для студентов специальности «Технология производства минеральных удобрений, солей и щелочей» Минск: БГТУ, 2008. С. 9-13.

Органо-неорганические сополимеры полititаноксида, модифицированные оксидом циркония, их оптические и фотокаталитические свойства

Игнатенко А.П., Саломатина Е.В., Смирнова Л.А.
Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия
E-mail: stasya.zaykina@gmail.com

Фотокаталитические системы в настоящее время представляют большой практический интерес в связи с возможностью проведения различных реакций в мягких условиях. Одним из самых распространенных фотокатализаторов является диоксид титана (TiO_2) анатазной аллотропной модификации. Под действием УФ-излучения в нем происходит переход $Ti^{4+} + e^- \rightleftarrows Ti^{3+}$, приводящий к образованию супероксидных и гидроксильных радикалов, которые способны разрушить органические загрязнители воды и воздуха. При создании фотокаталитически активных систем на основе TiO_2 особое внимание необходимо уделять его дисперсности, восприимчивости к свету (величине квантового выхода одноэлектронного перехода) и равномерности распределения частиц по объему материала. Решения указанных задач можно достигнуть при разработке органо-неорганических сополимеров, содержащих полititаноксид (ПТО), модифицированный оксидом циркония [1]. Целью работы является: синтез органо-неорганических сополимеров на основе алкоксидов Ti и Zr и мономеров метакрилового ряда – гидроксиэтилметакрилата (ГЭМА) и гидроксипропилметакрилата (ГПМА); изучение их структуры, оптических свойств и фотокаталитической активности в реакциях разложения органических загрязнений воды и фотополимеризации. Синтез материалов различного состава осуществлялся при одновременном проведении гидролитической поликонденсации алкоксидов металлов среди мономеров метакрилового ряда радикальной полимеризации системы про 70°С. По окончании синтеза все образцы представляли собой оптически прозрачные материалы, светопропускание которых составляло более 90% в видимой области спектра. Установлено, что кластеры ПТО внутри материалов имеют структуру, близкую к анатазу в случае с МЭГ, и смешанную структуру (85% анатаз, 15% рутил) в случае с МПГ. Все образцы проявляют способность к обратимому одноэлектронному переходу $Ti^{4+} + e^- \rightarrow Ti^{3+}$ при УФ-воздействии. Скорость и глубина перехода зависят от природы органического мономера и наличия Zr-компонента в составе материала. Сополимеры проявляют фотокаталитическую активность при разложении красителя конго красного в воде и при полимеризации метилметакрилата. Наиболее эффективны сополимеры состава $[Ti(OPr)_4]$:[МЭГ]:$[Zr(OPr)_4]$ = 1:2:0,028.

Список литературы

[1] Koohestani H., Sadrnezhaad S.K. // Desalination and Water Treatment. 2016. V.57(58). P. 28450-28459

Физико-химические свойства полимерной композиции

Исматова Р.А., Норов И.И., Ибрагимова Ф.Б.
Бухарский государственный университет, Бухара, Узбекистан
E-mail: ximiya@mail.ru

Как известно, основной характеристикой, определяющей физико-химические и технологические свойства полимерных гелей, является их вязкость.

Вязкость шлихтующих систем одной из основных характеристик системы, так как она должна находиться в пределах оптимального значения, при котором обеспечивается образование на поверхности пряжи защитной пленки, придающей ей прочность и эластичность.

Изучена зависимость относительной вязкости крахмальных составов от содержания в них серицина. Во всех этих случаях снижение вязкости связывают с разрушением исходной структуры крахмальных гелей вследствие ослабления под влиянием серицина и ПАА взаимодействия между неполярными участками молекул амилопектина и разрыва межмолекулярных водородных связей между гидроксильными группами.

Кроме того, еще одной особенностью, присущей только крахмально-ПВС композициям, является то, что при очень больших различиях в вязкости исходных клеев на основе крахмала (4%-ного геля - 28,4, 6%-ного – 180,8 Па.с) в минимуме все они имеют примерно одинаковую вязкость (1,3-2,4), свойственную скорее не гелям, а растворам полимеров. Об образовании растворов полимера в воде в присутствии ПВС в определенной концентрации косвенно свидетельствует исчезновение мутности у крахмально-ПВС систем (которая всегда наблюдается в чисто крахмальных гелях), а также существенно более высокая их устойчивость во времени.

Исходя из этого следует отметить, что возможно, при присутствии в крахмальном клее ПВС на стадии его варки происходит не только углубление окислительной деструкции амилопектина, но и образование отличающихся по молекулярному строению продуктов расщепления полисахарида.

Список литературы

[1] Амонова Х.И., Равшанов К.А, Амонов М.Р. // Композиционные материалы. 2008. № 4. С. 66-68.

[2] Амонова Х.И., Равшанов К.А., Амонов М.Р. // Композиционные материалы. 2008. № 2. С. 70-72.

Антикоррозионное покрытие на основе дистиллированных жирных кислот и ксилолсодержащих отходов

Кадыров Н.А.[1], Шералиева О.А.[2], Артыкова Ж.К.[3], Понамарёва Т.В.[1]
[1]*Ташкентский Государственный Технический Университет им. И.Каримова, Ташкент, Узбекистан*
[2]*Ташкентский государственный химико-технологический институт, Ташкент, Узбекистан*
[3]*Южно-Казахстанский государственный университет им. М.О. Ауэзова, Шымкент, Казахстан*
E-mail: abdusamig@rambler.ru

Шуртанский газо-химический комплекс (ШГХК) находящийся на юге Узбекистана построен и пущен на полную мощность в 2000 г., он рассчитан на производство полиэтилена высокого и низкого давления из природного газа месторождений Шуртан и Кок-Думалак. Данное производство связано с выделением ряда вторичных материалов и отходов.

Одним из многотоннажных отходов ШГХК являются ксилолсодержащие стоки щелочной колонной ДА-1201 производства гранулированного полиэтилена. Другим многотоннажным отходом являются кубовые остатки процесса дистилляции жирных кислот (КО ДЖК) хлопковых соапстоков Каттакурганского масложиркомбината. Данный отход представляет собой тёмно-коричневую вязко-текучую массу, которая содержит в своем составе 60-65% остатков предельных и непредельных жирных кислот, полимеризованных продуктов в виде лактанов, пигмент госсипол, токоферолы и фосфотиды.

Нами разработана и предлагается технология утилизации этих многотоннажных отходов путем приготовления на их основе антикоррозийного покрытия для нефтегазотрубопроводов. Синтез антикоррозийного покрытия осуществляют при нагревании и с добавлением низкомолекулярного полимера, который также является отходом ШГХК. Конечный продукт представляет собой густую жидкость средней вязкости (72-76 сантистокс), (наподобие краски или эмали) черного цвета, нерастворимую в воде. Реагент обладает хорошей адгезией к металлу, термостоек и морозоустойчив (рабочий диапазон устойчивости от -40° до +40° С), долговечен при защите металла от разрушающего воздействия коррозийной среды (сера и его соединения, а также одно-двухвалентные катионы минерализованной воды) имеет хорошую пластичность, не токсичен и безвреден для человеческого организма. На металлическую поверхность препарат наносится с помощью валика и краскопульта. Разработанное нами покрытие произведено в количестве 10 тонн на опытно-промышленной установке Узбекско-российского СП «Цвета Востока» и прошло успешное испытание при строительстве газотрубопроводов АК «Узтрансгаз» национальной холдинговой компании «Узбекнефтегаз».

Синтез и исследование свойств ферроцианидов переходных металлов на предмет электрохимического восстановления азота

Казанцев А.С., Селютин А.А.
Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия
E-mail: alekaz.2018@gmail.com

В реалиях современного общества всё более острым становится вопрос постепенного перехода химического производства от высокопроизводительных, но не экологичных методов к более осознанным, с позиции будущих перспектив, методам зелёной химии. Аммиак, один из самых широко используемых веществ во всех сферах человеческой деятельности, и по ныне получают высоко затратным и не безопасным методом. Обратив внимание на живые системы, мы заметим, что существуют множество альтернативных методов синтеза данного соединения, изначально скрытых от нашего взора.

Ферроцианиды переходных металлов, как носители множества полезных свойств, изучаются многие годы и интерес к ним не угасает и по сей день. Высокая устойчивость кристаллической структур, и наличие в ней дефектов делают привлекательным данные соединения в качестве катодных материалов, работающих в водных электролитах [1]. Также они могут быть использованы для решения проблемы восстановления азота, не прибегая к созданию специфичных условий и использованию сложного оборудования.

Необходимо выделить такие преимущества применения ферроцианидов в качестве катодных материалов, как длинный жизненный цикл, стабильность работы, простота получения и нетоксичность. Это позволяет удешевить решение многих производственных и исследовательских задач, связанных с процессом генерации аммиака, а также сделать их более безопасными.

Для синтеза ферроцианидов переходных металлов использовался метод соосаждения в растворе. Его достоинства заключаются в принципиальной возможности регулировать с помощью условий синтеза множество параметров, таких как: степень кристалличности, размеры частиц и заселенность кристаллографических позиций различными атомами.

Полученные образцы были охарактеризованы методом РФА, ТГА и СЭМ. Электрохимические исследования проведены с использованием циклической вольтамперометрии и потенциостатического режима для накопления продукта восстановления азота. Концентрация ионов аммония была оценена с помощью спектрофотометрии.

Список литературы

[1] Zakaria M.B., Chikyow T. // Coord. Chem. Rev. 2017. 352. P. 328-345.

Получение каталической системы на основе SIO_2 и ионной жидкости для переработки тетрахлорида кремния

Капинос А.А., Воротынцев А.В., Марков А.Н.
Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева, Нижний Новгород, Россия
E-mail: kapinos98@gmail.com

На данный момент основным технологическим процессом получения поликристаллического кремния является Siemens-процесс. Этот процесс имеет ряд недостатков, таких как: высокое энергопотребление из-за высоких температур проведения реакций (850–1000ºC), малая скорость процесса и образование высокотоксичных соединений. Альтернативой этого процесса, является Union Carbide процесс, основанный на термическом разложении моносилана, полученного диспропорционированием трихлорсилана. Преимуществами данного процесса являются более низкие температуры (80°C), следовательно, более низкое энергопотребление и более высокий уровень безопасности. Однако, оба процесса имеют большое количество побочного продукта (до 18 тонн тетрахлорида кремния, на 1 тонну поликристаллического кремния), а выход моносилана практически не превышает 1,2 %.

Снижения стоимости производства поликремния, а также увеличения промышленной и экологической безопасности процесса, будет достигнуто за счет разработки и применения новых высокоселективных каталитических систем. Предполагается, что для реакции каталитического диспропорционирования трихлорселана наиболее эффективными катализаторами будут иммобилизированные, к неорганическому носителю, ионные жидкости. Что связанно с их подобием анионообменным смолам, которые используются в качестве катализаторов в диспропорционирования трихлорсилана и применяются в промышленном масштабе.

В работе был синтезирован монодисперсный диоксид кремния по методу Штобера-Финка-Бона, тетраэтоксисилан по каплям добавляли в смесь, состоящую из безводного этанола, деионизированной воды и аммиака, при перемешивании. Полученный SiO_2 был анализирован методом газовой порометрии и имел удельную поверхность 967 $м^2/г$. Для получения катализатора была синтезирована ионная жидкость на основе 3-хлорпропил триметоксисилан и 4-метилимидазол и привита к поверхности носителя из SiO_2.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, грант № 17-73-20275.

Разработка технологии плазмохимического синтеза наноразмерного оксида йода

Китнис А.И., Логунов А.А., Мочалов Л.А.
Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева, Нижний Новгород, Россия
E-mail:annykitnis@mail.ru

Наноэнергетические материалы на основе оксида йода (I_2O_5) вызывают большой интерес из-за их перспективных применений в качестве основы наноэнергетических генераторов (НЭГ), пропеллентов, топливных элементов и окислителей нового поколения. НЭГ представляют собой комбинацию топлива и окислителя в форме наночастиц. В настоящее время данное соединение преимущественно получают химическими методами, на фоне которых плазмохимические методы обладают рядом достоинств: безотходность, одностадийность, масштабируемость и энерго- и ресурсоэффективность. Таким образом, цель данной работы – разработка новой технологии плазмохимического синтеза наночастиц пентаоксида йода. Для реализации была создана установка синтеза (рис. 1), состоящая из системы подачи реагента (кислорода, аргона и йода), плазмохимического реактора, системы улавливания, ВЧ генератора с рабочей частотой 40.68 МГц и максимальной мощностью 500 Вт и насосной системы. Давление в реакторе поддерживалось постоянным и равным 1 Торр. Р

Рис. 1. Плазмохимическая установка (слева) и результаты синтеза оксида йода (справа)

В качестве плазмообразующего газа использовалась смесь аргона с 15 $_{об.}$% кислорода. Производительность установки составила 15 г/час при степени конверсии йода в оксид йода – 96%. Анализ спектров оптической эмиссии позволил установить механизмы протекания плазмохимического процесса. Полученный нанопорошок оксида йода был изучен методом рентгенофазового анализа. Установлена зависимость образования оксидов йода I_2O_5 и I_4O_9 от мощности в плазме. Изучено поведение углеродсодержащих и металлических примесей в ходе плазмохимического процесса. Согласно данным сканирующей электронной микроскопии, полученная кристаллическая форма I_2O_5 является довольно однородной со средним размером звеньев около 150 нм.

Список литературы

[1] Martirosyan K.S. // J. Mater. Chem. 2011. V. 21, p. 9400
[2] Dreizin E.L. // Prog. Energy Combust. Sci. 2009. V. 35. Pp.141–167
[3] Martirosyan K.S., Wang D., Luss L. // Chem. Phys. Lett., 2009. V. 483, p. 107.9

Исследование процесса термической переработки технических лигнинов

Корнев Д.В., Андреева А.С., Ефрюшин Д.Д.
Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова, Барнаул, Россия
E-mail: dsibh@mail.ru

Утилизация лигнина, образующегося в процессе переработки древесного сырья на целлюлозно-бумажных и гидролизных предприятиях, по настоящее время остается основной из нерешенных задач комплексного рационального использования древесины. Основные пути утилизации лигнинов связаны с их сжиганием или термической переработкой с целью получения адсорбентов.

При термической обработке технических лигнинов в атмосфере воздуха происходят следующие процессы. До 100 °С – происходит процесс удаления несвязанной воды и легколетучих компонентов; в интервале 100-175 °С происходит удаление связанной воды в материале; при температуре 140-200 °С - процесс расстекловывания лигнина; в диапазоне температур 200-350°С - деструкция лигнина, сопровождающаяся образованием летучих соединений за счёт деструкции связей, содержащих кислород. Согласно литературным данным, в этой области температур при пиролизе лигнина могут разрушаться следующие связи в структурном звене лигнина: при 250 °С C_β – C_γ с γ-спиртовой группой, при 300 °С – $C_{ар}$ – C_α с α-бензильной группой, а также между структурными звеньями: при 170-220 °С алкиларильная эфирная C_β – $OC_{ар}$, при 250 °С, алкиларильная эфирная C_α – $OC_{ар}$. Кроме того, в этих условиях может протекать процесс декарбоксилирования [1].

Таким образом, прямое сжигание продуктов химической переработки древесины не является эффективным решением, т.к. затруднено из-за неоднородности состава, образования вредных продуктов сгорания (в частности, сернистых соединений) и высокой влажности.

Нами предлагается термическая переработка сульфатного лигнина методом частичного пиролиза без доступа кислорода воздуха. Переработка ведется при температуре 220–240 °С, т.к. при данных условиях экспериментально установлено, что содержание ОН-групп остается постоянным по сравнению с исходным лигнином (10,2–10,4 %). При этом предполагается частичная деструкция связей C_β – $OC_{ар}$ и C_α – $OC_{ар}$, что приведет к снижению молекулярной массы и повышению реакционной способности. При этом становятся активными фенольные ОН-группы лигнина, ранее не доступные для химических процессов вследствие стерических факторов [2].

Список литературы

[1] Никитин В.М.. / М.: Лесн. пром-сть, 1981. 296 с.
[2] Efryushin D.D., Konshin V.V., Protopopov A.V., Beushev A.A. // Chemistry of Natural Compounds. 2015. V. 51. No 5. P. 1007-1008.

Влияние механоактивации компонентов на твердофазный синтез $Li_4Ti_5O_{12}$

Йе Ко Ко Хтун, Жуков А.В., Чижевская С.В.
Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия
E-mail: yekokohtun54@gmail.com

Пентатитанат лития $Li_4Ti_5O_{12}$ (ПТЛ) – уникальный анодный материал для литиевых источников тока: высокая мощность и плотность энергии, уникальная обратимость процессов интеркаляции и деинтеркаляции, малые объемные изменения в процессе заряд−разряд, постоянство потенциала в процессе разряда, безопасность, длительный срок службы, который широко используется в мобильных телефонах, ноутбуках, компьютерах, электромобилях [1]. Основными методами синтеза ПТЛ являются: твердофазный, золь-гель, гидротермальный и их разновидности. Твердофазный метод сравнительно прост, подходит для массового производства анодного материала с высокой разрядной емкостью, но он энергозатратен и длителен. Интенсифицировать процесс твердофазного взаимодействия (снизить температуру и сократить длительность синтеза) позволяет механоактивация смеси исходных реагентов [2].

Цель данной работы – изучение влияния условий механообработки смеси порошков рутила и карбоната лития и последующей термообработки механоактивированной смеси на содержание $Li_4Ti_5O_{12}$ в образцах и энергию активации процесса синтеза. Смеси реагентов подвергали механообработке в планетарной мельнице Pulverisette-5 от 1 до 120 мин, после чего проводили термообработку порошков (600-850°C). Синтезированные образцы изучали методами рентгенофазового анализа (D2 PHASER, Bruker), лазерной гранулометрии (Analysette-22, Fritsch), электронной микроскопии (Vega 3, Tescan). Установлено, что реакционная способность TiO_2 увеличивалась после механообработки (механоактивации) смеси в течение 15 мин, а после τ_{MA} = 60 мин наблюдалось частичное разложение Li_2CO_3 (механолиз) и снижение температуры первой стадии синтеза ПТЛ (формирование фазы Li_2TiO_3) на ~ 230°C и второй стадии (формирование фазы ПТЛ) на ~ 55°C. Показано, что из механоактивированной смеси образцы монофазного ПТЛ с размером частиц ~ 200 нм могут быть синтезированы при 750°C (3 ч) или при 800°C (30 мин).

Оценка энергии активации второй стадии синтеза $Li_4Ti_5O_{12}$ методом изотермической кинетики показала, что она составляет 463 ± 23 кДж/моль (τ_{MA} = 1 мин) и 393 ± 20 кДж/моль (τ_{MA} = 60 мин).

Список литературы

[1] Zhao B., Ran R., Liu M., Shao Z. // Materials Science and Engineering: R: Reports. 2015. V. 98. P. 1-71.
[2] Zhukov A.V., Chizhevskaya S.V., Merkushkin A.O. // Glass and Ceramics. 2016. V. P. 327:330.

Получение синтетических рострегулирующих препаратов в системах углевод-ариламин

Крюкова П.С., Черепанов И.С.
Удмуртский государственный университет, Ижевск, Россия
E-mail: cherchem@mail.ru

Синтетические продукты гуминовой природы в настоящее время вызывают повышенный интерес в связи с их доступностью и широким спектром функциональных характеристик [1]. Нами предложена технология получения синтетических биологически активных продуктов в системах *D*-глюкоза – *м*-аминобензойная кислота (*м*-АБК) и *D*-глюкоза – *п*-аминобензойная кислота (*п*-АБК) – Cu(II), проявляющих свойства регуляторов роста растений.

Целевые продукты синтезированы термостатированием смесей *D*-глюкоза – ариламин (с добавлением $CuCl_2$ для систем с *п*-АБК для активации процессов) в осушенном этаноле в колбах с обратным холодильником в течение 2 ч при температуре 70^0С. Последующее удаление растворителя и фракционирование твердой фазы позволяет получать водорастворимые продукты в виде растворов требуемой концентрации, контролируемой спектрофотометрически.

Структурно-групповой состав твердых веществ изучался методом ИК-Фурье спектроскопии, при этом показано сходство профилей спектральных полос природных гуминов и синтезированных в обеих системах продуктов. Содержание меди в продуктах системы *D*-глюкоза – *п*-АБК – Cu(II) контролировалось методом атомно-абсорбционной спектроскопии. Для систем с *м*-АБК структурно-групповой состав меняется по мере фракционирования, ранние вытяжки содержат продукты амино-карбонильных конденсаций с преобладанием ароматической составляющей, поздние фильтраты характеризуются увеличением содержания карбоксильных, оксо- и гидроксогрупп в составе веществ. Аналогичная тенденция в эволюции структурно-группового состава наблюдается также для продуктов системы *D*-глюкоза – *п*-АБК – Cu(II), при этом по мере фракционирования снижается содержание ионов Cu^{2+}. Подобная функционализация определяет необходимое для проявления рострегулирующей активности соотношение в структуре активных функциональных групп и ароматической составляющей гуминовых продуктов, что обусловлено наличием оптимальных полярно-гидрофобных взаимодействий на уровне супрамолекулярных ассоциатов [1].

Вегетационные испытания, проведенные на семенах огурцов сорта «Нежинский», показали увеличение ростстимулирующей способности продуктов водорастворимых фракций по мере уменьшения их концентрации, что также характерно для действия природных гуминовых препаратов. Последнее свидетельствует об общности механизмов биологической активности гуминовых кислот и их синтетических аналогов, изучение которых предполагается развитием настоящего исследования.

Список литературы

[1] Aguiar N.O. et al // J. Geochem. Explor. 2013. V. 129. P. 95–102.

Интенсификация процесса удаления кислых газов из природного газа и биогаза методом мембранно-абсорбционного газоразделения

Крючков С.С., Атласкин А.А., Янбиков Н.Р., Смородин К.А., Мохначев Н.А., Петухов А.Н., Трубянов М.М., Воротынцев И.В.
Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева, Нижний Новгород, Россия
E-mail: kriuchkov.ss@gmail.ru

На сегодняшний день в мире добывается более 3 трлн. м^3 природного газа, основным компонентом которого является метан. Метан нашел широкое применение в химической промышленности и в быту. Помимо метана в составе природного газа присутствуют нежелательные примеси кислых газов (CO_2, H_2S), присутствие которых вызывает ряд негативных последствий при транспортировке и эксплуатации.

В последние несколько десятилетий наиболее широкое применение в промышленности нашел метод аминовой очистки. Несмотря на ряд неоспоримых технических преимуществ, этот процесс характеризуется рядом серьезных недостатков, включая коррозию трубопроводов и оборудования, высокие инвестиционные затраты, потерю сорбирующего раствора из-за его деградации, а также потенциальные экологические угрозы.

Для решения поставленных задачи был разработан альтернативный метод очистки природного газа – метод мембранно-абсорбционного газоразделения («Membrane-Assisted Gas Absorption»). Процесс основан на комбинировании методов мембранного газоразделения и сорбционных процессов. Ключевым компонентом установки является радиальный мембранный модуль, две полости которого разделяются селективной непористой мембраной, на поверхность которой наносится слой жидкого абсорбента. Такая конфигурация позволяет добиться высоких показателей селективности в объеме одного массообменного аппарата. Основным преимуществом метода является отсутствие необходимости регенерации сорбента. Также, метод характеризуется низкими энергетическими затратами, низкой экологической нагрузкой, масштабируемой конструкцией и может применяться как индивидуально, так и в качестве конечной стадии технологического маршрута.

В рамках настоящего исследования была проведена экспериментальная оценка эффективности предложенного метода на примере разделения бинарных газовых смесей (CH_4/CO_2 и CH_4/H_2S) с использованием коммерчески доступных материалов: поливинилтриметилсилановая мембрана с растворами имидазолиевых ионных жидкостей в метилдиэтаноламине (5 об.%). Было выполнено сравнение с одностадийным мембранным газоразделением. По результатам экспериментального исследования эффективности удаления кислых газов была продемонстрирована перспективность предложенного метода.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 18-38-00846 мол_а).

Физико-химические закономерности получения эффективного противогельминтного средства для животных

Кутлугильдина Г.Г., Зимин Ю.С.
Башкирский государственный университет, Уфа, Россия
E-mail: moy_mayl@mail.ru

В настоящее время ученые, работающие в области ветеринарии, обеспокоены проблемой создания новых эффективных лекарственных средств для лечения гильментозов. Дело в том, что гильментоз животных вызывает не только массовый падеж скота, что влияет на экономические показатели страны, но еще и увеличивает риски заболеваемости населения. В связи с этим, синтез антигельминтиков занимает особое место среди всех ветеринарных препаратов различного назначения.

Одним из самых эффективных активных веществ, применяемых при лечении гильментозов, является празиквантел (ПР). Его действие направлено на уничтожение защитной оболочки паразитов, благодаря сокращению их мускулатуры вплоть до паралича. Не смотря на высокую эффективность указанного препарата, его применение в качестве лекарства весьма ограничено. Этот факт обусловлен низкими вкусовыми качествами и способностью препарата накапливаться в организме животного при его неоднократном применении, что приводит к диарее и даже летальному исходу питомца.

В рамках настоящей работы нами была предпринята попытка устранения вышеуказанных проблем методом иммобилизации лекарственного вещества на природном олигомерном носителе – β-циклодекстрине (β-ЦД).

Комплексообразование β-ЦД с ПР изучали спектрофотометрическим методом на максимумах пиков полос поглощения празиквантела (263 нм и 271 нм). Концентрации исходных реагентов составляли 10^{-4} – 10^{-3} моль/л, среда – водная, диапазон температур – 296-316 К. Установлено, что при добавлении раствора β-ЦД к раствору ПР наблюдались гипсохромные сдвиги экстремальных максимумов полос поглощения, что свидетельствовало об образовании комплексных соединений. Методом изомолярных серий был установлен состав комплекса, равный 1:1. Значения констант устойчивости ($К_{уст.}$) комплекса β-ЦД·ПР были оценены методом молярных отношений. Показано, что рост температуры приводил к снижению $К_{уст.}$ На основании полученных экспериментальных данных были рассчитаны термодинамические параметры образования комплекса включения β-ЦД·ПР. Экспериментальные данные показали, что процесс комплексообразования празиквантела с β-циклодекстрином идет самопроизвольно и с выделением тепла.

На сегодняшний день была разработана методика получения и выделения комплексного соединения празиквантела с β-циклодекстрином. Полученный комплекс передан на биологические испытания в ФБУН «Уфимский НИИ медицины труда и экологии человека».

Послойный синтез ферроцианидов переходных металлов, как новый метод самосборки катодных материалов

Лаптенкова А.В.
Санкт-Петербургский государственный университет,Санкт-Петербург, Россия
E-mail: laptenkova15@gmail.com

Берлинская лазурь и её аналоги с переходными металлами, обозначаемые как $M^{II}_3[M^{III}(CN_6)]_2$, представляют собой интересный класс соединений с кубической структурой. Наличие в структуре атомов переходных металлов в различных степенях окисления обуславливают уникальные электрохимические, электрохромные, фотофизические и магнитные свойства [1]. Положительный и небольшой по величине восстановительный потенциал пары $[Fe(CN)_6]^{3-}/[Fe(CN)_6]^{4-}$ 0.36 В позволяет использовать ферроцианиды переходных металлов в роли катодных материалов для водных аккумуляторов.

Электрохимические свойства катодных материалов на основе ферроцианидов переходных металлов в первую очередь зависят от размера частиц и наличия молекул воды и катионов щелочных металлов в интеркаляционных полостях [2]. Основным способом синтеза наноразмерных частиц является метод соосаждения в растворе, который позволяет управлять размером полученных соединений путём варьирования условий синтеза. Недостаток этого способа заключается в необходимости стабилизации наноразмерных частиц, а также в использовании проводящего полимера для нанесения катодного материала на электрод, что приводит к уменьшению ёмкости катодного материала из-за присутствия электрохимически неактивных компонентов.

В настоящей работе были получены ферроцианиды никеля и меди путём послойного последовательного осаждения непосредственно на проводящей подложке оксида индия-олова, допированного фтором, в виде плотной, тонкой и бездефектной плёнки. Данный метод синтеза позволил получить многофункциональные нанокомпозитные покрытия требуемой и регулируемой толщины с необходимыми свойствами. Структура и морфология соединений исследованы методами рентгенофазового анализа, сканирующей электронной микроскопией. Доказана возможность контролировать свойства материала. Электрохимическое поведение катодных материалов исследовано в растворе соли магния методом циклической вольтамперометрии. С помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии установлен механизм электрохимической реакции.

Исследования проведены с использованием оборудования ресурсных центров Научного парка СПбГУ.

Список литературы

[1] Matthew M., Bock D., Takeuchi E., et al. // Coord. Chem. Rev. 2015. 287. P. 15-27.
[2] Wang R., Wessells C., Huggins R., Cui Y. // Nano Lett. 2013. 13. P. 5748-5752.

Синтез ингибитора сероводородной коррозии на основе кубовых остатков производства N-(2-гидроксиэтил) пиперазина

Леонтьева М.Е., Демидова Ю.В.
Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Санкт-Петербург, Россия
E-mail: mevgenevna@bk.ru

Настоящая работа посвящена актуальной проблеме борьбы с коррозионными разрушениями нефтеперерабатывающего оборудования (НПО). Целью работы является синтез нового эффективного ингибитора коррозии на основе промышленных отходов.

Наличие в технологических средах агрессивных компонентов (H_2S, CO_2, O_2), провоцирующих коррозионные процессы, является основной причиной разрушения внутренних металлических поверхностей НПО. Наибольшую опасность представляет сероводородная коррозия, приводящая к наводороживанию металла и, как следствие, к формированию трещин в металле. Для решения обозначенной проблемы чаще всего применяют различного рода ингибиторы, представляющие собой азотсодержащие поверхностно-активные органические соединения.

Благодаря высокому содержанию атомов азота, отдельный интерес представляет использование отходов производства N-(2-гидроксиэтил) пиперазина (НЕР) в качестве сырья для синтеза основ ингибитора коррозии в нефтеперерабатывающей промышленности.

В настоящее время получен ряд образцов на основе таллового масла и кубового остатка производства НЕР (с содержанием оксиэтильных производных до 80-85%).

С целью изучения ингибирующей способности синтезированных смесей проведены лабораторные испытания на защитный эффект. Испытания проводили с использованием пластин из стали марки Ст-3 размером 30×20×2 мм. В качестве модельной среды использовался 3%-ый водный раствор хлорида натрия с добавлением 0,25 г/л уксусной кислоты, насыщаемый сероводородом до концентрации 1 г/л. Результаты испытаний приведены в табл. 1.

Таблица 1. Защитный эффект ингибирующих смесей при их концентрации 150 мг/л.

№	Испытуемый образец	Скорость коррозии в неингибированной среде, $г/ч \cdot м^2$	Скорость коррозии в ингибированной среде, $г/ч \cdot м^2$	Защитный эффект, %
1	ИК-50	1,504	0,077	89
2	ИК-135	0,809	0,286	65
3	ИКО-150-15	0,811	0,210	74
4	ИКО-150-20	1,115	0,452	59
5	ИКО-150-30	0,984	0,194	80

Кинетика электродиализа раствора моноаммонийфосфата

Летуновская А.В., Липин А.Г.
Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия
E-mail: anna-letunovskaya97@yandex.ru

В отделениях нейтрализации и выпарки производства аммофоса образуется конденсат, содержащий аммонийные и фосфатные ионы. Использование электродиализа для обработки загрязненного конденсата позволяет получить более концентрированный солевой раствор, который применяется как вторичное сырье, а также обессоленный раствор, который можно вновь использовать в качестве технической воды.

Исследования проводили на лабораторном электродиализаторе с гетерогенными ионообменными мембранами МА-40 и МК-40. Процесс организован по циркуляционной схеме. Объем обрабатываемого раствора составлял 0,5 л.

Были выполнены эксперименты по исследованию влияния режимных параметров на процесс концентрирования раствора моноаммонийфосфата. Получена вольтамперная характеристика электромембранного аппарата, которая показала, что в исследованном диапазоне разности потенциалов на электродах значение предельной плотности тока не достигается. Изучалось влияние на процесс начальной концентрации раствора. Обнаружено, что степень извлечения соли из раствора несколько возрастает с увеличением начальной концентрации раствора. Кинетику данного процесса при различных значениях разности потенциалов на электродах характеризуют кривые рисунка 1.

Рис.1. Зависимость содержания моноаммонийфосфата в концентрате от времени процесса

С увеличением разности потенциалов на электродах с 8 В до 16 В время процесса обессоливания уменьшается с 78 минут до 42 минут. Средние значения плотности тока увеличиваются с 130,2 А/м^2 до 212,2 А/м^2. В данной серии опытов содержание моноаммонийфосфата в концентрате в конце процесса достигает 13,5 г/л, при начальной концентрации исходного раствора 3,5 г/л.

Производные 4,6-ди-*трет*-бутил-*N*-(2,6-диизопропил)-*о*-иминобензохинона в синтезе блок-сополимеров

Лизякина О.С.[1], Ваганова Л.Б.[1], Пискунов А.В.[2], Гришин Д.Ф.[1]
[1] *Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия*
[2] *Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН, Нижний Новгород, Россия*
E-mail: oksana.94.02@mail.ru

Метакриловые полимеры являются одним из наиболее востребованных продуктов на рынке многотоннажных полимеров. Блок-сополимеры определенной топологии на их основе имеют широкий круг применений (лакокрасочные изделия, фоторезистивные композиции, материалы для изготовления нанопластов, медицинские гидрогели и т.д.). Разработка простых, не требующих больших временных и материальных затрат методов модификации полимеров является одной из актуальных задач в современной химии высокомолекулярных соединений. Показано [1], что 4,6-ди-*трет*-бутил-*N*-(2,6-диизопропилфенил)-*о*-иминобензохинон (**imQ**) способен проводить радикальную полимеризацию метакриловых мономеров, инициируемую динитрилом азоизомасляной кислоты (**ДАК**), в режиме обратимого ингибирования. При этом получаемый продукт характеризуется не только линейным ростом молекулярной массы с конверсией, но и сохранением коэффициентов полидисперсности ~ 1.3-1.8.

Целью работы явился сравнительный анализ способности метакриловых полимеров, полученных в присутствии **imQ**, выступать в роли макроинициатора. В качестве сомономеров апробированы метилметакрилат, этилметакрилат, *н*-бутилметакрилат, *трет*-бутилметакрилат, октилметакрилат, глицидилметакрилат, гидроксиэтилметакрилат, изоборнилметакрилат, цетилметакрилат, стеарилметакрилат и бензилметакрилат. Установлено, что все образцы поли(мет)акрилатов, полученные с участием композиции ДАК / imQ, способны к реинициированию процесса полимеризации. При этом эффективность реинициирования зависит от природы макроинициатора и условий его получения. Показано, что, благодаря использованию imQ на стадии синтеза макроинициатора, удается синтезировать линейные блок-сополимеры метакриловых мономеров широкого спектра составов и молекулярных масс в мягких температурных условиях с сохранением коэффициентов полидисперсности менее 2.0.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 20-03-00150).

Список литературы

[1] Лизякина О.С., Ваганова Л.Б., Чегерев М.Г. и др. // Высокомолекул.соедин. 2019. **61Б**. №2. С. 99-115.

Литий-проводящие твердые электролиты на основе $Li_7La_3Zr_2O_{12}$, содопированные ионами Nb и Al

Лялин Е.Д.[1], Ильина Е.А.[2]
[1]*УрФУ имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия*
[2]*Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия*
E-mail: efim.lyalin.2013@inbox.ru

В настоящее время перспективным направлением в мировой электрохимической энергетике является создание полностью-твердофазного источника тока. Одна из трудностей его реализации связана с поиском подходящего литий-проводящего твердого электролита. На данный момент особое внимание обращено на твердые электролиты с гранатоподобной структурой, так как исследователям удалось получить многообещающий твердый электролит – $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ (LLZ), который обладает не только высокой электропроводностью (~10^{-4} См/см при 25 °С), но и является устойчивым к металлическому литию [1]. Стоит отметить, что стабилизация высокопроводящей кубической модификации LLZ возможна только при введении какого-либо допанта, например Al, Ga, Y, Nb и др. [1], при этом замещение части Zr^{4+} на Nb^{5+} представляется одним из наиболее перспективных. В системе $Li_{7-x}La_3Zr_{2-x}Nb_xO_{12}$ были получены твердые электролиты с проводимостью 4 – 8·10^{-4} См/см при 25 °С с помощью твердофазного метода синтеза [1-3]. Однако было отмечено, что подобные высокие значения электропроводности достигались за счёт неконтролируемого введения в электролит Al_2O_3 из тигля при спекании. Данные о совместном содопировании $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ ионами Nb^{5+} и Al^{3+} в литературе отсутствуют.

В ходе данного исследования были синтезированы с помощью золь-гель метода твердые электролиты в системе $Li_{7-y-3x}Al_xLa_3Zr_{2-y}Nb_yO_{12}$ с различным содержанием Nb и Al (x=0-0.25, y=0.1-0.25). Согласно данным ренгенофазового анализа соединения с содержанием алюминия менее 0.15 являлись однофазными и имели кубическую структуру *Ia-3d*. Сопротивление полученных образцов измеряли методом электрохимического импеданса. Твердый электролит $Li_{6.6}Al_{0.05}La_3Zr_{1.75}Nb_{0.25}O_{12}$ обладал наиболее высоким значением общей проводимости (6.3·10^{-4} См/см при 25 °С) в исследуемой системе.

Исследование выполнено при финансовой поддержке гранта Президента РФ № МК-1382.2019.3.

Список литературы

[1] Ramakumar S., Deviannapoorani C., Dhivya L., et al. // Progress in Materials Science. 2017. V. 88. P. 325-411.
[2] Ohta S., Kobayashi T., Asaoka T. // Journal of Power Sources. 2011. V. 196. P. 3342-3345.
[3] Zhao P., Xiang Y., Wen Y., et. al. // Journal of the European Ceramic Society. 2018. V. 38. P. 5454-5462.

Новые загущающие композиции для набивки хлопчатобумажных тканей с активными красителями

Мажидов А.А.
Бухарский государственный университет, Бухара, Республика Узбекистан
E-mail: ximiya@mail.ru

Печатные краски представляют собой высоковязкие структурированные системы, и загустка является одним из ее основных компонентов [1]. Она предотвращает протекание нежелательных реакций в самой краске и противодействует капиллярным силам субстрата, обеспечивая четкость контуров печатного рисунка.

Выбор продуктов для загущения печатных красок является одной из важнейших проблем в области печати текстильных материалов.

Для достижения наилучших результатов следует применять загустители, сообщающие высокую вязкость красочной пасте, так как при этом более легко обеспечивается последующая отмывка загустителя с ткани, также он должен обладать таким цветом и химическими свойствами, которые не препятствовали бы получению чистого цвета и проявлению окраски [2].

Большинство применяемых в текстильной промышленности природных загустителей относятся к полисахаридам. По объему использования более 90% применяемых природных загустителей являются различными крахмалами и продуктами их модификации.

Для улучшения печатно-технических свойств крахмальных загусток были предложены и другие способы их модификации. Разработаны новые технологические приемы механохимической модификации и созданы препараты для осуществления модификации крахмала непосредственно в условиях текстильного предприятия. Основной идеей разработанных технологических-приемов является введение в горячий крахмальный клейстер функциональных полимерных соединений серицина и Na-КМЦ природы, способных адсорбироваться на коллоидных частицах крахмала, предотвращая их агрегацию, за счет чего достигаются необходимые реологические свойства получаемого материала. Для модификации таким образом крахмала разработан препарат «Принтактив», который придает отрицательный электрокинетический потенциал коллоидным частицам крахмала, и поэтому в меньшей степени, чем немодифицированная загустка, образует кова-лентные связи с активными красителями.

Список литературы

[1] Султонов Ш.А., Амонов М.Р. // Universum: химия и биология (электронный научный журнал). №4. 2019., С 34-39.
[2] Султонов Ш.А., Амонов М.Р., Сайимова Д.Қ. // Узбекский химический журнал, №5. 2017., С 13-19.

Расчет термодинамических характеристик реакций изомеризации и крекинга н-гексана в условиях проведения процесса цеоформинга

Марданов К.Э., Богданов И.А., Киргина М.В.
Томский политехнический университет, Томск, Россия
E-mail: kananmar8@mail.ru

Целью данной работы является исследование возможности протекания реакций крекинга и изомеризации н-гексана в условиях цеоформинга с помощью квантово-химических методов расчета. В ходе работы, ввиду большого числа продуктов превращений н-гексана с невысоким выходом, был осуществлен анализ хроматограмм продуктов цеоформинга. Вещества, концентрация которых составляла менее 0,5 % мас., не рассматривались, так как их низкое содержание в продуктовой смеси в малой степени влияет на физико-химические характеристики конечного продукта. Таким образом, список продуктов сократился до 28. Для составления формализованной схемы превращений н-гексана в процессе цеоформинга, были рассмотрены, в первую очередь, реакции изомеризации и крекинга (как основные, протекающие на кислотном цеолитном катализаторе). На первом этапе работы, был составлен список из десяти теоретически возможных реакций. Вторым этапом стал расчет термодинамических параметров реакций изомеризации и крекинга в программном пакете Gaussian (GaussianView 3.0) [1]. Расчет был осуществлен при условиях реализации процесса цеоформинг – температуре 648 К и давлении 25 атм. (2,5 МПа). Список реакций и полученные результаты представлены в табл. 1. Полученные результаты позволили сократить список до 8 термодинамически возможных реакций ($\Delta G < 0$).

Таблица 1. Термодинамические характеристики реакций изомеризации и крекинга н-гексана

№	Реакция	ΔH, кДж/моль	ΔS, кДж/моль·К	ΔG, кДж/моль
	Крекинг			
1	н-гексан = метан + пент-1-ен	76,67	124,77	-4,18
2	н-гексан = метан + пент-2-ен	76,67	124,77	-4,18
3	н-гексан = этан + бут-1-ен	83,92	132,58	-1,99
4	н-гексан = этан + бут-2-ен	71,77	134,52	-15,4
5	н-гексан = пропан + пропен	82,78	140,22	-8,09
6	н-гексан = бутан + этен	95,52	126,23	13,72
	Изомеризация			
7	н-гексан = 2-метилпентан	-1,80	2,05	-3,13
8	н-гексан = 3-метилпентан	1,78	4,01	-0,82
9	н-гексан = 2,2-диметилбутан	-5,20	-4,53	-2,26
10	н-гексан = 2,3-диметилбутан	0,76	-7,06	5,33

Список литературы

[1] Ochterski J.W. Thermochemistry in Gaussian. Gaussian, Inc. 2000, 19 с.

Исследование свойств и фракционного состава прямогонных дизельных топлив

Мартьянова Е.И., Киргина М.В.
Томский политехнический университет, Томск, Россия
E-mail: martyanova.1999@yandex.ru

На сегодняшний день все большую популярность приобретает дизельное топливо, поэтому одним из основных вопросов нефтеперерабатывающей промышленности является контроль качества данного продукта.

Целью данной работы является определение характеристик образцов прямогонного дизельного топлива, а также проверка соответствия характеристик образцов требованиям стандарта [1]. В ходе работы использовались следующие методы исследования: фракционный состав определяли по методике, представленной в ГОСТ 2177-99, плотность – ISO 12185:1996, вязкость – ГОСТ 33-2016, содержание серы – ГОСТ 32139-2013, предельную температуру фильтруемости (ПТФ) – ГОСТ EN 116-2013.

Полученные результаты представлены в таблице.

Таблица. Характеристики образцов прямогонного дизельного топлива.

№	$ФС_{50\%}$	$ФС_{95\%}$	ПТФ	Плотность при 15 °С	Вязкость при 20 °С	Содержание серы
	°С			кг/м^3	мм^2/с	мг/кг
1	251	320	-17	832,5	3,2	1710
2	321	359	+3	871,9	11,5	4480
3	264	358	-7	825,3	3,0	2020

Все три исследуемых образца топлива удовлетворяют требованиям, предъявляемым к температуре кипения 95%-ной (по объему) фракции (не более 360 °С). По значениям температуры кипения 50%-ной (по объему) фракции, плотности, вязкости и ПТФ образец №2 не соответствует требованиям, предъявляемым [1] к дизельным топливам. Все образцы не удовлетворяют требованиям, предъявляемым к содержанию серы в дизельных топливах (не более 500 мг/кг).

Таким образом, было выявлено, что ни один из рассмотренных образцов не удовлетворяет требованиям [1] и не может быть использован в качестве товарного топлива. В первую очередь это связанно с высоким содержанием серы в образцах. Решением данной проблемы является гидроочистка рассмотренных образцов. Наиболее перспективным для использования представляется образец №1, обладающий наилучшими низкотемпературными свойствами.

Список литературы

[1] ГОСТ 305-2013 «Топливо дизельное. Технические условия» [Электронный ресурс]. – Электрон. дан. URL: http://vsegost.com, свободный. – Дата обращения: 13.11.2019 г.

Синтез, получение и свойства газоразделительных мембран на основе полимерных аналогов ионных жидкостей, состоящих из винилстирола и четвертичных аммониевых солей

Махонина М.Н.[1], Атласкина М.Е.[1], Шаров А.В.[1], Отвагина К.В.[1], Мочалова А.Е.[1,2], Казарина О.В.[1], Воротынцев И.В.[1]
[1]*Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева, Нижний Новгород, Россия.*
[2]*Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия.*
E-mail: makhonina.m.n@nntu.ru

В настоящее время с учетом необходимости эффективного использования энергии и защиты окружающей среды для очистки природного газа от «кислых» газов, выделения CO_2 из дымовых газов и синтез-газа высокий интерес вызывает разработка новых газоразделительных мембран на основе полимерных ионных жидкостей (ПИЖ). Сочетая в себе уникальные физико-химические свойства мономерных ионных жидкостей (МИЖ) и полимеров, ПИЖ обладают широкой вариабельностью газоразделительных свойств: селективности, проницаемости и производительности мембраны; а также устойчивостью к агрессивным средам и термической стабильностью.

В работе был синтезирован ряд МИЖ на основе 4-винилбензил хлорида (VBCl) и пиридина (Py). Методом свободнорадикальной полимеризации в растворе была получена полимерная ИЖ с анионом хлора poly[VBPy][Cl]. Путем обменной реакции её с бис-(трифторметилсульфонил)-имидом лития $Li[Tf_2N]$, была получена ПИЖ с объемным органическим противоионом poly[VBPy]$[Tf_2N]$.

Полученные МИЖ и ПИЖ были исследованы различными физико-химическими методами анализа, такими как ЯМР-спектроскопия, ИК-спектроскопия.

Для полимерных ИЖ были получены молекулярно-массовые характеристики методом светорассеяния.

На основе синтезированных ПИЖ poly[VBPy]$[Tf_2N]$ и poly[VBPy][Cl] были получены непористые симметричные газоразделительные мембраны методом полива растворов полимеров на инертную подложку с последующим испарением растворителя в изотермических условиях, а также разработан подход к получению композиционных мембран нанесением растворов полимеров на поверхность пористой подложки на основе политетрафторэтилена (ПТФЭ).

Транспортные свойства (P, Баррер* - коэффициент проницаемости и α - идеальная селективность) были определены для индивидуальных газов (N_2, CH_4, CO_2 и H_2S) при трансмембранном перепаде давления 2 атм.

Исследование выполнено за счет гранта РНФ № 18-19-00453.

Исследование влияния депрессорной присадки на низкотемпературные свойства узких дизельных фракций

Морозова Я.П., Богданов И.А.
Томский политехнический университет, Томск, Россия
E-mail: yanamorozovaa@mail.ru

Уровень потребления дизельного топлива (ДТ) в России с каждым годом заметно увеличивается. Климатические особенности некоторых регионов страны обуславливают потребность именно в зимних и арктических марках топлива. Наиболее эффективным способом достижения требуемых низкотемпературных характеристик ДТ является введение присадок. Однако, низкотемпературные присадки оказывают неодинаковый эффект на топливо различного состава, так как присутствуют взаимодействия между компонентами присадок и углеводородами, входящими в состав ДТ [1].

Для исследования влияния депрессорной присадки на низкотемпературные свойства узких дизельных фракций образец ДТ был разделен на легкую (ЛФДТ), среднюю (СФДТ) и тяжелую (ТФДТ) дизельную фракции с пределами выкипания – 180-240 °С; 240-300 °С; 300-360 °С соответственно. Для полученных фракций были определены температура помутнения (*T*п), температура застывания (*T*з) и предельная температура фильтруемости (ПТФ). Далее, ко всем фракциям была добавлена исследуемая депрессорная присадка (индекс Ad) и аналогично определены низкотемпературные свойства. Результаты представлены в Таблице 1.

Таблица 1. Результаты определения низкотемпературных свойств

Образец	*T*п	ПТФ	*T*з	Образец	*T*п	ПТФ	*T*з	Δ		
								*T*п	ПТФ	*T*з
	°С				°С					
ЛФДТ	-24	-22	-41	ЛФДТ Ad	-25	-47	-60	1	25	19
СФДТ	-6	-8	-13	СФДТ Ad	-14	-10	-40	8	2	27
ТФДТ	+6	+6	+1	ТФДТ Ad	0	+6	-38	6	0	39

Из результатов, представленных в Таблице 1, следует, что присадка по-разному действует на фракции с различными температурами выкипания – наиболее эффективна в отношении ПТФ ЛФДТ, *T*п СФДТ и *T*з ТФДТ, практически не оказывает влияния на ПТФ СФДТ и ТФДТ. Полученные результаты свидетельствуют о том, что для более эффективного действия присадки и подбора ее концентрации необходимо учитывать содержание различных узких фракций в товарном топливе.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и Томской области в рамках научного проекта № 19-48-703025.

Список литературы

[1] Богданов И., Алтынов А.А., Белинская Н.С., Киргина М.В. // Нефтепереработка и нефтехимия. 2018. № 11. с. 37-42.

Сиккативы – катализаторы процесса отверждения электроосажденных пленок

Морохина А.К., Беспалова Г.Н., Койфман О.И.
Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия
E-mail: *kraska@isuct.ru*

Нанесение лакокрасочных материалов методом электроосаждения наиболее полно удовлетворяет современным требованиям, предъявляемым к свойствам покрытий. К недостаткам водоразбавляемых материалов для электроосаждения относятся высокие показатели температуры и продолжительности формирования покрытий на их основе (180°С, 30 мин.) и, следовательно, повышенная энергоёмкость производства. В связи с этим модификация данных материалов с целью устранения указанных недостатков является актуальной задачей.

Грунтовка ВКФ-093 была выбрана объектом для исследований. В качестве модификаторов были опробованы линолеат свинца и резинат кобальта. Наличие в их составе иона поливалентного металла позволяет предположить возможность снижения температуры или продолжительности структурирования полимерных пленок за счет ускорения процесса окислительной полимеризации. Сравнительная оценка степени отверждения модифицированных покрытий проводилась по содержанию в них гель-фракции (табл. 1).

Таблица 1. Кинетика процесса отверждения покрытий

Композиция ВКФ-093	Режим формирования покрытия					
	180°С			160°С		
	10 мин.	15 мин.	30 мин.	10 мин.	15 мин.	30 мин.
	Содержание гель-фракции в покрытии G, %					
Без модификатора	51,1	58,5	**69,0**	45,0	47,3	50,3
Резинат кобальта $C_{Co(II)}$ = 0,01 г/дл	52,9	**74,1**	83,4	50,2	65,3	**69,4**
Резинат кобальта $C_{Co(II)}$ = 0,015 г/дл	**69,0**	78,5	82,8	66,7	**71,0**	76,9
Линолеат свинца $C_{Pb(II)}$ = 0,01 г/дл	64,1	**68,9**	72,8	39,3	39,8	57,5
Линолеат свинца $C_{Pb(II)}$ = 0,015 г/дл	30,9	65,1	81,8	38,7	59,8	65,3

Содержание гель-фракции в покрытиях на основе грунтовки ВКФ-093 при стандартном режиме отверждения – 69,0%. Из таблицы видно, что наибольшую каталитическую активность проявляет резинат кобальта, что позволяет варьировать температурой или продолжительностью отверждения электроосажденных пленок, тем самым снижать энергозатраты производства. На физико-механические характеристики снижение продолжительности или времени отверждения не влияет. Показатели остаются на высоком уровне, соответствующем стандарту.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (соглашение № 14-23-00204-П).

Разработка эластомерных огнетеплостойких материалов для работы в экстремальных условиях

Мотченко А.О., Антонов Ю.М., Каблов В.Ф., Кейбал Н.А.
Волжский политехнический институт (филиал),
Волгоградский государственный технический университет,
Волгоград, Россия
E-mail: kuorri@gmail.com

Разработка эластомерных огнетеплозащитных материалов, содержащих микроуглеродные волокна, модифицированные различными аппретами, позволяет обеспечить высокотемпературную защиту изделий ракетной, авиакосмической и морской техники, строительных конструкций, газонефедобывающего оборудования, работающих при повышенных температурах и гипертепловых условиях. Кроме того, результаты исследований в области создания огне-, теплостойких полимерных композиционных материалов могут быть использованы для удовлетворения общественных потребностей в области улучшения качественных показателей резинотехнических изделий, повышения качественных показателей полимерных материалов, работающих в экстремальных условиях эксплуатации, что повысит их экономическую эффективность

Установлено, что введение модифицированных углеродных микроволокон (УМВ) позволяет существенно улучшить огнетеплозащитные свойства эластомерных материалов. Кроме того, аппретирование поверхности микроволокон фосфорборсодержащим олигомером (ФБО) способствует усилению процессов карбонизации материала, что приводит к увеличению времени прогрева необогреваемой поверхности образца до 100 ºС на 30 % по сравнению с контрольным образцом и на 18 % по сравнению с образцом, содержащим неаппретированные УМВ. Также происходит уменьшение скорости линейного горения – на 14 % по сравнению с контрольным образцом и на 8 % по сравнению с образцом, содержащим неаппретированные УМВ.

Наибольшее влияние УМВ, аппретированных ФБО, проявляется в улучшении огнетеплозащитных характеристик материала. Наличие микроуглеродных волокон способствует созданию «армирующей сетки», что в свою очередь приводит к увеличению коксового числа и времени прогрева необогреваемой поверхности образца, в свою очередь присутствие атомов фосфора и бора в составе ФБО способствует образованию более плотной коксовой структуры, замедляющей деструкцию материала.

Список литературы

[1] Kablov V.F., Keybal N.A., Kochetkov V.G., et al. // Russian Journal of Applied Chemistry. 2018. V. 91. Iss. 7. P. 1160–1164.

Создание антимикробных поливинилхлоридных пленок на основе хелатного соединения цинка

Назарова Ю.А., Рябов С.А., Кузнецова Н.В.
Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия
E-mail: moiseewa-2016@mail.ru

Получены полимерные антимикробные композиции на основе ПВХ-хелатное соединение цинка (ХСЦ).

Установлено, что введение ХСЦ в ПВХ- композицию придает ПВХ антимикробные свойства, что позволяет применять данные пленки в качестве антимикробных покрытий в медицине [1], строительстве, активной упаковке для увеличения сроков хранения продуктов питания [2].

Исследования по изучению сохранности мясного фарша в полимерной упаковке с ХСЦ (по ГОСТ 10444.15-94) показали, что сроки годности фарша увеличиваются в 2 раза, по сравнению с обычной упаковкой (без ХСЦ). Результаты эксперимента приведены на рисунке 1.

Рис. 1. График сохранности мясного фарша.

Список литературы

[1] Марычев С.Н. Полимеры в медицине: учебное пособие / Владимир. 2001. 8 с.
[2] Коулз Р., МакДауэлл Д., Кирван Дж. Упаковка пищевых продуктов / СПб.: Профессия. 2008. 416 с.

Получение продуктов целлюлозы модифицированных поливиниловым спиртом

Никитина Т.В., Шалимова А.И., Протопопов А.В.
Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова, Барнаул, Россия
E-mail: a_protopopov@mail.ru

Одной из наиболее перспективных областей структурной или химической модификации целлюлозы является производство биологически активных материалов для использования в медицине, биотехнологии и фармацевтике. Среди целлюлозных материалов особый интерес представляют гибридные и нанокомпозитные гидрогели, обладающие многообещающими функциональными свойствами.

Целью нашей работы являлось получение термопластичных композиционных материалов из целлюлозы. В ходе нашей работы мы проводили взаимодействие целлюлозы с ПВС.

Целлюлозу предварительно активировали в растворе щелочи. Активация происходит в в результате мерсеризации растительного сырья и состоит из смешения для достижения относительной однородности и постоянства свойств направляемого на взаимодействие растительного продукта с ПВС. Раствор щелочи брали концентрацией 5 % и 10% при температуре 90°С, набухание происходило в течение часа. После добавляли навеску ПВС и проводили взаимодействие в течение трех часов при той же температуре. Полученные образцы промывали от щелочи и сушили до воздушно **сухого** состояния.

Полученные продукты исследовали методом ИК-спектроскопии. В полученных ИК-спектрах для всех образцов наблюдается полоса поглощения в области 1100 см$^{-1}$, характерная для связи С-О-С в простых эфирах. На основании приведенных ИК-спектров можно сделать заключение об образовании эфирной связи между гидроксилами целлюлозы и ПВС

Список литературы

[1] Котельникова Н.Е., Михаилиди А.М., Мартакова Ю.В. // Высокомолекулярные соединения, Серия А. 2017. Т. 59. № 1. С. 63–75.
[2] Muzzarelli R.A.A. // Carbohydr. Polym. 2009, 77, 1–9c

Подбор условий проведения эмульсионной экстракции древесной зелени сосны обыкновенной

Никонова Н.Н., Хуршкайнен Т.В., Кучин А.В.
Институт химии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар, Россия
E-mail: lifedream123456789@gmail.com

Рациональная переработка отходов лесохимического производства в биологически активные вещества дает возможность значительно экономить сырьевые и энергетические ресурсы, а также уменьшить загрязнение окружающей среды. Наличие в хвойной древесной зелени большого количества живых клеток и биологически активных веществ позволяет получать на их основе широкий спектр препаратов для косметической и пищевой промышленности, медицины, кормовых добавок для животных и средств защиты растений [1]. Основным технологическим приемом для выделения низкомолекулярных веществ из растительного сырья является экстракция.

Объект нашего изучения - древесная зелень сосны обыкновенной - широко распространенная хвойная порода на территории России. Исследуемое сырье является источником богатейшего набора ценных веществ, обладающих широким спектром биологической активности [2].

Разработанный учеными Института химии Коми НЦ УрО РАН метод эмульсионной экстракции основывается на обработке растительного сырья водным раствором щелочи. На полноту протекания процесса эмульсионной экстракции влияют такие факторы, как: концентрация щелочи, температура, время экстракции, соотношение сырье: растворитель. Кроме этого, эффективность процесса зависит от аппаратурного оформления.

Данная работа основывалась на изучении влияния технологических параметров и экстракционного оборудования на выход экстрактивных веществ из древесной зелени сосны эмульсионным способом экстракции. Опыты проводились в лабораторном экстракторе, на гравитационном и роторно-пульсационном аппарате. Для оценки эффективности режима экстрагирования нами определялось содержание кислых и нейтральных веществ [3].

Исследование выполнялось при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-38-90283.

Список литературы

[1] Баюнова Е.А., Анашенков С.Ю. и др. // Евразийский союз ученых (ЕСУ). 2015. № 3 (12). С. 144–147.
[2] Васильев С.Н., Рощин В.И., Ягодин В.И. // Растительные ресурсы. 1995. Т.31. В.2. С.79-119.
[3] Карманова Л.П., Кучин А.В. и др. // Бутлеровские сообщения. 2002. №7. С.61-64.

Модификация синтетического жира и применение его для жирования кож

Ниязова Р.Н., Хужакулов К.Р.
Бухарский инженерно - технологический институт, Бухара, Узбекистан
E-mail: Zehniddin2012@mail.ru

В настоящее время в кожевенной цромышленности применяется значительное количество жиров животного и растительного происхождения, которые наряду с дефицитностью, а также необходимостью их прямого использования как жирующего материала для жирования кожи, обладают другими существенными недостатками. Эти недостатки заключаются в изменяемости химического состава и физических свойств натуральных жиров и масел, связанные с разветвленной структурой триглицеридов, наличием в ряде жиров ненасыщенных связей, что предопределяет их склонность к окисляемости, осмолению и другим изменениям, отрицательно влияющих на качество кожи в условиях ее производства и хранения.

Таким образом в результате анализа, научно-технической литературы и практического опыта кожевенных предприятий обоснована необходимость замены дефицитных и дорогостоящих натуральных жиров, применяемых для жирования кож в кожевенной промышленности - синтетическими жирующими веществами, полученных из продуктов переработки нефти. В связи с этим перспективным является получение нового синтетического эмульгирующего и жирующего материала - сульфатированного синтетического жира. В результате модификации синтетического жира концентрированной серной кислотой в полученном продукте произошло возрастание общего содержания связанной с жиром серной кислоты, снижение величины числа омыления, йодного числа, эфирного числа. После нейтрализации сульфатированного синтетического жира аммиаком также изменилось кислотное число модифицированного продукта. С помощью электронной микроскопии показан характер изменения в тонкой волокнистой структуре дермы под воздействием жирующих веществ, в том числе и модифицированного синтетического жира. Показано, что под воздействием жировых веществ имеет место расщепление крупных (по диаметру) коллагеновых волокон на более мелкие, причем в большей степени это заметно на микрофотографиях волокон, жированных сульфатированным синтетическим жиром. В результате жирования коллагеновых волокон модифицированным синтетическим жиром наблюдается более плотное и равномерное распределение жировых частичек между пучками и на пучках фибрилл, чем в случае жирования сульфированным рыбьим жиром и ализариновым маслом. Установлено, что применение сульфатированного синтетического жира в составе жировых эмульсий в количестве 30-60% улучшает шлифуемость полуфабриката, физико-механические показатели, водостойкость, эластичность, гигиенические свойства и адгезию покрытия кож, уменьшает отдушистость лицевой поверхности полуфабриката, благодаря лучшей проникающей способности и более равномерному распределению сульфатированного синтетического жира в толще дермы. После длительного хранения (в течение 2-х лет) химико-аналитические константы модифицированного синтетического жира изменились незначительно. После хранения (1 год) кож хромового дубления, жированных жировыми эмульсиями с применением в их составе модифицированного синтетического жира, существенных изменений физико-химических и физико-механических свойств, цвета и мягкости обнаружено не было.

Изучение сорбции Sr-90 неорганическими сорбентами из боратных сред

Оглезнева В.Ю., Семенищев В.С.
Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия
E-mail: hoomea@mail.ru

В настоящее время существует большое количество способов получения энергии, это ГЭС, ТЭС, АЭС, получение энергии при помощи ветра и солнца. Наравне с положительной стороной – обеспечением энергией жителей планеты, существует и отрицательная сторона – отходы от переработки топлива, самыми опасными из которых являются радиоактивные. Радиоактивные отходы образуются практически на всех стадиях ядерно-топливного цикла. Одной из проблем, существующих на современных АЭС, является переработка радиоактивно-загрязненного теплоносителя первого контура реактора, представляющего собой деионизованную воду с добавками борной кислоты.

В работе был проведен ряд экспериментов по сорбционной переработке радиоактивно-загрязненного теплоносителя с целью удаления из него радионуклидов стронция. В качестве имитата теплоносителя был использован 2%-раствор борной кислоты в дистиллированной воде (pH = 5,5 ± 0,2), меченный Sr-90 в качестве радиоактивного индикатора и с добавлением 2 мкг/л стабильного стронция, что по концентрации соответствует активности теплоносителя на уровне 10^7 Бк/л. В качестве сорбентов были протестированы заранее синтезированные осадки: MnS, $MgCO_3$, MnO_2(1), MnO_2(2), MnO_2(м), ZnS, $MgCO_3$(3), $MgCO_3$(5), ZrO(OH) (<0,1 мм), ZrO(OH) (0,3-40 мм), ферроцианид Zn,Zr. Время сорбции составляло 2 часа.

Результаты изучения сорбции стронция приведены в Таблице 1. Было показано, что наилучшими сорбционными свойствами по отношения к стронцию обладают оксид марганца (IV) и гидратированный оксид циркония. Дальнейшие эксперименты будут направлены на поиск оптимальных условий дезактивации радиоактивно-загрязненного теплоносителя первого контура.

Таблица 1. Параметры сорбции стронция неорганическими сорбентами.

Сорбент	Степень сорбции *S*	Коэффициент распределения K_d, мл/г
MnS	0,700	$7{,}0\times10^2$
MgCO3	0,963	$7{,}8\times10^3$
MnO2(2)	0,995	$5{,}7\times10^4$
MnO2(1)	0,979	$1{,}4\times10^4$
MnO2(M)	0,984	$1{,}9\times10^4$
ZnS	0,726	$8{,}0\times10^2$
MgCO3 (3)	0,725	$7{,}9\times10^2$
MgCO3 (5)	0,162	$5{,}8\times10^1$
ZrO(OH) 0,3-40 мм	0,994	$5{,}1\times10^4$
ZrO(OH) <0,1 мм	0,998	$1{,}5\times10^5$
Ф Zn, Zr 0,2-0,4 мм	0,628	$5{,}0\times10^2$

Сравнения эффективности действия депрессорных присадок к дизельному топливу

Орлова А.М., Мартьянова Е.И., Богданов И.А.
Томский политехнический университет, Томск, Россия
E-mail: orlovaalina41@gmail.com

Зимний и арктический виды дизельного топлива (ДТ) позволяют эксплуатировать технику при температуре до -50 °С. Наиболее эффективным способом получения зимних и арктических марок ДТ с низкотемпературными свойствами, соответствующими требованиям ГОСТ 305-2013 «Топливо дизельное. Технические условия», является использование депрессорных присадок. В ходе работы был исследован образец прямогонного ДТ и его смеси с 3 депрессорными присадками (Ad J, Ad K, Ad L). Присадки использовались в концентрациях, рекомендованных производителем (табл. 1).

Таблица 1. Концентрации депрессорных присадок

Концентрация присадки (на 100 мл образца), мл		
AdJ	AdK	AdL
0,60	0,50	1,00

Температура помутнения ($T_п$) определялась согласно [1], предельная температура фильтруемости (ПТФ) определялась согласно [2], температура застывания ($T_з$) определялась согласно [3]. Полученные результаты представлены в табл. 2.

Таблица 2. Результаты определения низкотемпературных свойств

Образец ДТ			Смесь ДТ + Ad J			Смесь ДТ + Ad K			Смесь ДТ + Ad L		
*Т*п	ПТФ	*Т*з	*Т*п	ПТФ	*Т*з	*Т*п	ПТФ	*Т*з	*Т*п	ПТФ	*Т*з
°С											
-13	-17	-29	-12	-25	-50	-14	-20	-40	-13	-30	-52

Как можно видеть из табл. 2, $T_з$ образца ДТ в наибольшей степени снизила присадка L, в наименьшей – присадка K. На $T_п$ в большей степени оказала эффект присадка K, в меньшей – J. ПТФ образца ДТ в наибольшей степени снизила присадка L.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и Томской области в рамках научного проекта № 19-48-703025.

Список литературы

[1] ГОСТ 5066-91 «Топлива моторные. Методы определения температуры помутнения, начала кристаллизации и кристаллизации» [Эл. ресурс], http://docs.cntd.ru/document/1200007918.
[2] ГОСТ 22254-92 «Топливо дизельное. Метод определения предельной температуры фильтруемости на холодном фильтре» [Эл. ресурс], http://docs.cntd.ru/document/1200007956.
[3] ГОСТ 20287-91«Нефтепродукты. Методы определения температур текучести и застывания» [Эл. ресурс], http://docs.cntd.ru/document/1200005428.

Фазовый состав и магнитные свойства композитных материалов на основе нитратов металлов (Bi, Fe, La, Mn)

Османова С.Н.[1], Агаева С.А.[1], Микаилова К.А.[1], Мамедова А.А.[1], Алиева Н.М.[2], Агаева Р.М.[2], Касумов Р.Д.[2]

[1] *Институт катализа и неорганической химии имени академика М.Ф. Нагиева Национальной Академии Наук Азербайджана, Баку, Азербайджан*

[2] *Институт Радиоционных Проблем Национальной Академии Наук Азербайджана, Баку, Азербайджан*

E-mail: o.sevinc1985@rambler.ru

Методом гидротермального восстановления нитратов кобальта, марганца, никеля и др. в среде этиленгликоля и муравьиной кислоте синтезированы наноструктурированные композитные материалы на основе нитратов Bi(III), Fe(III), La(III), Mn(II). Методами рентгеновской дифрактометрии, ИК- и ЭПР-спектроскопии охарактеризованы фазовый состав и магнитные свойства синтезированных систем. На рис. 1,а,б приведены рентгеновские дифрактограммы композитного материала на основе нитратов Mn(II), Fe(III) и Bi(III). Основным продуктом гидротермального восстановления нитрата марганца этиленгликолем при температуре 200^0 С является Bi, Bi_2O_3, $MnCO_3$, $Bi_{36}Fe_2O_{57}$. А при 700^0С в соответствии с данными рентгенофазового анализа продуктами реакции является Bi_2O_3 , Mn_2O_3 и шпинельные структуры $Bi_{25}FeO_4$ и $Bi_2Fe_4O_9$.

а) б)

Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы композитного материала, полученного гидротермальным восстановлением нитратов Mn(II), Fe(III) и Bi(III) в соотношении 2:1:2 при 200 ^{0}С а) до и б) после прокалки при 700 ^{0}С в течение 4-х часов на воздухе.

Работа выполнена при финансовой поддержке Научного фонда SOCAR (договор № 09 LR).

Список литературы

[1] Glenda B., Alexandre Z.S., César R.F., et al. // Processing and Application of Ceramics. 2011. V.5. P. 171-179.

Парофазная дегидратация глицерина в акролеин в присутствии полиоксометаллатов

Отопкова К.В., Есипович А.Л., Белоусов А.С., Канаков Е.А., Чарыкова Т.А.
Дзержинский политехнический институт (филиал) НГТУ им. Р.Е. Алексеева, Дзержинск, Россия
E-mail: k.otopkova@gmail.com

В работе было изучено влияние природы полиоксометаллатов на основные показатели процесса получения акролеина из глицерина. В качестве катализаторов парофазной дегидратации глицерина в акролеин использовали полиоксометаллаты (ПОМ) структуры Кеггин: фосфорновольфрамовую кислоту $H_3PW_{12}O_{40}$ (HPW), фосфорномолибденовую кислоту $H_3PMo_{12}O_{40}$ (HPMo), кремнемолибденовую кислоту $H_4SiMo_{12}O_{40}$ (HSiMo), а также ПОМ, нанесенные на активный оксид алюминия, и соли гетерополикислот с общей формулой $Ag_xH_{3-x}PM_{12}O_{40}$ (где x = 1–3, M = W, Mo). Дегидратацию глицерина проводили на лабораторной установке непрерывного действия при 330 °C и атмосферном давлении в течение 5 ч. В реактор между слоями инертной насадки загружали 1 г катализатора (расход 10 %-ного водного раствора глицерина составлял 0.2 $см^3$/мин).

Хромато-масс-спектрометрический анализ реакционной массы показал, что в процессе дегидратации глицерина образуются акролеин, гидроксиацетон, ацетальдегид, аллиловый спирт. Кроме того, в ходе данного процесса также образуются оксиды углерода, тяжелые продукты осмоления и кокс, о чем свидетельствует расхождение материального баланса по глицерину.

Наилучшие результаты (таблица 1) были получены при использовании каталитических систем 30HPMo/γ-Al_2O_3 и 30HSiMo/γ-Al_2O_3 (где 30 – содержание полиоксометаллата в каталитической системе, % масс.).

Таблица 1. Показатели процесса дегидратации глицерина полиоксометаллатов после 5 ч*

Катализатор	*Хгл*, %	*Фа*, %	*Фга*, %	*Фаа*, %	*Фас*, %
HPW	26.2	19.3	5.2	4.8	0.2
HPMo	4.4	22.4	9.7	8.8	27.1
HSiMo	7.5	22.7	6.3	8.5	26.8
30HPW/γ-Al_2O_3	68.8	44.4	9.8	6.0	0.4
30HPMo/γ-Al_2O_3	81.6	52.8	12.1	6.9	0.9
30HSiMo/γ-Al_2O_3	99.2	43.9	8.7	4.4	0.7
Ag_3PW	18.8	39.7	3.3	1.7	0.2
Ag_2H_1PW	16.5	40.2	4.0	1.5	0.2
Ag_1H_2PW	12.5	52.0	4.5	3.1	0.6
Ag_3PMo	16.9	14.6	4.8	6.3	6.5

**Хгл, Фа, Фац, Фаа, Фас* – конверсия глицерина и селективности образования акролеина, гидроксиацетона, ацетальдегида и аллилового спирта, соответственно.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-33-00159.

Синтактные пенопласты - перспективные композиционные материалы

Паламарчук А.А.
Владимирский государственный университет имени А.Г. и Н.Г. Столетовых, Владимир, Россия
E-mail: flashlight_on@mail.ru

Синтактные пенопласты - один из видов полимерных композиционных материалов, которые используются, прежде всего, в качестве заполнителя легких, жестких и прочных трехслойных конструкций, которые нашли широкое распространение в различных отраслях промышленности. Применение полых микросфер обусловлено их низкой плотностью, регулируемой прочностью на объемное сжатие и невысокой стоимостью [1]. Благодаря наличию лёгких, наполненных газом микросфер, синтактные пенопласты характеризуются низким коэффициентом теплопроводности и занимают важное место в теплоизоляционных конструкционных материалах.

В данной научной работе использовалась эпоксидная смола марки ЭД-20 и отвердитель ПЭПА (полиэтиленполиамин). В качестве наполнителя использовались полые фенолформальдегидные микросферы марки БВ-01. При изготовлении варьировалось количество наполнителя от 5 до 15 массовых процентов. Соотношение эпоксидной смолы и отвердителя во всех случаях оставалась неизменным, и составляло 10:1 по массе.

Опытные образцы представляли собой пластины размером 80*10*4 мм. Они испытывались на ударную вязкость по ГОСТ 19109-2017 «Метод определения ударной вязкости по Изоду». По результатам испытаний наибольшая ударная вязкость была у композиции с содержанием микросфер 6 % по массе. Это согласуется с исследованиями других авторов [2] и объясняется оптимальным количеством наполнителя, которое не снижает механические свойства полученной композиции, но обеспечивает максимальное заполнение объёма смолы.

Таким образом, использование в составе синтактных пенопластов полых фенолформальдегидных микросфер с различными физико-механическими характеристиками открывает широкие возможности для варьирования их свойств с учетом требований, предъявляемых к материалу в зависимости от конструкторско-эксплуатационных параметров изделия.

Список литературы

[1] Чухланов В.Ю., Дуденкова Л.А., Акчурина И.С. // Пластические массы. 1999. № 12. С. 26–27.
[2] Чухланов В.Ю., Сысоев Э.П. // Стекло и керамика. 2000. № 2. С. 11-12.

Выделение каротиноидов из древесной зелени хвойных пород

Петрова Е.А, Демьянцева Е.Ю.
Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна, Санкт-Петербург, Россия
Эл.почта: kateri.petrova2018@yandex.ru

Выделение из древесины биологически - активных веществ, в частности, каротина из древесной зелени, исследование физико-химических свойств в настоящее время относится к области актуальных проблем химии древесины. По химической природе каротиноиды относятся к огромному классу терпеноидов. Каротиноиды относятся к тетратерпенам; они состоят из длинных ветвящихся углеводородных цепей, содержащих несколько сопряженных двойных связей, заканчивающихся на одном (g-каротин) или обоих концах (b-каротин) кольцевой циклической структурой — иононовым кольцом. В зависимости от степени поглощения каротиноиды разделяются на 2 группы: каротины и ксантофилы. Все незамещенные каротиноиды — каротины [1-3].

К общим свойствам каротиноидов можно отнести их нерастворимость в воде и хорошую растворимость во многих органических растворителях. Гидроксилсодержащие каротиноиды лучше растворяются в спиртах (метанол, этанол). Характерной особенностью каротиноидов является избирательная абсорбция на минеральных и некоторых органических абсорбентах, что позволяет разделять их при помощи методов хроматографирования [2].

Анализ литературных источников показал недостаточное количество сведений о свойствах каротинов необходимых для разработки новых технологий в использовании данных веществ.

В работе проведены систематические коллоидно-химические исследования каротиноидов в различных растворителях. По результатам работы проведен сравнительный анализ эффективности выделения каротинов в зависимости от растворителя, показаны преимущества и недостатки выбранных экстрагентов. Кроме того для последующего эффективного использования каротинов предложена гидрофилизация гидрофобных каротинов путем инкапсулирования их в мицеллярных растворах поверхностно- активных веществ.

Список литературы

[1] Образовательная Публичная Библиотека [Электронный ресурс].- URL: http://po-teme.com.ua/khimiya/biologicheskaya-khimiya/1075-vydelenie-karotina-iz-rastitelnogo-materiala-metodom-adsorbcionnoj-xromatografii.html (дата обращения 01.10.19)
[2] Каротиноиды и их значение в живой природе и для человека [Электронный ресурс].- URL : http://provisor.com.ua/archive/1999/N6/karot.php (дата обращения 01.10.19)
[3] Способ экстракции каротиноидов из каротиноидсодержащего природного источника [Электронный ресурс].- URL: http://www.freepatent.ru/patents/2111991 (дата обращения 01.10.19)

Обеспечение полного сгорания углеводородного топлива в двигателях внутреннего сгорания

Понамарёва Т.В., Эшмухамедов М.А.
Ташкентский государственный технический университет им. И. Каримова, Ташкент, Узбекистан
E-mail: tatyana111183@mail.ru

В настоящей работе представлены результаты исследований по трансферу химически пассивированного кислорода каталитическим путем до самой конечной стадии горения углеводородных топливных частиц в замкнутой системе, обеспечивающего полное окисление углеводородов. Изучены процессы обеспечения полного сгорания углеводородного топлива в двигателях внутреннего сгорания, а также степени горения микрочастиц углеводородного топлива в период короткого пребывания их в камерах внутреннего сгорания [1].

В современных двигателях внутреннего сгорания частицы горючего компонента находятся в камерах сгорания не более 0,2 сек. В этот промежуток времени не всегда происходит полное сгорание частиц углеводородов до ядра. Причиной такого неполного сгорания являются; очень короткое время пребывания частиц в камерах сгорания, ограниченная возможность обеспеченности полного протекания реакции горения углеводородов из-за трудности регулирования подачи стехиометрического соотношения в камеру сгорания «топливо-кислород (воздух)» и др. Эти технологические ограничения могут быть решены увеличением содержания абсорбированного химически пассивированного кислорода в составе углеводородного топлива. Изучены некоторые механизмы горения углеводородного топлива в замкнутой системе.

Технологическая новизна данных исследований заключается в применении механизмов введения химического пассивированного кислорода в объем микрочастиц углеводородного топлива, и по возможности увеличением кислорода в ядре микрочастиц применением достигнутых научных успехов современной науки и технологии, потому что, увеличение концентрации содержания кислорода в ядре микрочастиц углеводородного топлива в камерах сгорания стимулирует полное горение внутреннем взрывом, что безусловно, положительно влияет на мощность двигателя, охрану окружающей среды (снижается концентрация продуктов неполного сгорания в выбросах), экономию топливно-энергетических ресурсов (при одном и том же единице расхода углеводородного топлива, в отличие от имеющейся технологии, получается больше мощности). Следовательно, реализация изученного механизма может повлиять на снижение выбросов некоторых видов газов с парниковым эффектом, а это может быть важным шагом к решению проблемы всего человечества.

Список литературы

[1] Митусова Т.Н., Полина Е.В., Калинина М.В. Современные дизельные топлива и присадки к ним. М.: Техника, — 2002. 64. С.

Сравнительный анализ Cu-Zn-Al катализаторов синтеза метанола

Попов Д.С., Батанов А.А., Румянцев Р.Н., Ильин А.П.
Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия
E-mail: p_danil@mail.ru

Приоритетным направлением в области катализа является разработка катализаторов и каталитических технологий новых поколений, позволяющих заменить широко применяемые в настоящее время зарубежные аналоги. Одним из основных потребителей природного газа являются производства метанола. Метанол – ценный полупродукт для производства целого ряда продуктов, таких как формальдегид, бензин и др. Выход готового продукта (метанола) будет зависеть от ряда фактор, а том числе, от рационального подхода к выбору катализатора синтеза метанола.

Работа посвящена разработке новых медьцинкалюминиевых катализаторов. В качестве методов получения предлагается использование методов соосаждения и сонохимии. Свойства разрабатываемых катализаторов сравнивались с зарубежным промышленным аналогом.

В ходе выполнения работы были применены методы исследований как метод низкотемпературной адсорбции-десорбции азота, рентгенофазовый анализ, сканирующая электронная микроскопия (СЭМ), газовая хроматография.

С помощью СЭМ было установлено, что в состав промышленного образца помимо основных компонентов алюминия, меди и цинка входит также промотирующая добавка магния, находящаяся в виде соединения в нанодисперсной рентгеноморфной фазе.

Исследуемые промышленный образец, катализатор, приготовленный сонохимическим методом и медьцинкалюминиевый катализатор, полученный методом соосаждения, имеют развитую удельную поверхность. Причем катализатор, полученный сонохимическим методом, имеет более развитую поверхность ($104{,}3 \pm 1{,}5$ м^2/г), чем промышленный катализатор ($84{,}0 \pm 0{,}5$ м^2/г). Катализатор, полученный методом соосаждения имеет менее развитую удельную поверхность, чем выше описанные образцы ($50{,}5 \pm 0{,}3$ м^2/г).

Путем обработки изотерм адсорбции-десорбции азота установлено, что в образцах отсутствуют микро- и макропоры, а имеется только мезопористая структура.

При выполнении исследований привлекались ресурсы Центра коллективного пользования научным оборудованием ИГХТУ.

Солнечный элемент на основе TiO_2, сенсибилизированный $K_3[Cr(CNS)_6]$

Поталуева Е.И., Селютин А.А.
Санкт-Петербургский государственный университет,
Санкт-Петербург, Россия
E-mail: ekaterinapotalueva@gmail.com

Одним из перспективных направлений возобновляемой энергетики считается солнечная энергетика, ввиду неисчерпаемости и постоянства источника энергии, доступности и экологичности.

Основным элементом солнечных ячеек третьего поколения является фотоанод на основе диоксида титана, способный преобразовывать солнечный свет в энергию путём передачи электронов из зоны проводимости в электрическую цепь. Актуальна задача подбора эффективного и экономичного красителя, сенсибилизирующего широкозонный полупроводник в видимой области спектра.

В данной работе был синтезирован и успешно использован сенсибилизатор на основе комплекса $K_3[Cr(CNS)_6]$. Методом РСА была идентифицирована его структура. С помощью методов РФЭС и молекулярной электронной спектроскопии рассчитаны энергии валентной зоны и зоны проводимости. Исходя из полученных данных в качестве электролита был выбран 0.1 М раствор KI_3 в этиленгликоле. Величина восстановительного потенциала KI_3 подходит для успешной регенерации красителя, после его окисления в результате передачи возбужденного электрона в зону проводимости TiO_2. На рисунке 1 отчетливо видна разность в интенсивности генерации тока при включении лампы для солнечного элемента сенсибилизирована красителем и без него.

Рис.1 Генерация фототока при включении источника видимого света

[1] Бычков М.Л. // Сенсибилизированные красителями солнечные батареи на основе мезофазных электролитов. Челябинск, 2018. С. 13-24.

Агрегация талового масла в растворах ПАВ

Прманова Ж.К., Демьянцева Е.Ю.
Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна. Высшая школа технологий и энергетики, Санкт-Петербург, Россия
E-mail: zh.prmanova@mail.ru

Целлюлозно-бумажная промышленность является единственной отраслью промышленности, которая занимается переработкой возобновляемого сырья. В настоящее время проблемой ЦПБ является смоляные затруднения и появление смоляных пятен. Эти затруднения появляются при переработке целлюлозы [1].

При переработке сульфатной целлюлозы помимо основного продукта выделяются технологические щелока. При упаривании и отстаивании черного щелока на поверхность выделяются фракция с низкой плотности и нерастворимых в воде веществ. Эта система представляет собой мицеллярные агрегаты, т.е. коллоидную систему, которая находится в сульфатном мыле. Сульфатное мыло, перерабатывают в талловое масло, который представляет собой смесь нейтральных веществ, неомыляемых веществ, жирный и смоляных кислот. Далее талловое масло сушат и подвергают ректификации, получая талловые продукты и фракции жирных кислот [2].

В данной работе были исследованы процессы мицеллообразования таллового масла и смеси неионогенного ПАВ синтамида-5 и анионоактивного ПАВ додецилсульфата натрия в разных соотношениях. При соотношениях 20:80 и 80:20 таллового масла: синтамида-5 и таллового масла: ДДСН наблюдается синергетический эффект, в остальных случаях антагонизм или значения близких к аддитивности. Были определены критические концентрации мицеллообразования методом отрыва кольца Дю-Нуи. При сравнении ККМ видно, что при соотношениях синтамида-5: таллового масла 20:80 и при соотношениях ДДСН: талового масла 80:20 наблюдаем улучшение мицеллообразования.

Выбранные смеси могут быть рекомендованы в качестве обессмоливающих композиций при получении сульфатной целлюлозы.

Список литературы

[1] Сайт международного информационно-технического журнала для профессионалов «Оборудование. Инструмент». Серия «Деревообработка». [Электронный ресурс]. Режим доступа: http://www.informdom.com/derevoobrabotka/2014/1/bio-refaining-proryvnaya-tehnologiya-pererabotki-drevesiny.html

[2] Фкимова Г.С., Курзин А.В., Павлова О.С., Евдокимов А.Н. Химия и технология компонентов сульфатного мыла. 2014. С. 5-6

Синтез оксида галлия методом плазмохимического осаждения.

Прохоров И.О., Мочалов Л.А., Логунов А.А.
Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева, Нижний Новгород, Россия
E-mail: igorprokhorov1998@yandex.ru

В настоящее время разработка фундаментальных научных и технологических основ получения современных полупроводниковых материалов на основе оксида галлия является одной из наиболее востребованных и перспективных задач [1]. В данной работе разработан принципиально новый метод плазмохимического осаждения из газовой фазы (PECVD) [2, 3] для синтеза тонких пленок и роста эпитаксиальных слоев Ga_2O_3 из элементарного высокочистого Ga в сложных газовых плазмообразующих смесях типа (аргон-кислород-галоген), (аргон-кислород) и (водород-кислород) избегая, тем самым, сложных металлорганических реакций, обычно используемых в традиционных CVD-процессах, для достижения наилучшей чистоты и, в конечном итоге, наибольшей подвижности электронов в материале. Предлагаемый технологический подход является экономически эффективным и масштабируемым. Схема установки представлена на рис. 1.

Рис. 1. Принципиальная схема плазмохимической установки синтеза Ga_2O_3

Металлический галлий загружали в трубчатые печи, оснащенные внешними нагревательными элементами и термопарами для контроля температуры. В качестве плазмообразующих газов использовали аргон, кислород и водород высокой чистоты. Система подачи позволяла с высокой точностью регулировать состав газовой смеси. Полученный материал был охарактеризован различными аналитическими методами, подтверждающими его высокое качество.

Список литературы

[1] Subrina Rafique, et al. // Phys. Status Solidi A. 2016. V. 213. No. 4. P. 1002.
[2] L.A. Mochalov et al. // J. of Physics D Applied Physics. 2018. V. 52(1). P. 015203.
[3] L.A. Mochalov et al. // Materials Research Express. 2019. V. 6. P. 056407.

Адгезионная прочность полititаноксид-содержащих терполимеров к поверхностям различной природы

Рябкова О.А., Саломатина Е.В., Смирнова Л.А.
Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия
E-mail: riabkova_oa@mail.ru

Светочувствительные самоочищающиеся материалы благодаря своей структуре и возможности преобразования энергии за счёт имеющихся в природе ресурсов эффективны как грязеотталкивающие, антибактериальные, фунгицидные и антиобледенительные поверхности. Одними из таких материалов являются композиты на основе TiO_2 анатазной формы в различных матрицах вследствие изменения смачиваемости поверхности при фотохромном переходе $Ti^{4+} + e^- \leftrightarrows Ti^{3+}$ [1]. Установлено, что наибольшая эффективность данного перехода, а следовательно, и более высокая скорость переключения процессов гидрофобность-гидрофильность наблюдается в органо-неорганических терполимерах полititаноксида (ПТО) [2].

С точки зрения создания новых полимерных самоочищающихся покрытий с переключаемым режимом смачивания поверхности важным аспектом является адгезия таких материалов к различным поверхностям.

Целью работы явился синтез оптически прозрачных органо-неорганических сополимеров ПТО в бинарных системах виниловых мономеров, исследование их адгезионной прочности при нанесении на стеклянные, металлические и полимерные поверхности.

Адгезионную прочность полимерных покрытий на основе терполимеров полititаноксида в различных полимерных матрицах к поверхностям различной природы оценивали методом решетчатого надреза и методом сдвига с помощью разрывной испытательной машины. В результате проведенных испытаний выявлена повышенная адгезия терполимеров к поликарбонату, автомобильной эмали и стеклу.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 19-03-00843.

Список литературы

[1] Schneider J., Matsuoka M., Takeuchi M., et al. // Chem. Rev. 2014. V. 114. pp. 9919 – 9986.
[2] Рябкова О.А., Саломатина Е.В., Смирнова Л.А. // Перспективные материалы. 2018. Т. 8. С. 52-61.

Антикоррозионные свойства производных полианилина

Садыков Т.Т.[1], Андриянова А.Н.[2], Петров И.С.[1], Саттарова А.Ф.[2], Мустафин А.Г.[2]
[1]*Башкирский государственный университет, Уфа, Россия*
[2]*Уфимский институт химии РАН, Уфа, Россия*
E-mail: gttima@mail.ru

В течение многих десятилетий коррозия является одной из ключевых научных проблем, решение которой может сохранить огромные материальные и финансовые ресурсы. Одним из новых и современных направлений в области практики и теории защиты металлов от коррозии является создание и исследование электропроводящих полимеров, ингибирующих коррозию многих металлов. Они могут снижать скорость коррозионных процессов в 10^4 раз [1].

Полианилин (ПАНИ) обладает электронной проводимостью в сочетании с ионной, окислительно – восстановительной активностью, нелинейными оптическими свойствами, пара – магнетизмом [2]. К тому же полимер не токсичен, устойчив в агрессивных химических средах, обладает высокой термической стабильностью и низкой себестоимостью. Благодаря уникальному комплексу физико-химических свойств и высокой стабильности, ПАНИ стал первым среди электропроводящих полимеров использоваться на практике [2]. Преимуществом данного ингибитора является способность анодно пассивировать металл, и сдерживать коррозионные процессы не только под пленочным покрытием, но и в области его дефектов [1].

Однако, ПАНИ обладает низкой растворимостью в известных органических растворителях, что осложняет его использование на практике. Наиболее перспективным направлением в решении этой проблемы является синтез производных ПАНИ с заместителями в ароматическом кольце. В литературе известны примеры получения замещенных аналогов этого электропроводящего полимера, которые демонстрируют отличные антикоррозионные свойства. Например, электрохимически синтезированные на поверхности металла поли-о-толуидин, поли-о-анизидин и поли-о-хлоранилин проявили высокую адгезию, способствующую коррозионной защите металла в кислых условиях.

Таким образом, актуальным направлением в области антикоррозионных покрытий является синтез новых производных полианилина, обладающих перспективными свойствами для применения в этой области.

Список литературы

[1] Wessling B. // Synt. Met. 1998. V. 3. P. 143.
[2] Сапурина И.Ю. // Журнал технической физики. 2015. Т.78. Вып. 3., С. 5, 16-20, 38-40.

Выбор оптимального режима газогидратной кристаллизации при извлечении ксенона из природного газа

Сергеева М.С., Петухов А.Н., Воротынцев В.М., Шаблыкин Д.Н., Крючков С.С.
Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева, Нижний Новгород, Россия
E-mail: sergeeva.m.s@rambler.ru

В связи с возрастающим спросом на ксенон (Xe) в космической, автомобильной, электронной и медицинской промышленности, необходимо создание дополнительных, более энергоэффективных технологий извлечения Xe. В настоящее время основным методом извлечения Xe является низкотемпературная ректификация при извлечении Xe из воздуха. Однако данный метод обладает рядом недостатков, главным из которых является низкая энергоэффективность процесса. В связи с тем, что концентрация Xe в природном газе на четыре порядка выше, чем в воздухе, нами предложен более энергоэффективный метод газогидратной кристаллизации при извлечении Xe из природного газа. Данный метод обладает следующими преимуществами: низкие энергозатраты (процесс возможен при T>273 K), простота аппаратурного оформления, возможность эффективного разделения трудно отделяемых компонентов природного газа, высокая вместимость газов в газогидратной фазе и безопасность их транспортировки из-за клатратной структуры газовых гидратов, экологическая безопасность, простота регенерации водного раствора и легкая масштабируемость процесса газогидратной кристаллизации.

Для определения оптимального режима газогидратной кристаллизации при извлечении Xe из природного газа, проведено экспериментальное исследование трех режимов газогидратной кристаллизации: направленная, непрерывная и при постоянном давлении. Была выбрана модельная газовая смесь, приближенная к составу природного газа – CH_4 (94.85 об.%) / CO_2 (5.00 об.%) / Xe (0.15 об.%) при T=272.15 и 274.15 K и добавлении кинетического промотора гидратообразования – лаурилсульфат натрия (0.30 мас.%). Было получено, что наибольший коэффициент газогидратного разделения Xe, равный 5.29 при газогидратном извлечении Xe 58.18%, наблюдается при реализации направленной газогидратной кристаллизации при T=272.15 K. Наибольшее газогидратное извлечение Xe, равное 78.79% при коэффициенте газогидратного разделения Xe 2.95, наблюдается при реализации непрерывной газогидратной кристаллизации при T=274.15 K. Однако в связи с периодичностью процесса направленной кристаллизации, данный метод менее энергоэффективен при внедрении его в промышленность по сравнению с методом непрерывной газогидратной кристаллизации. Таким образом, получено, что наиболее эффективно извлечение Xe из природного газа методом непрерывной газогидратной кристаллизации при T=274.15 K.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 17-79-20286).

Разработка метода ковалентной иммобилизации антител для сортировки лейкоцитов человека.

Сеферян М.А.[1], Кузнецова С.А.[2], Гребенник И.В.[1]
[1]*РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия*
[2]*ЦТП ФХФ РАН, Москва, Россия*
E-mail: marysef@me.com

Исследование лейкоцитов с помощью клеточного биочипа является новым доступным способом диагностики гематологических заболеваний. Клеточный биочип представляет собой прозрачную подложку, на поверхности которой в определенных местах иммобилизованы антитела к поверхностным CD-антигенам лейкоцитов. Основное преимущество клеточного биочипа – возможность исследования морфологии клеток, несущих на поверхности определенные CD-антигены. [2]

Основными недостатками такого метода являются отсутствие контроля качества изделия и возможное отслоение части белка с его поверхности. Альтернативой данному методу служит ковалентная иммобилизация антител.

Задачей данной работы являлось исследование возможности ковалентной иммобилизации антител с последующей сортировкой лейкоцитов.

Основными требованиями к методу иммобилизации антител на подложке были относительная простота, возможность использования любой прозрачной подложки (из стекла или пластика), длина линкера порядка 8 – 12 Å (для обеспечения достаточной подвижности иммобилизуемой молекулы). Нами был выбран метод силанизации стекла 3-Глицидоксипропилтриэтилсиланом (GOPTS). [1]

В ходе работы был разработан протокол силанизанизации, произведено сравнение иммобилизующей способности стёкол, полученных по данному протоколу, с коммерчески доступными стёклами, покрытыми эпокси-силанами. Так же было произведено сравнение плотности связывания клеток на иммобилизвоннах по данному протоколу антителах с биочипами, полученными методом адсорбции антител.

В результате была получена поверхность, позволяющая получать высокую плотность клеток, с возможностью контролировать процесс на каждой стадии.

Показатели плотности клеток не уступают стандартному протоколу.

Список литературы

[1] Hermanson G. T. Bioconjugate Techniques // Academic Press. 2nd Edition. 2008.
[2] Khvastunova A.N., Kuznetsova S.A., Al-Radi L.S. et al. // Scientific Reports 5. 12573. 2015.

Определение проницаемости увлажненных смесей газов с применением онлайн-масс-спектрометрии

Смородин К.А., Атласкин А.А., Крючков С.С., Мохначев Н.А., Воротынцев И.В.
Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева, Нижний Новгород, Россия
E-mail: smorodin.kirill.a@gmail.com

Со временем в задачах очистки природного и биогаза, а также выделения CO_2 из топочных газов ТЭЦ, мощностей традиционных методов становится недостаточно. Поэтому ведутся разработки более совершенных технологий, как с экономической, так и с экологической точки зрения. Все больше внимания уделяется технологическим решениям, основанным на мембранном газоразделении. Существующие проблемы разделения углеводородов (разделение парафинов и олефинов), а также выделение CO_2 из топочных газов ТЭЦ, стимулируют разработку новых сложных полимерных материалов с повышенной проницаемостью и селективностью, что так же сопряжено с разработкой высокоточных методов изучения их транспортных свойств.

Массоперенос в полимерных мембранах описывается механизмом растворения-диффузии, наиболее распространенным подходом к изучению их транспортных свойств является метод «time-lag». Такой подход позволяет определять коэффициенты проницаемости и диффузии в рамках одного эксперимента и расчитывать коэффициент растворимости.

Целью этой работы была разработка и оптимизация метода изучения газотранспортных свойств различных полимерных образцов в присутствии паров воды основанного на in-situ масс-спектрометрии. Такой подход позволяет оценивать поведение мембраны при переходных процессах отслеживая накопления проникших компонентов в подмембранное пространство используя детектор масс-спектрометра в режиме реального времени с требуемой частотой детектирования. С помощью этого метода можно определять коэффициенты проницаемости и диффузии для многокомпонентных систем независимо для каждого конкретного газа смеси.

В рамках данного исследования создан экспериментальный стенд, который предусматривает возможность измерения газотранспортных характеристик в двух режимах: с продувкой полости низкого давления мембранного модуля специальным газом и в вакуумном режиме. Ключевыми элементами установки являются: измеритель влажности газов и масс-спектрометр GSMS-QP 2010, в детектор которого компоненты проникшие через мембрану попадают напрямую, что позволяет измерять коэффициенты проницаемости и диффузии в реальном времени. Увлажнение газа происходит в термостатированном барбатере, а влажность газа отслеживается с помощью измерителя влажности газа ИВГ-1 К-П.

Исследование выполнено при финансовой поддержке гранта РНФ № 18-19-00453

Определение массовой доли мочевиноформальдегидной смолы в материале в процессе пропитки с ультразвуковым воздействием

Сокерина Е.Ю, Шибашов А.В.
Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия
E-mail: ekaterina_sokerina@mail.ru

Перспективным подходом к решению ряда технологических задач современных химических производств является ультразвуковое кавитационное воздействие на жидкие системы. Поэтому применение ультразвука является эффективным в процессах образования полимеров различной природы. В частности ультразвук можно использовать для получения материалов, являющихся продуктами конденсации мочевины с формальдегидом, которые относятся к термореактивным смолам, то есть веществам, конденсация которых инициируется под действием повышенной температуры. [1]

Для оценки количества смолы, образующей в материале воспользовались весовым методом, который заключался в том, что мочевиноформальдегидная смола удалялась из материала в процессе двух обработок: первая обработка – щелочная в растворе ПАВ; вторая обработка – кислотная, в 1% растворе серной кислоты. Смола образовывалась в материале, пропитанном раствором предконденсатов с использованием ультразвука, в процессе термического воздействия при температуре 150°С, затем образцы взвешивались, подвергались перечисленным обработкам, масса образцов фиксировалась после каждой из них. Взвешивание производилось три раза для каждого образца для уменьшения погрешности измерений.

Рис. 1 Общая массовая доля смолы

На рисунке 1 приведены данные по изменению количества смолы удаляемой из материала в зависимости от времени пропитки образцов раствором предконденсатов мочевиноформальдегидной смолы.

Данные рисунка 1 показывают, что массовая доля смолы удаляемой в процессе кислотной обработки резко увеличивается от 2,5% до 9,3% при увеличении времени пропитки образцов от 5 до 10 минут. Дальнейшие увеличение времени пропитки образцов до 30 минут не приводит к значительному изменению массовой доли смолы, которая сохраняется на уровне 10-11% .

Список литературы

[1] Новицкий Б.Г. Применение акустических колебаний в химико-технологических процессах (Процессы и аппараты химической и нефтехимической технологии) / Б М.: Химия, 1983. 192 с.

Полиамфолитные гидрогели на основе гидролизованного полиакриламида

Суставова Т.А., Липин В.А.
Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна, Высшая школа технологии и энергетики, Санкт-Петербург, Россия
E-mail: sustebrother@mail.ru

Гидрогели амфотерного типа применяются в качестве биомедицинских изделий, для орошения и мелиорации почв, для удаления ионов тяжелых металлов и окрашенных примесей в сточных водах и т.д. [1-2]. Наиболее распространенным способом получения полиамфолитных гидрогелей является синтез полимера из слабой кислоты и слабого основания. Например, гидрогель может быть получен путем смешения метакриловой кислоты и триэтилентетрамина с добавлением оксида графена, который можно использовать для сорбции двухвалентных металлов Cd (II) и Pb (II) [3]. Однако такой метод требует использования инициатора и сшивающего агента.

В данной работе полиамфолитные гидрогели были синтезированы путем смешения гидролизованного полиакриламида (слабая поликислота) и алифатических диаминов (сильное основание). В качестве алифатического диамина были использованы этилендиамин и диаминопропан. Использование сильного основания позволяет исключить стадию использования инициатора и сшивающего агента из синтеза полиамфолитного гидрогеля.

Был проведен сравнительный анализ влияния pH и ионной силы среды на степень набухания полученных полиамфолитных гидрогелей. Синтезированные полимеры испытывали в качестве сорбента и комплексообразователя. Результаты испытаний показали, что полученные гидрогели не уступают по своим свойствам и характеристикам имеющимся аналогам.

Список литературы

[1] Kudaibergenov S.E. // Advances in polymer science 1999. V. 144.P. 115-197.
[2] Петрова Ю.А., Баржеева И.С., Суставова Т.А., Липин В.А. // Сборник материалов V Всероссийской студенческой конференции с международным участием, посвященной Международному году Периодической таблицы химических элементов, РГПУ им. А.И. Герцена. Санкт-Петербург, 2019. С.66.
[3] Zhou G., Luo J., Liu C., et al. // Water Research. 2016. V. 89. P. 151–160.

Катунки – первое палеолитическое местонахождение Нижегородской области

Суханов М.В.
Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия
E-mail: mrmaks@yandex.ru

Палеолитическое местонахождение Катунки расположено на границе Нижегородской и Ивановской областей у южной оконечности одноименного села. Находки представлены поверхностными сборами 2018 и 2019 г.г. с береговой кромки Горьковского водохранилища. Береговой обрыв в районе местонахождения высотой 10–15 м сложен красноцветными глинами верхнего пермского периода и четвертичными флювиогляциальными песками и суглинками, донской мореной с галькой и валунами кристаллических пород, аллювиальными суглинками волжских террас (идентификация слоев проведена в соответствии с [1, 2]). К геологическим особенностям местности следует отнести выход на дневную поверхность импактных пород Пучеж-Катунской астроблемы и эоплейстоцена [2, 3]. Четвертичные отложения разного генезиса в радиусе 15–35 км имеют абсолютные датировки 42, 219, 275, 630 и 1195 тыс. лет [2].

Орудия и продукты расщепления выполнены на кремне разного качества, серого, светло- и темно-коричневого цвета, иногда песчанистого и известковистого. Проявление кремней приурочено, по-видимому, к скоплениям глыб верхнекаменноугольных известняков, образовавшихся вследствие Пучеж-Катунского импактного события. На побережье водохранилища встречаются почки и желваки кремня до 0.5 м полностью покрытые толстой известковой коркой, что говорит о его местном происхождении.

Среди находок выделяются бифасиальные (а), массивные (до 700 г) частично бифассиальные (б) и односторонние орудия (в), выполненные на уплощенных заготовках, в том числе с естественным обушком (а), острия (г), дисковидный (д) и аморфный нуклеус, выемчатые орудия на пластинах (е), крупные отщепы (ж) и чопперы (з), куски охры со следами истирания (и) и фрагмент полностью окремнелого ребра (к, Рис.1). На некоторых остриях следы окатанности отсутствуют, что свидетельствует о небольшой длительности их пребывания в волноприбойной зоне и местном характере источника артефактов.

Часть орудий и продуктов расщепления (Рис. 1б, д, з) имеет примитивный облик и толстый черный слой патины на фасетах. Такие кремни обладают повышенным (0.5–1.5 cps) гамма-фоном продуктов распада ^{238}U (гамма-спектрометр Atom Spectra2 с кристаллом $LaBr_3$:Ce, разрешение 3.3%). Это связано с адсорбцией урана из природных вод известково-гематитовой пленкой патины. Продукты распада ^{238}U – ^{214}Pb (пики полного поглощения 242, 295 и 352 кэВ в гамма-спектрах кремней), ^{214}Bi (609 кэВ) и ^{234}Th (63 кэВ) находятся в таком

же количественном соотношении с ^{235}U (186 кэВ), как и в урансодержащих юрских фосфоритах с установившимся вековым равновесием. Это может означать, что возраст поверхности отдельных кремней составляет около или более 350 тыс. лет.

Смешанная типология кремневых орудий свидетельствует о многослойности местонахождения и позволяет отнести его к позднему и/или среднему палеолиту. Вопрос о точной хронометрической атрибуции находок остается открытым.

Рис. 1. Кремневый инвентарь, охра и костные останки местонахождения. Линейка 3 см.

Список литературы

[1] Белькевич В.Я., Родионов В.П., Орлова Т.А. и др. Отчет о групповой геологической съемке масштаба 1:50000 с общими поисками на площади листов О-38-99-В, Г; О-38-111-А, Б, В, Г (Пучежский, Сокольский районы Ивановской области; Городецкий, Чкаловский районы Горьковской области). 1994. ТГФ.

[2] Государственная геологическая карта Российской Федерации. Масштаб 1:1000000 (новая серия). Лист О-37, (38) – Нижний Новгород. Объяснительная записка. СПб.: ВСЕГЕИ, 2000. 261 с.

[3] Масайтис В.Л., Певзнер Л.А. Глубокое бурение в Пучеж-Катунской импактной структуре. СПб.: ВСЕГЕИ, 1999. 392 с.

Исследование свойств и состава продуктов цеоформинга стабильного газового конденсата, полученных при различных температурах

Темирболат А.М., Алтынов А.А., Богданов И.А.
Томский политехнический университет, Томск, Россия
E-mail: aset_temirbolat@mail.ru

Сегодня в качестве одного из наиболее важных направлений в развитии промышленного катализа выделяют использование цеолитных катализаторов. Процесс, позволяющий перерабатывать углеводороды стабильных газовых конденсатов в высокооктановые компоненты моторных топлив на цеолитах, называется цеоформинг. Целью данной работы является исследование состава и свойств продуктов цеоформинга стабильного газового конденсата, полученных при различных температурах проведения процесса, с точки зрения их вовлечения в производство товарных бензинов. В ходе экспериментальной части работы был проведен ряд испытаний на лабораторной каталитической установке, в условиях варьирования температуры. Температура процесса варьировалась в диапазоне 325-425 °С с шагом 25 °С. Характеристики сырья, а также полученных продуктов представлены в Таблице 1.

Таблица 1. Характеристики сырья и продуктов цеоформинга, полученных при различных температурах.

Параметр	Сырье	325 °С	350 °С	375 °С	400 °С	425 °С
ОЧИ	67,2	73,5	81,4	84,8	87,6	93,0
ОЧМ	64,0	70,2	76,9	79,6	81,9	86,5
ДНП, кПа	65,5	85,8	119,6	117,17	90,83	86,1
Плотность, кг/м^3	692,5	681,2	692,5	709,3	741,7	767,2
Олефины, % об.	1,68	2,34	2,69	2,20	2,51	3,86
Бензол, % об.	0,17	0,25	0,64	1,43	2,67	3,92
Аром.УВ, % об.	3,26	6,01	11,99	19,17	28,99	37,33

Согласно результатам, представленным в табл. 1, с увеличением температуры процесса с 325 °С до 425 °С наблюдается рост ОЧИ продукта на 19,5 пунктов, ОЧМ на 16,3 пункта, что объясняется увеличением содержания в продукте высокооктановых ароматических углеводородов. Кроме того, наблюдается снижение ДНП и повышение плотности, что связано с увеличением содержания в продукте более тяжелых углеводородов. Исключением является продукт, полученный при 325 °С, из чего следует, что при данной температуре реакции протекают наименее интенсивно. Из полученных результатов можно заключить, что с точки зрения производства компонентов автомобильных бензинов, оптимальной температурой проведения цеоформинга является температура 350 °С, так как при данной температуре продукт характеризуется минимальным содержанием бензола и ароматических углеводородов, а также достаточно высокими октановыми числами.

Сравнение низкотемпературных свойств композиций с различным содержанием биодизельного топлива

Торчакова О.М., Соснина Д.В., Белозерцева Н.Е.
Томский политехнический университет, Томск, Россия
E-mail: torchakova05@gmail.com

Использование биодизельного топлива (БиоДТ) в качестве компонента товарных топлив становится все более популярным во всем мире. Добавление БиоДТ к нефтяному дизельному топливу (ДТ) повышает экологичность нефтепродукта, но в то же время отрицательно влияет на низкотемпературные свойства смесей, определяющие возможность использования топлива в зимнее время, на северных и арктических территориях [1]. Целью данной работы является исследования низкотемпературных свойств композиций с различным содержанием БиоДТ. В ходе работе было синтезировано биодизельное топливо из подсолнечного нерафинированного масла (ПБиоДТ), в качестве катализатора использовался KOH (концентрация – 1 % мас. от общей реакционной массы), в качестве переэтерифицирующего агента – этанол (молярное соотношение масло: этанол – 1: 9). Полученный продукт был использован в качестве добавки к нефтяному ДТ, соответствующему требованиям [2]. Были приготовлены смеси: B5 – смесь 5 % об. ПБиоДТ и 95 % об. ДТ; B10 – смесь 10 % об. ПБиоДТ и 90 % об. ДТ; B20 – смесь 20 % об. ПБиоДТ и 80 % об. ДТ. Результаты экспериментального определения низкотемпературных свойств смесей БиоДТ/ДТ представлены в табл. 1 (символом Δ обозначено изменения свойств относительно чистого ДТ, ПТФ – предельная температура фильтруемости).

Таблица 1. Низкотемпературные свойства смесей БиоДТ/ДТ

Характеристика	ДТ	B5	Δ	B10	Δ	B20	Δ
ПТФ, °C	-15	-13	2	-13	2	-13	2
Температура застывания, °C	-28	-26	2	-24	4	-17	11

Из представленных данных видно, что добавление ПБиоДТ ухудшает низкотемпературные свойства смесей, при этом ПТФ смесей не зависит от содержания ПБиоДТ и относительно чистого ДТ увеличивается на 2 °C, в то время как добавление 20 % об. ПБиоДТ, приводит к снижению температуры застывания смеси на 11 °C. Однако, следует отметить, что все смеси соответствуют требованиям [2] по ПТФ для летней марки дизельного топлива (не более -5 °C).

Список литературы

[1] Солодова Н.Л., Терентьева Н.А. // Вестник технологического университета. 2010. № 11. С. 348-358.
[2] ГОСТ 305-2013 Межгосударственный стандарт. Топливо дизельное. Технические условия. М.: Стандартинформ. 2014. 10 с.

Огнеупорные заполнители на основе цеолитсодержащей породы

Фетюхина Е.Г. [1], Шарова Н.В. [2], Парагузов П.А. [2]
[1]ООО «Прайм», Ульяновск, Россия
[2]ООО «Сталкер», Ульяновск, Россия
E-mail: kato-cat@mail.ru

Цель данного исследования – получение гранулированных огнеупорных заполнителей на основе цеолитсодержащей породы. В составе цеолитсодержащей породы примерно в равных соотношениях представлены клиноптилолит, монтмориллонит и опал-кристобалит-тридимитовая фаза, кроме того, в составе присутствуют кварц и кальцит [1]. На основании анализа химического и минералогического состава образцов цеолитсодержашей породы месторождения «Юшанское» сделан вывод о возможности разработки на его основе полукислых огнеупорных составов. Для повышения огнеупорных свойств гранулированного заполнителя проводилась активация цеолитсодержащей породы ортофосфорной кислотой с последующей термической обработкой.

Дифрактометрические исследования гранулированного огнеупорного заполнителя подтвердили образование а-кристобалитовой фазы в результате кислотной и термической активации цеолитсодержащей породы: на дифрактограмме опал-кристобалита, полученного после кислотной обработки цеолитсодержащей породы, виден ярко выраженный пик, соответствующий а-кристобалиту (4,083 Å)

Для достижения показателя огнеупорности выше, чем 1580 ºС, применяли активацию ортофосфорной кислотой в количестве 1 масс % от массы образца цеолитсодержащей породы. Температура огнеупорности для данного образца оказалась максимальной в проведенном эксперименте, и составила 1610 ºС. Огнеупорные заполнители из цеолитсодержащей породы, активированной ортофосфорной кислотой, могут применяться как неформованные огнеупоры, а также служить основой при изготовлении формованных огнеупорных изделий, в том числе, безобжиговых. Использование доступного природного сырья для их изготовления является гарантией экономической выгоды при их изготовлении и использовании.

Работа выполнена при финансовой поддержке Федерального государственного бюджетного учреждения «Фонд содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере» (Фонд содействия инновациям) (проект № 43196).

Список литературы

[1] Убаськина Ю.А., Парагузов П.А., Шарова Н.В., Панкратова Е.В. // Глобальная ядерная безопасность. 2017. No 4 (25). С.48-59.

Разработка многокомпонентных биополимерных волокнистых материалов

Хан О.И.[1], Ольхов А.А.[2,3]
[1]Российский университет дружбы народов, Москва, Россия
[2]Институт биохимической физики имени Н. М. Эмануэля РАН, Москва, Россия
[3]Российский экономический университет имени Г. В. Плеханова,Москва, Россия
E-mail: oksa_0096@mail.ru

В настоящее время большая часть производимых биоразлагаемых полимерных материалов используется для упаковки что составляет примерно 70 % общего объема рынка. Второй сегмент - производство волокон и тканей. Биоразлагаемые полимеры вызывают огромный интерес за счет своих уникальных способностей, таких как высокая сорбционная способность, связывание с металлами, способность расщепляться в окружающей среде микроорганизмами, способность производиться из возобновляемых источников.

В данной работе представлен метод получения биополимерных волокон, который подразумевает действия электростатических сил на электрически заряженную струю полимерного раствора или расплава (электроформование). Конечные продукты представляют собой нетканные волокнистые материалы, которые находят применение во многих отраслях промышленности.

Электроформование ультратонких полимерных волокон представляет собой сложный многопараметрический процесс, который определяется значительным числом характеристик, влияющих как на геометрическую форму и структуру единичных филаментов, так и на эксплуатационное поведение нетканого фибриллярного материала, полученного на их основе [1].

В лабораторных условиях были получены различные образцы нетканных волокнистых материалов, содержащих разное количество биоразалаемых полимеров.

Таким образом, полученные волокна находят широкое применение в отраслях: нефтяной, медицинской, народном-хозяйственном комплексе. За счет создания таких волокон решается проблема утилизации твердых отходов, поскольку данные биополимеры обладают биодеструктирующей способностью.

Список литературы

[1] Ольхов А.А., Староверова О.В., Гольдштрах М.А. и др. // Журнал «Химическая физика». 2016. Т. 35. № 10. С. 1-9.

Исследование биоактивности гидрогеля состава купровит-серицин-ПВП

Чехова А.С., Муханова Е.А.
Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону, Россия
E-mail: tchehova.anastasia@yandex.ru

Гидрогели — это мягкие, эластичные трехмерные полимерные сети, которые нашли много применений в регенеративной медицине, например, в качестве каркасов [1]. Одно из наиболее перспективных применений гидрогелей включает локальную доставку лекарств из-за легко варьируемых характеристик материалов, таких как плотность сшивания, скорость деградации и скорость набухания, что позволяет контролировать кинетику высвобождения лекарственного средства. Целью нашей работы было получение и исследование свойств гидрогелей состава купровит-серицин-ПВП для использования в качестве носителей антибиотиков для лечения остеомиелита.

Купровит, $CaCuSi_4O_{10}$, был выбран в качестве неорганической части композита из-за содержания меди, которая придает ему антибактериальные свойства. Поли-N-винилпирролидон интересен с биологической точки зрения, поскольку имеет структурные особенности, сходные с таковыми у белков, и имеет большой потенциал для применения в медицинской сфере [2]. Серицин – белок, входящий в состав шелка, улучшает остеогенез на поверхности имплантов. Композиты готовились в следующем процентном соотношении: гидроксиапатит – 60 процентов, белок – 20 процентов, и ПВП – 20 процентов. Так как в начале композиты слипались из-за неравномерного распределения веществ, было решено добавить ТВИН-80 для лучшего перемешивания.

Для исследования биоактивности в лаборатории *in vitro* используется методика, основанная на изучении деградации/резорбции в модельных жидкостях. Нами был проведен ряд опытов по изучению поведения материалов в солевом растворе Хэнкса в течение месяца. В результате было установлено, что кальций достаточно быстро извлекается из купровита и в системе наступает равновесие, так как концентрация в течение последних двух недель не изменялась. При этом образцы обладают биоактивностью, на что указывает появление фазы со структурой гидроксиапатита на рентгенограмме продуктов. Состав и параметры фазы со структурой гидроксиапатита будут уточнены в дальнейшей работе.

Список литературы

[1] Stapleton M., Sawamoto K., Alméciga-Díaz C.J., et al. // International Journal of Molecular Sciences. 2017. V. 18. № 7. C.1–15.
[2] Polyvinylpyrrolidone Excipients for Pharmaceuticals / – Berlin/Heidelberg: Springer-Verlag, 2005.– 6221c.

Исследование каталитической активности иерархических титансодержащих силикалитов в процессе жидкофазного окисления пара-трет-бутилфенола пероксидом водорода

Чужайкин И.Д.[1,2], Федосов А.Е.[2], Федосова М.Е.[2], Камаева Я.А.[2]
[1]*Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия*
[2]*Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева, Дзержинский политехнический институт (филиал), Дзержинск, Россия*
E-mail: chujaikin@yandex.ru

Дигидроксибензолы важные и востребованные продукты органического синтеза. За последние два десятилетия были разработаны «зеленые» технологии жидкофазного окисления фенола пероксидом водорода с использованием гетерогенного катализатора силикалита титана-1 (TS-1). Однако для селективного окисления замещенных фенолов в дигидроксибензолы данный катализатор не применим вследствие свой микропористой структуры. Для преодоления стерических затруднений наиболее очевидным решением является модификация структуры катализатора. Наиболее перспективным методом считается создание иерархических гетерогенных катализаторов, сочетающих в своей структуре два типа пор: микро- и мезопоры.

В рамках проведения исследования была получена серия образцов иерархических титансодержащих силикалитов (ИТС) с применением структурообразующих агентов различного размера (тетраметиламмоний бромид (ТМАБ), тетраэтиламмоний бромид (ТЭАБ), тетрабутиламмоний гидроксид (ТБАГ), децилтриметиламмоний бромид (ДТМАБ), цетилтриметиламмоний бромид (ЦТАБ), дидецилдиметиламмоний хлорид (ДДАХ) тетрадецилбензилдиметиламмоний бромид (ТБДАБ)).

Главной целью данной работы являлось изучение влияния размера темплата на основные показатели процесса гидроксилирования пара-трет-бутилфенола (п-ТБФ) пероксидом водорода.

В результате каталитических испытаний было установлено, что при использовании ТЭАБ, ТПАГ, ТБАГ, ДТМАБ в качестве структурообразующих агентов селективность образования по ТБФ целевого продукта не превышает 1 %. В образцах с ЦТАБ, ДДАХ и ТБДАБ селективность составила 2,14, 6,30 и 6,81 соответственно. Данный факт свидетельствует о том, что при использовании темплата большего размера в катализаторе образуются поры, способные обеспечить диффузию субстрата к каталитическим центрам. Однако вследствие низкого содержания атомов титана в структуре данных ИТС селективность образования целевого продукта по ТБФ невысока.

Исследование термической стабильности 4-трет-бутилфенола и 4-(1-адамантил)фенола

Шакун В.А., Нестерова Т.Н., Спиридонов С.А.
Самарский государственный технический университет, Самара, Россия
E-mail: ShakyH@mail.ru

Известно, что введение адамантана, либо его производных, в структуру углеводородов может способствовать росту их термической стабильности, что немаловажно при разработке современных полимеров, масел и антиоксидантов.

С указанных позиций, нами была изучена термическая стабильность 4-трет-бутилфенола (4-ТБФ, диапазон 673-738 К) и 4-(1-адамантил)фенола (4-(1-Ад)Ф, 703-763 К). Исследование производилось термостатированием чистых веществ (99.9% масс., ГЖХ) в стеклянных капиллярах, методика описана в [1]. Количественный анализ реакционных масс выполнялся методом ГЖХ с внутренним стандартом, качественный – методом ГХ-МС и направленного синтеза. Анализ констант скорости деструкции «Вещество → продукты» (рис 1, табл. 1) был выполнен линейным МНК по модели «первого» порядка. Установлено, что 4-(Ад)Ф, в целом, более термостабилен; в пересекающемся диапазоне 703-738 стабильность 4-(1-Ад)Ф выше в среднем в 3.5 раза.

Рис. 1. Зависимость константы скорости распада от температуры:
(●) «4-ТБФ → продукты»; (○)«4-(1-Ад)Ф → продукты»

Таблица 1. Значения констант скорости термолиза «Вещество→продукты», (*$k_i \times 10^5$, c^{-1}).

Т, К	673	678	683	688	693	698	703	708	713	718	723	728	733	738	743	748	753
$k_{4\text{-ТБФ}}$	2.1	3.6	3.6	5.8	8.0	9.3	12.8	18.0	20.6	29.1	30.9	39.2	67.4	95.4			
$k_{4\text{-(1-Ад)Ф}}$							3.2	4.1	6.9	9.1	10.9	13.8	17.4	20.0	25.6	49.1	60.8

*погрешность определения констант скорости не превышала 5%.

Также, рассчитаны параметры уравнения Аррениуса термического распада исследуемых соединений: для 4-ТБФ E_a=225.4±6.9 кДж/моль, $k_0=10^{12.9\pm0.5}$; для 4-(1-Ад)Ф E_a=244.8±11.7 кДж/моль, $k_0=10^{13.7\pm0.8}$.

Полученные сведения могут быть применены при создании перспективных стабилизаторов, ингибиторов и антиоксидантов на основе адамантилфенолов.

Список литературы

[1] Шакун В.А., Нестерова Т.Н., Таразанов С.В., Спиридонов С.А. // Журнал физической химии. 2019. Т. 93. №11 С. 1-8.

Сопоставление качества тканей набивных на основе разработанных и импортных загущающих полимерных композиций

Шарипов М.С., Тиллаева Д.М., Ганиев Б.Ш.
Бухарский государственный университет, Бухара, Узбекистан
E-mail: m.s.sharipov@buxdu.uz

В зарубежной текстильной промышленности нативный крахмал не применяется в качестве загустки. Предлагаются как загустители различные марки модифицированных крахмалов: сольвитоза (Нидерланды), сольвитексы, эмпринты CE ("EmSt", Германия), присулоны ("CHT", Германия) и т.д. [1]. С целью применение окисленного нами крахмала разработан и исследован целый ряд составов в которых вошли водорастворимые полимеры ГИПАН (К-4) и унифлок, являющиеся которыми продуктами отечественного производства [2]. Как показали результаты исследований, правильно выбранной загуститель и другие составляющие полимерной системы придают печатной краске достаточную вязкость, яркость и прочность окраски, пластичность, а также другие свойства. Результаты производственных испытаний импортных и разработанных загустителей представлены в ниже приведенной таблице.

Таблица 1. Качественные характеристики набивных тканей с активными красителями

Загустка, краситель	Светлота L (концентрация красителя 40 г/кг)	Смываемость загустителя, %	Показатель мягкости, %
Альгинат СМТ («CHT», Германия)			
Активный красный 6С	43,4	97	96
Ремазоль морской Р-36	42,8	94	95
Ремазоль бирюзовый G	42,5	91	93
Загустка на основе окисленного крахмала, К-4 и унифлока			
Активный красный 6С	39,7	92	94
Ремазоль морской Р-36	38,6	90	91
Ремазоль бирюзовый G	40,1	89	88

Анализ полученных результатов позволяет утверждать, что наиболее прочная окраска к физико-химическим воздействиям достигаются при использовании печатного загустителя, на основе ОК, К-4 и унифлока. Установлено, что разработанные составы полимерной композиции способствует улучшению печатно-технических и реологических свойств загустителя для активных и азокрасителей. Выяснено, что при использовании предложенной полимерной системы в качестве загустки повышаются прочностные показатели ткани.

Список литературы

[1] Морыганов А. П., Захаров А. Г., Живетин В. В. // Рос. хим. ж. (Ж. Российского химического общества им. Д.И. Менделеева), 2002, т. XLVI, № 1. С. 58-66.

[2] Шарипов М.С. // Тез.докл.XXI Всеросс. конф. молод. учён-хим., Нижний Новгород, 2018. С.555.

Гидрирование фурфурола в присутствии нанесенных на MgO медных катализаторов

Ширханян П.М., Гендлер Т.А., Шемет В.В., Попов Ю.В.
Волгоградский государственный технический университет, Волгоград, Россия
E-mail: shirkhanyan.petros@yandex.ru

Разработан процесс гидрирования фурфурола молекулярным водородом при катализе наночастицами меди, нанесенными на MgO в реакторе вытеснения в газовой фазе или в системе газ-жидкость-твердый катализатор, протекающий при атмосферном давлении селективно с образованием фурфурилового спирта.

Все большее значение для химической промышленности приобретает разработка процессов на основе возобновляемых источников сырья. В этой области перспективой обладает биомасса, являющаяся источником различных органических веществ. В настоящее время одним из главных продуктов в процессах переработки биомассы является фурфурол [1], который в свою очередь можно гидрировать с получением разнообразных органических соединений, таких как фурфуриловый спирт, 2-метилфуран, 2-метилтетрагидрофуран, фуран, тетрагидрофуран и т.д. [2,3].

Фурфуриловый спирт, как первичный продукт гидрирования фурфурола, находит широкое применение в химической промышленности в качестве полупродукта для получения фармокологических препаратов, растворителей, пленкообразователя и твердых смол, использующихся в производстве стекловолокна, а также в качестве одного из компонентов для производства полимербетонов[4] Промышленное производство фурфурилового спирта основано на гидрировании фурфурола в присутствии медно-хромовых катализаторов при высокой температуре (150-250 °C) и высоком давлении H_2 (до 30 атм.) [5,6]. Очевидно, что эти методы имеют несколько недостатков, такие как использование взрывоопасного H_2 при высокой температуре и высоком давлении, что требует специального оборудования и имеет потенциальные проблемы с безопасностью проведения процесса. В связи с этим актуальным является разработка новых каталитических процессов гидрирования фурфурола, проводимых в более мягких условиях.

Целью настоящего исследования стало изучение непрерывного процесса гидрирования фурфурола в мягких условиях в присутствии наноструктурированных медных катализаторов (Cu^0/MgO) в реакторе проточного типа.

Гидрирование фурфурола протекает по следующей схеме:

Катализатор Cu^0/MgO получали путем пропитки гранулированного оксида магния (фракция 1-1,5 мм) водным раствором дигидрата хлорида меди (II) $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ в течение 1 суток в соотношении 2,5 г хлорида меди на 6 г MgO, фильтровании и промывки дистиллированной водой с последующей обработкой раствором тетрагидробората натрия $NaBH_4$ в воде при 20 – 25 ºС в течение 20 – 30 мин.

Таким образом, установлено, что процесс гидрирования фурфурола в присутствии Cu^0/MgO в температурном интервале 120 – 200 °С протекает с 100% конверсией фурфурола и селективностью по фурфуриловому спирту 100%.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-33-90117.

Список литературы

[1] Zhou P., Zhang Z.H. // Catalyst Science Technology. 2016. N6. p.3694−3712.
[2] Jimenez-Gomez P., et al. // J. Catal. 2016. N336. p.107−115.
[3] Yang Y.L., et al. // J.RSCAdv. 2016. N6. p.51221−51228.
[4] Nakagawa Y., Tamura M., Tomishige K. //ACSCatal. 2013. N3. p.2655−2668.
[5] Nagaraja B.M., et al. //Catal.Commun. 2003. N4. p.287−293.
[6] Nagaraja B.M., et al. //J. Mol. Catal. A: Chem. 2007. N265. p.90−97.

Исследование процесса гидрирования 1,5,9 –циклододекатриена в присутствии нанесенных наночастиц металлов переменной валентности

Щербакова К.В., Небыков Д.Н., Попов Ю.В., Мохов В.М.
Волгоградский государственный технический университет,
Волгоград, Россия,
E-mail: killcelery@gmail.com

Циклододекан находит широкое применение в химической промышленности как полупродукт для получения полидодеканамида, 1,10-декандикарбоновой кислоты, циклодеканона и циклододеканола. В промышленности исчерпывающее гидрированием 1,5,9-циклододекатриена ведут в присутствии Ni, Pt, Pd или Ru-содержащих катализаторов при температурах до 200°С и давлении 10-30 атм, преимущественно, при периодической организации процесса.

С целью усовершенствования технологии процесса получения циклододекана был предложен новый способ гидрирования 1,5,9-циклододекатриена в присутствии наночастиц металлов переменной валентности (из ряда: никель, кобальт, медь, железо), нанесенных на различные носители в непрерывном реакторе проточного типа при атмосферном давлении водорода. Известно, что нанокатализаторы за счет большой удельной поверхности имеют более высокую каталитическую активность по сравнению с традиционными гетерогенными катализаторами, и тем самым позволяют значительно интенсифицировать протекающие в их присутствии химические процессы.

Катализаторы получали методом однократной пропитки носителя водным раствором $NiCl_2 \cdot 6H_2O$, $CoCl_2 \cdot 6H_2O$, $CuCl_2 \cdot 6H_2O$ или $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, с последующим восстановлением $NaBH_4$ или NH_2-$NH_2 \cdot H_2O$. В качестве носителей были использованы γ-Al_2O_3, цеолит NaX, катионообменная смола Purolite CT-175. Оценка активности и стабильности полученных катализаторов в изучаемом процессе проводилась в трехфазной системе (без использования растворителя), при температуре 130°С, условном времени пребывания субстрата 0,1 ч·кг(kt)/моль, 6-ти кратном мольном избытке водорода.

В результате проведенных исследований было обнаружено, что наиболее высокую каталитическую активность в изучаемом процессе проявляют нанесенные наночастицы никеля, что позволяет получать циклододекан с селективностью до 100% при практически полной конверсии сырья при 120-130°С и атмосферном давлении водорода с производительностью до 1,68кг·кг(kt)$^{-1}$·ч$^{-1}$. Самую высокую активность и стабильность показали наночастицы никеля, нанесенные на γ-Al_2O_3, восстановленные $NaBH_4$. По каталитической активности исследованные металлы можно расположить в следующем ряду: Ni>Co>Cu>Fe.

Также были получены основные кинетические закономерности процесса в присутствии выявленного на первом этапе наиболее активного и стабильного катализатора.

АЛФАВИТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

Abramova A.O.	301
Afanasov M.	29
Alyokhina Y.	29
Anisina Y.E.	20 30
Antina E.V.	27
Antina L.A.	27
Aradi B.	364
Aripov A.	304
Aukadieva S.B.	36
Bakirova E.R.	32
Bazunova M.V.	32
Belousov G.K.	22
Berezin M.B.	27
Beznosyk Yu.	458
Boiko T.V.	301
Burkeev M.Zh.	26 36
Colombi L.C.	365
Combes S.	35
Davletbaeva I.M.	23 33
Dubrovsky D.I.	303
Dulmaev S.E.	33
Dzhabbarov I.M.	23
Egorova A.	459
Elinson M.N.	20 30
Erkhitueva E.	459
Faizulina.Z.Z.	23
Fatykhova A.G.	460
Fayuomi A.	24
Fazlyev A.R.	33
Fedorov A.Yu.	35
Frauenheim T.	364
Galyametdinov Y.G.	407
Ganiev B.Sh.	25
Goloveshkina D.Y.	407
Grigoriev Yu.V.	408
Ignatov S.K.	364
Ikromov U.G.	25
Iskhakov A.F.	23
Ivashkevich O.A.	34
Khamitova T.O.	26 36
Kharitonova N.V.	27
Khlobystova E.S.	32
Khohlova A.	459
Koeppen S.	365
Kolesnikov I.	459
Koshevaya E.D.	248
Kotova V.E.	302
Kozlenko A.S.	28
Krivoshapkin P.V.	248
Krivoshapkina E.F.	248
Ksenofontov A.A.	27
Kudaibergen G.K.	26 36
Kulevich V.P.	460
Kuznetsov V.	29
Leonova N.A.	30
Ludin D.V.	31
Lukyanov B.S.	28
Lyubov D.M.	24
Makarova L.	29
Manshina A.	459
Mayorov A.V.	364
Mendesh P.S.	303
Morelli X.	35
Mukhametzhanova S.K.	463
Mustakimov R.A.	32
Nazarovskaia D.A.	248
Nazirov Z.	304
Osipov K.	458
Ozhogin I.V.	28
Pankin D.	459
Pilip A.	459
Plashykhin S.V.	301 462 462

Ponamaryova T.	304
Pugachev A.D.	28
Rahimova L.	304
Razuvaev A.G.	364
Rybakova A.I.	407
Salimov F.G.	25
Sautina N.V.	407
Sazonov O.O.	33
Semenyuk N.V.	462
Sharipov M.S.	25
Shirokova E.A.	364
Shtykova E.	29
Simakov M.S.	248
Spiridonov V.	29
Sybachin A.	29
Trifonov A.A.	24
Turabdzhanov S.	304
Turaeva D.	304
Verbilo C.M.	34 408
Voitovich Yu.V.	35
Yaroslavov A.	29
Zagitova L.R.	303
Zakirov I.N.	33
Zaporozhets J.	305
Zezin S.	29
Zhumanazarova G.M.	26 36
Zhumayeva A.Zh.	463
Zhuravleva E.V.	460
Zigel V.	459
Zilberg R.A.	303
Zuraev A.V.	22 34 408
Абдрахманова А.К.	293 300
Абдуллаева Д.С.	214
Абдуллин Б.М.	37
Абрамов А.В.	464
Абъялилова А.Р.	409
Авдошин А.А.	365 396
Автамонова Н.С.	83
Агаева Р.М.	517
Агаева С.А.	517
Агафонов М.А.	418
Агеева Т.А.	145 190 191 225 239
Аетов А.У.	306
Азаметс А.А.	286
Азарова Д.Ю.	66 98 244
Акбархонова Л.А.	148
Акбашева Ф.С.	308
Акжолтай А.Н.	470
Акимова И.В.	312
Акимшева Е.Ю.	485
Аксенова Н.А.	38
Аксёнова Т.В.	256
Акурпекова А.К.	478
Алахмад Али К.	39
Александров А.А.	410
Александрова Н.А.	17
Алексеева А.А.	40
Алексеева К.Д.	465
Алексеева Л.С.	282
Алентьев А.Ю.	159
Алиева Н.И.	466
Аликин М.Б.	465
Аликина Ю.А.	18
Алпатова В.М.	41
Алтынов А.А.	535
Алыева А.Б.	42 241
Альмухаметов А.З.	43

Аманова А.В.	44
Аминова Э.К.	174
Амонов М.М.	400
Амосов А.А.	411
Ананьев В.А.	309
Ананьина О.С.	45
Андранович О.С.	467
Андреева А.В.	46
Андреева А.С.	374 494
Андриянова А.Н.	409 527
Андронова А.А.	468
Антина Е.В.	368 384
Антина Л.А	376 405
Антонов Ю.М.	510
Аринова А.Б.	469
Арифуллин И.Р.	477
Арников М.Ю.	47
Арнт Д.Г.	470
Арнт О.В.	470
Арсеньев М.В.	171 412
Артемов А.Н.	38
Артыкова Ж.К.	490
Асеева Ю.В.	55
Асонов А.М.	450
Астафьева Т.В.	412
Атласкин А.А.	497 530
Атласкина М.Е.	471 507
Афинеевский А.В.	430
Ахатова Г.И.	341
Ахмадиев Н.С.	14
Ахмедгораева А.Р.	48
Ахмедов О.Р.	49
Ахмедова Р.Р.	413
Ахметова В.Р.	14
Ашихмина Т.Я.	361
Бабушкина А.А.	50
Багиев В.Л.	426 444
Баев Д.С.	472
Базуева М.В.	249
Базунова А.А.	51 203
Бакарев М.Ю.	146
Бакирова Э.Р.	52
Балабанов С.С.	10 267 292
Балашов Е.В.	381
Балашова Т.В.	171
Балдина А.С.	276
Балкарова Ж.Б.	250
Балуева К.В.	251
Бальжанова А.Т.	473
Баранников В.П.	381
Баранников М.В.	474
Баранчиков А.Е.	298
Барыкин А.В.	252
Басова Н.А.	475
Батанов А.А.	522
Бахшиллаев А.А.	224
Баштанова Ю.О.	310
Беденко С.П.	53
Бекренев Д.Д.	247
Беланова Н.А.	356
Белая Т.А.	54
Белов Н.А.	159
Белова Е.А.	366
Белозерцева Н.Е.	536 473
Белоусов А.С.	518
Белых Д.В.	232
Беляев А.В.	267 292
Беляева А.А.	66

Березин Д.Б.	131 232
Березин М.Б.	373 405
Беспалова Г.Н.	509
Беспятов В.Э.	55
Биглова Ю.Н.	367 394
Бирюков А.И.	448
Бичан Н.Г.	384
Благодатских Я.Ю.	56
Блохин А.Н.	57
Бобкова Ю.А.	476
Боброва В.А.	310
Богданов И.А.	505 508 516 535
Богданова П.Д.	311
Богданова С.А.	236
Богуславский В.Б.	312 436
Бойцова О.В.	263
Болдин М.С.	250
Болдин М.С.	267
Большакова Е.А.	477
Борисов А.В.	75 176
Борисова А.Е.	478
Борисова Ю.Г.	58
Боровикова Л.Н.	160 178 246
Ботнарь А.А.	59 212 420
Бочаров П.С.	368
Бочкарев М.Н.	171
Бротцман С.А.	414
Брылева Ю.С.	60
Брюзгина А.В.	253 256 290
Бубнова К.Е.	369 372
Бугрова А.Е.	66 98 244
Будевич В.А.	61
Будруев А.В.	82 177 185
Буканова Е.В.	325
Буланов Е.Н.	12 254 280 291
Булдакова Л.В.	255 257
Бурдюкова Т.О.	62 65
Бурилов А.Р.	94 137 204 214 247
Буркеев М.Ж.	120
Буруева М.В.	352
Бутина Ю.В.	63
Буханцова Н.А.	71
Бухвалова С.Ю.	385
Быков Р.А.	480
Быкова В.В.	479 480
Бычкова А.Н.	64
Бычковский П.М.	88 153
Вавилова А.С.	62 65
Ваганова Л.Б.	101 130 192 502

Вагапова Л.И.	137 247
Вайс Д.Д.	254
Вакулин И.В.	452
Валетова Н.Б.	230
Валуева С.В.	141
Вандышев Д.Ю.	219
Варламова А.А.	481
Василевская Ю.В.	206
Василец Е.П.	470
Василин В.К.	104
Васильев Н.А.	415
Васильева А.Д.	66 98 244
Васина Я.А.	332
Вах К.С.	311
Вахитов Р.Ф.	134
Вашурин А.С.	59 64 90 100 144 212 213 420
Ведерников А.И.	370
Ветохин В.Г.	482
Визнер А.С.	256
Винайко Е.В.	313 324
Вишенкова Д.А.	128
Власова М.А.	273
Войтехович С.В.	61
Волков А.Я.	168
Волков М.А.	416
Волкова Л.Д.	478
Волкова Н.Е.	249 273 446 449 440
Волкова Т.В.	447
Волкова Т.Г.	235 403
Володько Д.Т.	437
Волынец А.В.	67
Вольфсон С.И.	89
Воробьев К.А.	199
Воробьева Т.Ю.	68
Ворожцов А.П.	370
Воронин А.П.	415
Воротникова О.В.	472
Воротынцев А.В.	274 468 492
Воротынцев В.М.	528
Воротынцев И.В.	471 497 507 530
Вострикoв С.В.	429
Вылегжанина М.Э.	141
Вьялкин Д.А.	376
Вяткина О.В.	425
Гаврилова Л.Я.	249 440 449
Гаврищук Е.М.	294
Газизов А.С.	137 204 214 247
Газизуллин А.И.	89 151 226
Гайнуллина Ю.Ю.	314
Гайсина В.Н.	174
Галанин Н.Е.	95 112 149
Галеева А.И.	417
Галимуллин Р.Р.	69
Галина А.Р.	243

Галова С.В.	67
Галяметдинов Ю.Г.	79 105 392 414 417 437
Гамов Г.А.	229 296
Ганиев Б.Ш.	542
Гапанькова Е.И.	483
Гарибян А.А.	418
Гарифуллина Л.Р.	157
Гаркушина И.С.	168
Гвоздев М.Ю.	150
Генарова Т.Н.	315
Гендлер Т.А.	543
Гераскевич А.В.	316
Герман К.Э.	416
Гизатов Р.Р.	371
Гильмиярова Л.Р.	314
Гимадиева А.Р.	134
Гимазетдинов А.М.	43
Гиричев Г.В.	369 372
Гиричева Н.И.	369 372 383
Гиясов А.Ш.	317
Главатских Л.А.	484
Глазкова М.Е.	191
Голдобина С.С.	105
Головашова Е.С.	70 122 145
Голуб Н.В.	153
Голубева М.А.	474
Голубева О.Ю.	18
Горбунова Ю.А.	324
Горнухина О.В.	234 237
Горяев В.М.	255 257
Грабович В.Ю.	71
Грачева Ю.Г.	72
Гребенева Т.А.	86
Гребенник И.В.	529
Гречко А.Н.	472
Грибанова А.Е.	146
Грибанова Я.А.	133
Грибко Д.Э.	409
Григорьева А.О.	73 211
Григорьева О.П.	258
Гринцевич С.А.	74
Гринюк Е.В.	206
Гришин Д.Ф.	42 101 192 502
Гришин И.Д.	102 108 130 166 208
Гришина М.М.	75
Громов С.П.	17 37
Громова Д.А.	76
Грубов Р.Е.	349
Грушин П.Н.	108
Губанова О.В.	77
Губанова Ю.О.	78
Губочкина Д.В.	79
Гумеров Ф.М.	306
Гурбач С.Г.	197
Гурина Г.А.	80
Гусарова Е.В.	411
Гусейнов М.Г.	81
Гусейнова М.А.	129
Гущин А.В.	107
Гущина А.С.	450

Давлетбаева А.Р.	486
Давлетбаева И.М.	486
Давыдов В.О.	217
Давыдов Д.А.	82 177
Данилова Д.В.	68
Данилова Е.А.	63 91 125 189
Дектерева Н.В.	83
Делибожко Н.В.	84
Демидов Д.Н.	419
Демидов П.А.	85
Демидова Ю.В.	85,5
Демьянцева Е.Ю.	422 467 484 520 524
Деревнин И.А.	86 99 138 199
Деревянкина М.А.	114
Дерновая Е.С.	87
Джамбастиани Дж.	80
Джомартова Ш.Х.	372
Дмитриенко В.П.	469
Дмитрук Е.И.	88
Дмитрук Е.И.	153
Догадаева С.А.	373
Додонов В.А.	96
Додонов В.А.	126
Долинина Е.С.	485
Домарева Н.П.	420
Дорожко Е.В.	357
Доценко В.В.	124
Дубровский Д.И.	341
Дулмаев С.Э.	486
Дутов М.Д.	111
Душамов Д.А.	182
Душдурова Н.И.	421
Дыба А.Р.	260
Дышин А.А.	405
Дятлов В.А.	86 99 138 199
Дяченко В.Д.	67 71 198
Дяченко И.В.	114 117
Евдокимов А.Н.	443
Евреинова Н.В.	475
Егорихина М.Н.	230
Егоров А.С.	89 151 226
Егоров Д.М.	50
Елипашева Е.В.	310 333 351
Елисеева А.С.	70
Ерзунов Д.А.	90 144 213
Есенбекова С.К.	487
Есипович А.Л.	103 518
Ефимова Е.Б.	318
Ефрюшин Д.Д.	374 494
Ешмуханова А.Д.	97
Жакина А.Х.	470
Жевненко М.Ю.	422
Железнова К.А.	322
Жилинская М.А.	91
Жирнов Б.С.	174
Жирова Е.Д.	92
Жмаева Е.В.	319

Жуков А.В.	283 495
Жумадуллаев Д.А.	478
Жуманазарова Г.М.	120
Завалишин М.Н.	229 296
Загитова Л.Р.	318 320 337 344 362
Зайцев А.В.	41
Зайцев В.В.	199
Зайцев С.Д.	73 211
Закарина Н.А.	478
Закирова Л.Ю.	48
Закшевская В.М.	93
Залалтдинова А.В.	94
Замятин О.А.	272 295 297
Замятина Е.В.	272 295 297
Занина И.О.	105
Зарубина И.С.	197
Захаров Д.О.	15
Захарова Е.Д.	95
Зеленцов С.В.	386
Земнюкова М.Н.	96
Зернова Н.С.	16
Зиганьшина Р.Р.	423
Зильберг Р.А.	308 318 320 337 344 346 362
Зимин Ю.С.	413 423 435 498
Зимчик П.	200
Зиновьева С.С.	261
Знойко С.А.	162
Зольнова А.Д.	116
Зорин И.В.	330
Зубаиров Р.М.	424 441
Зубенко А.Д.	164
Зубкова А.В.	265
Зубцова И.А.	327
Зуев Б.К.	342
Зырянова П.И.	97
Ибрагимов А.Г.	14
Ибрагимова Ф.Б.	489
Иванов А.В.	263
Иванов В.С.	66 98 244
Иванов С.Н.	375
Иванова А.Э.	255 257
Иванова Ю.Б.	167 402
Иванова А.Э.	262
Ивановская Е.В.	86 99 138 199
Ивашкевич О.А.	61
Игитханян А.Э.	323
Игнатенко А.П.	488
Игнатов С.К.	365 385 391 393 396
Игнатова А.В.	375
Игнатова К.Ф.	264

Измайлова С.Р.	425
Иконников В.Б.	294
Ильин А.П.	522
Ильина Е.А.	503
Ильина Е.С.	119
Индейкина М.И.	66 98 244
Исаков Д.А.	321 328 335
Исламуратова Е.Н.	313
Исмайлова В.М.	426
Исматова Р.А.	489
Ихтиярова Г.А.	224
Ишмуратов Г.Ю.	157
Йе Ко Ко Хтун	495
Каблов В.Ф.	510
Кадыров Н.А.	490
Казанцев А.С.	491
Казарина О.В.	471 507
Казарян К.Ю.	100 212
Кайль В.И.	322
Калашникова Т.А.	18 198
Калинин Р.Г.	260
Калинина А.А.	101
Калиничева Я.А.	427
Кальтенберг А.А.	102
Калягин А.А.	376
Камаева Я.А.	540
Канаков Е.А.	103 518
Канищева Е.А.	104
Капинос А.А.	274 492
Карапетян Д.Д.	323
Каримова Г.Р.	320
Карпов С.И.	356
Карпова Я.В.	313 324
Карпунина В.А.	390
Касумов Р.Д.	517
Касьянов З.В.	325 343
Качалова Е.А.	140 326
Кашина Е.С.	79 105
Кашина М.В.	106
Каюмов Р.А.	306
Каюмова И.К.	317
Кейбал Н.А.	510
Керимова К.И.	265
Кечина Е.В.	175
Ким О.К.	478
Кимяшов А.А.	428
Кинжалов М.А.	106 205 223
Кипелкин Е.В.	107
Киргина М.В.	473 505 506
Кирилэ Т.Ю.	57
Киселёв А.Н.	234 237
Кисель А.А.	80
Китнис А.И.	493
Клименко Л.С.	329
Климова М.Н.	454
Клинов А.В.	486
Ключенков И.А.	266
Князев А.А.	414
Князев А.В.	39 252 269 271 280 419
Князева Н.А.	108

Князева С.С.	411
Ковалев П.Е.	464
Ковальчук-Рабчинская Т.В.	150
Ковкова У.П.	109
Ковыгин Ю.А.	240
Козадаева А.В.	114
Козлов А.Ш.	110
Козлова Е.А.	377
Койфман О.И.	145 161 190 191 509
Колесников Т.И.	111
Колесов С.В.	69
Коломиец Е.С.	253
Колтышев Д.Р.	474
Колчина Г.Ю.	215
Колякина Е.В.	42 241
Комшина М.Е.	264
Конарчук К.В.	425
Коннова М.Е.	429
Кононихин А.С.	66 98 244
Константинова Е.П.	72 170
Коптяев А.И.	112
Копытина Е.В.	117
Кораблев И.А.	113 194
Корнев Д.В.	374 494
Корнилов А.А.	347
Корнилова Ю.С.	114
Коровин Д.Ю.	115
Королева М.В.	430
Коротаев М.С.	116
Короткова Е.И.	345 357
Косова В.А.	117
Кострова Е.А.	118
Кострюков С.Г.	110 115 136
Котов С.В.	327
Котяшов М.С.	233
Коулилали С.П.	197
Кофанов Е.Р.	93
Кохан А.В.	88
Кочеткова А.С.	119
Кочетова Л.Б.	404
Кошкин В.А.	267 416
Крайкин В.А.	37
Крапивин Г.Д.	104
Красавин М.Ю.	186
Красных Е.Л.	439
Крашенинникова О.В.	281 252 271 289
Краюхина Е.С.	113
Крестьянинов М.А.	232
Кривоколыско С.Г.	124
Кривцова К.Б.	97 132 209
Крисюк Б.Э.	397
Критская А.Ю.	373
Криштопенко К.А.	328
Кропачева Т.Н.	406
Кропотова Л.Н.	193
Кружилин А.А.	55
Круль Л.П.	206
Крупин А.С.	414
Крылов В.А.	351
Крюков Т.В.	201
Крюкова П.С.	496

Крючков С.С.	497 528 530
Ксендзова Г.А.	150
Ксенофонтов А.А.	368 384
Кудайберген Г.К.	120
Кудреватых А.А.	329
Кудрявцева Е.	378
Кужелев И.А.	264
Кузнецов А.А.	111 159
Кузнецов В.В.	416
Кузнецов И.Е.	184
Кузнецов П.М.	184
Кузнецова А.А.	379
Кузнецова Е.В.	253
Кузнецова Н.В.	511
Кузнецова П.Д.	268
Кузнецова С.А.	529
Кузьмин А.В.	468
Кузьмина Н.С.	121 161 431
Кузьмина Р.И.	217
Кукинов А.А.	171
Кукушкин А.А.	147 173 181 188 202
Кулаков В.Н.	334
Кулаков И.В.	158
Кулев В.А.	122
Кулешова Н.В.	54 339
Кулиш Е.И.	243
Куприянова Л.М.	380
Куранова Н.Н.	450
Курбанов М.Ж.	183
Курбатов В.Г.	123 179
Курбатова М.С.	381
Курзин А.В.	443
Курмакаева Н.В.	432
Курманова А.Ф.	378 380 487
Куропатов В.А.	360
Курскова А.О.	124
Курязов Р.Ш.	182
Кустов А.В.	232
Кустова Т.В.	125
Кутжанова К.Ж.	378 380 487
Кутлугильдина Г.Г.	413 423 498
Кутузов М.М.	119
Кутьин А.М.	251
Кухарчик Н.М.	433
Кучин А.В.	513
Кушнерова О.А.	126
Лавит К.С.	186
Лавлинская М.С.	207
Лавренов Д.А.	270
Лавренова Ж.А.	269
Лавров А.Д.	382
Лаздин Р.Ю.	233 243
Ланцев Е.А.	250
Лаптева И.Н.	127
Лаптенкова А.В.	499
Латышевич И.А.	483
Лебедев И.С.	369 372 383
Левков Л.Л.	330
Леденева И.В.	180
Леднев И.Р.	326
Лелет М.И.	434

Леонов К.А.	128
Леонтьева М.Е.	500
Летуновская А.В.	501
Лещев С.М.	315 338
Лизон А.П.	129
Лизякина О.С.	101 130 502
Липеева А.В.	15
Липин А.А.	464 476
Липин А.Г.	501
Липин В.А.	532
Литвиненко А.О.	176
Лихонина А.Е.	131
Лишай А.В.	433
Лобачева К.С.	331
Логачева Д.Н.	132
Логинова Н.В.	150
Логунов А.А.	493 525
Ломакин М.С.	271
Ломтева О.А.	272
Лоханина С.Ю.	359
Луканов М.М.	384
Лукони Л.	80
Лукоянов А.Ю.	285
Лукьянова Ю.М.	75
Луннов М.	332
Лусина О.В.	387
Лусс А.Л.	99 199
Лутошкина К.А.	333
Лучкин Н.В.	474
Любимцев А.В.	239
Любов Д.М.	80
Лялин Е.Д.	503
Лялина К.Д.	334
Мавлуд М.Н.	133
Мажидов А.А.	504
Майзлиш В.Е.	64 118 155 162
Макаревич А.М.	263
Макаревич О.Н.	263
Макаров А.Г.	15
Маклакова А.В.	273
Максютова А.А.	435
Максютова Э.И.	312 436
Малеев А.А.	385
Малыгин А.В.	486
Малясова А.С.	118
Мамардашвили Н.Ж.	195 402
Мамедова А.А.	517
Мамедова В.Э.	335
Маммадханова С.А.	421
Мангушева Д.А.	219
Мантров С.Н.	68
Марданов К.Э.	505
Марков А.Н.	274 492
Мартынов Л.Ю.	350
Мартынова Ю.З.	134 139
Мартьянов Т.П.	17 329 370
Мартьянова Е.И.	506 516
Марфин Ю.С.	64
Масленникова В.В.	135
Мастерова Ю.Ю.	115 136
Маторин Д.Н.	330
Матросова Е.Е.	390
Матылицкий К.В.	137
Махонина М.Н.	471 507

Мацулевич Ж.В.	75
Маякова М.Н.	410
Медведько А.В.	370
Мендруль В.В.	86 99 138 199
Микаилова К.А.	517
Микликова Л.	336
Минасян Ю.В.	386
Миниахметова Г.С.	139
Минимуллина Р.Р.	417 437
Мирзаева С.Э.	140
Митин А.В.	54 230
Митрофанова А.В.	275
Митусова К.А.	141
Мифтахов М.С.	43
Михайлова А.С.	308 320 337 362
Михневич Е.А.	142
Михнюк О.Н.	338
Мкртчян А.Б.	143
Мовсумзаде Э.М.	215
Можаев С.К.	144
Моисеева К.Е.	145
Моисеенко А.В.	146
Монташев Н.А.	147
Морозова Е.С.	148
Морозова Я.П.	508
Морохина А.К.	509
Мосунов А.В.	275
Мосягин П.В.	340 347 349 354 363
Мотченко А.О.	510
Мохначев Н.А.	274 471 497 530
Мохов В.М.	163 545
Мочалов Л.А.	493 525
Мочалова А.Е.	193 507
Мочкина Д.В.	339
Музафаров А.Р.	48
Музафарова А.С.	14
Муравлева А.М.	276 293
Мурашов А.А.	267
Мусин А.И.	58
Мустафин А.Г.	134 139 527
Муханова Е.А.	268 482 539
Мухьярова Г.Ф.	58
Мысягина Е.А.	340
Мясоедова Ю.В.	157
Набасов А.А.	149
Набебина К.А.	150
Назарова Е.Г.	71
Назарова Ю.А.	511
Назыров М.И.	341
Наливайко К.А.	276
Наливкина О.П.	67
Налимова К.А.	100 212
Насертдинов И.Д.	151 226
Наумов В.С.	365
Наумова П.И.	342
Наход М.А.	152

Небыков Д.Н.	154 545
Небытов А.Е.	88 153
Немцева Н.В.	154
Непогодина Е.А.	343
Нестерова Т.Н.	541
Нечипоренко А.П.	76
Нещадимова Е.А.	242
Низаметдинова Л.А.	387
Никитина М.Г.	277
Никитина Т.В.	512
Никитина Т.Г.	155
Никифоров Р.Ю.	159
Николаев Е.Н.	66 98 244
Николаев П.В.	170
Николаева О.И.	225
Никольский В.М.	481
Никонова Н.Н.	513
Никтин К.А.	430
Ниязова Р.Н.	514
Новакова В.	200
Новичихина Н.П.	156
Норов И.И.	489
Нуриев В.Н.	17 37
Нуриева Э.Р.	157
Нуров Б.С.	474
Нючев А.В.	121 161
Оглезнева В.Ю.	515
Олещук А.Л.	158
Ольхов А.А.	216 538
Ольшевская В.А.	41
Орехов Д.В.	45 77
Орлинсон Б.С.	152
Орлова А.М.	159
Орлова В.А.	221
Орлова А.М.	516
Осипенко А.А.	160
Осипов В.Т.	438
Осипович Н.П.	150
Османова С.Н.	517
Отакузиева В.И.	317
Отвагин В.Ф.	121 161
Отвагина К.В.	507
Отеген Н.К.	204
Отопкова К.В.	103 518
Павлова Е.А.	162
Павлычева М.Н.	319
Паламарчук А.А.	519
Панасюк В.С.	428
Панкратов Д.А.	330
Панова А.В.	344
Панфилов Д.А.	172
Панфилова Н.И.	314
Папутина А.Н.	163
Парагузов П.А.	537
Пасько П.А.	452
Пахомов Г.Л.	6
Пашанова А.В.	164
Пегеев Н.Л.	165
Пенкаль А.М.	166
Первухина Н.В.	388
Перевозова В.И.	278
Перегудов А.С.	138
Перлович Г.Л.	415
Пермин Д.А.	267
Перова Е.Р.	279
Персидская Д.И.	147
Перфильева Н.С.	260
Пестов С.М.	424 441 453
Петров И.С.	527

Петров С.С.	280
Петрова А.С.	41
Петрова Е.А.	520
Петрова М.В.	190
Петухов А.Н.	497 528
Петухова Е.А.	63
Петьков В.И.	270
Печникова Н.Л.	239
Пимерзин А.А.	429
Писарев О.А.	160 168 178 246
Пискунов А.В.	8 192 502
Письменная А.А.	425
Питерская Ю.Л.	50
Пичугин А.М.	152
Плехович А.Д.	251 284
Плехович С.Д.	386
Плотникова А.О.	167
Плющенко А.В.	168
Подкопаев П.М.	281
Подмастерьев В.В.	216
Покровская Е.А.	44 169
Политова Е.Д.	275
Полозок А.А.	153
Полякова К.А.	170
Полякова С.К.	171
Полякова Ю.В.	172
Понамарёва Т.В.	490 521
Пономарев И.В.	181
Пономарев И.С.	173
Попов А.А.	216 267
Попов Д.С.	522
Попов Ю.В.	163 543 545
Попова А.В.	174
Попова В.А.	345
Попова Ю.В.	175
Портнова С.В.	431 439 457
Потаенкова Е.А.	152
Поталуева Е.И.	523
Потанина Е.А.	250
Потапов А.Ю.	60 133 187 219
Потапов М.А.	133 187
Потапова А.А.	176
Почина А.Н.	193
Прманова Ж.К.	524
Проворова Ю.Р.	346
Пронина А.Л.	82 177
Просвирнина А.П.	178
Проскурина В.Е.	79 105
Протопопов А.В.	242 442 472 512
Протопопов Ф.Ф.	330
Прохоров И.О.	525
Пугаев В.С.	467
Пугачёва Т.А.	179
Пудовик М.А.	94 137 204 214 247

Пустолайкина И.А.	378 380 487
Пуховская С.Г.	167
Пушкова Д. А.	282
Пышкин А.А.	387
Пьяе Пьо	283
Раарунирина Л.С.	180
Раджабов А.Д.	173 181 188 202
Раджабова С.Ю.	182
Радченко А.В.	438
Разина А.Б.	57
Раскильдина Г.З.	58
Рахимжанова А.С.	487
Рахматова Г.Б.	183
Ревина Д.В.	184
Резчикова Д.В.	185
Реуцкая Е.Ю.	186
Рефки Я.	187
Рибий П.С.	188
Рогова Е.А.	189
Родзаевский М.М.	125
Родин Е.А.	389 390
Родина С.С.	190
Родина Ю.С.	170 191
Родионова Е.В.	389 390
Рожков А.В.	391
Розана Айроса	307
Розенфельд М.А.	66 98 244
Розенцвет В.А.	220
Розыев З.	291
Романова К.А.	392
Роот Е.В.	147 173 181 188 202
Ростокина Е.Е.	284
Рубежная Д.В.	198
Рубцова Ю.А.	192
Рузибаев М.Т.	183
Румянцев А.А.	298
Румянцев М.С.	113 194
Румянцев Р.Н.	522
Румянцев С.С.	194
Румянцева В.И.	193
Румянцева Т.А.	40
Русанов А.И.	195
Рыбенкова А.А.	232
Рыльская Т.А.	67
Рябкова О.А.	526
Рябов С.А.	511
Рясенский С.С.	201
Саблина Н.А.	220
Савельев Е.Н.	152
Савельева А.Н.	196
Савельева О.А.	440
Савин Д.В.	294
Савинцева Л.А.	393
Савушкин И.А.	285
Садиков А.Ю.	197
Садирова С.Н.	466
Садретдинова Э.Н.	194
Садыков Т.Т.	527
Садыкова Ю.М.	94
Сазонов С.К.	17
Сазонова Е.В.	38
Сайфина А.Ф.	81
Сайфуллин И.Н.	89 151 226

Саломатина Е.В.	488 526
Сальникова А.В.	198
Сапегин А.В.	186
Сапожникова Е.В.	347
Сараева Т.А.	198
Саттарова А.Ф.	367 394 527
Сафарова И.В.	432 451
Сафроненко М.Г.	275
Сафронов А.П.	142
Святкина А.А.	348
Седов В.А.	286
Селиванова Н.М.	417 437
Селивёрстов М.Е.	349
Селютин А.А.	395 491 523
Семейкин А.С.	402
Семенищев В.С.	358 515
Семенов Н.В.	288
Семенычева Л.Л.	23 54
Сергеева А.С.	350
Сергеева Д.Р.	48
Сергеева М.С.	528
Серегин В.О.	424 441
Серегина Т.С.	86 99 138 199
Серова Ю.Е.	442
Сесина Н.А.	197
Сетдикова Т.С.	194
Сеферян М.А.	529
Сибиркин А.А.	255 257
Сигаева Н.Н.	69
Сидельников А.В.	312 436
Сидельникова В.О.	117
Сидоркин С.А.	45
Силявка Е.С.	395
Силякова Е.О.	434
Симонова М.А.	445
Синицын А.М.	189
Сироткин Р.Г.	310 351
Скворцов И.А.	109 200 222
Скобин М.И.	201
Скобликов Н.Э.	280
Скопцова А.А.	156
Скрипченко С.Ю.	276, 293 300
Слепцова Е.В.	202
Смирнов А.В.	51 203
Смирнов С.М.	289
Смирнова А.С.	57
Смирнова Л.А.	326 488 526
Смит Р.А.	484
Смолобочкин А.В.	137 204 214 247
Смородин К.А.	497 530
Сокерина Е.Ю.	531
Соколова Э.В.	205
Сологубов С.С.	455
Соломахина Е.Е.	290
Соломевич Е.О.	206
Соломевич С.О.	88 153

Сольев П.Н.	143 227 238
Сомов Н.В.	102
Сорокин А.В.	207
Сорокин В.В.	217
Соснина Д.В.	536
Софронова Ю.И.	443
Спиридонов С.А.	541
Стасенко К.С.	291
Стахи С.А.	208
Степанова Т.В.	352
Стешин И.С.	396
Столповская Н.В.	47 55 60 218
Стреляев А.Д.	209
Строганова Т.А.	104
Стужин П.А.	200 222 245
Стукалова Э.А.	353
Суворова О.Н.	185
Сулейманов Е.В.	299
Суров А.О.	415
Суровикина Г.П.	471
Суставова Т.А.	532
Сустаева К.С.	210
Суханов М.В.	533
Сухаренко М.А.	265 438
Сучков А.И.	294
Сушкова Е.Н.	187
Сыпко Т.М.	397
Сырбу С.А.	234 237
Сыров Е.В.	252 271 281 289
Сыромолотов А.В.	428
Сысоев В.В.	292
Сюй Ц.	254 291
Тагиева Т.Ч.	444
Таипова Р.Н.	236
Талипов Р.Ф.	452
Таранкова К.А.	211
Тарасова К.А.	354
Тахиров Ю.Р.	182
Темирболат А.М.	535
Теньковцев А.В.	57
Терентьева А.С.	344
Терес Ю.Б.	318
Терехова И.В.	418
Тиллаева Д.М.	542
Тимофеева А.А.	38
Титова С.М.	276 293 300
Тихомирова Т.В.	59 64 100 212 420
Ткаченко М.А.	40
Ткаченко О.Ю.	382
Томилин О.Б.	389 390
Томилова Т.С.	294
Тонкова С.С.	90 213
Тортева Д.С.	476
Торчакова О.М.	536
Требунских Ю.Г.	219
Третьяков В.Ф.	53
Трифонов А.А.	80
Трофимова Л.М.	94
Трошин П.А.	184
Трубачева Л.В.	359
Трубянов М.М.	497
Тупиков А.С.	135

Турабджанов С.М.	317
Турманов Р.А.	214
Турсунов М.А.	398 400
Тухватуллин Р.Ф.	215
Тушкин Д.О.	295
Тюбаева П.М.	216
Тюлькина И.Р.	217
Тюрина В.О.	445
Уварова В.Д.	103
Увина В.А.	355
Уланова А.А.	218
Улесов А.С.	219 309 356
Ульянова Д.М.	220
Умаров Б.Б.	398 400
Уромичева М.А.	221
Урусова А.С.	253 256 290
Ушаков Е.Н.	17 37
Фадейкина И.Н.	261 331 342
Фазли А.В.	229 296
Фазлыева А.М.	222
Файзуллин Р.Р.	81
Федоров А.Ю.	121 161 385
Федоров М.С.	366 383 388
Фёдоров П.П.	410
Федорова В.А.	223
Федосов А.Е.	540
Федосова М.Е.	540
Федотова А.Е.	64 155
Федотова И.Г.	262 297
Федюшкин И.Л.	126
Феофанова М.А.	201 443
Фетюхина Е.Г.	537
Филатов С.Н.	87
Филиппов А.П.	445
Филиппова А.Д.	298 353
Фирстова А.А.	93
Фомин В.М.	427 454
Фомина Л.Д.	299
Фортальнова Е.А.	275
Фролов К.А.	124
Фролова С.С.	169
Фукин Г.К.	377
Фукина Д.Г.	299
Футерман Н.А.	64
Хайдаров А.А.	224
Хайдарова Х.А.	224
Хайнасова Э.Р.	435
Хайруллин А.Р.	445
Хайруллина А.Р.	486
Хайруллина В.Р.	134 139
Хакимуллин Ю.Н.	48
Хамдуш М.	245
Хамитова Т.О.	120
Хан О.И.	538
Харитонова Н.В.	376
Харламова П.С.	225
Хасанова А.Д.	89 151 226
Хасанова Р.В.	413
Хатмуллин В.Р.	436
Хвостова Л.В.	440 446 449

Хелевина О.Г.	118
Хисамов М.М.	227
Хлобыстова Е.С.	228
Ходырева С.Н.	119
Хохлова А.Ю.	229 296
Хребтова И.А.	291
Христунова Е.П.	357
Хрусталев В.Н.	75
Хрушкова Ю.В.	402
Худяева И.С.	232
Хужакулов К.Р.	514
Хуршкайнен Т.В.	513
Хусаинов А.Д.	89 151 226
Цегельская А.Ю.	111 159
Цирульников С.А.	138
Чарыкова Т.А.	103 518
Часова В.О.	230
Часова Ю.О.	231
Чебрякова А.И.	447
Чегурко Н.Д.	448
Чекушина Я.В.	449
Челноков Е.А.	232 412
Черепанов В.А.	253 273 446
Черепанов И.С.	496
Черепанова М.А.	358
Черкасова А.В.	88
Чернова В.В.	233
Чернова С.П.	355
Черных К.С.	359
Чеснокова Н.А.	450
Чехова А.С.	539
Чижевская С.В.	283 495
Чижова Н.В.	195
Чирков С.В.	159
Чистяков Е.М.	87
Чистяков Е.М.	135
Чичерин К.А.	403
Чужайкин И.Д.	540
Чулиева М.М.	183
Шабалина А.О.	89 151 226
Шаблыкин Д.Н.	528
Шавырина Е.А.	360
Шагалов Е.В.	234
Шаджаева А.Н.	235
Шаймухаметова И.Ф.	236
Шакун В.А.	541
Шалимова А.И.	512
Шарапов М.Ф.	237
Шарапова А.В.	92
Шарипов М.С.	542
Шарипова Г.М.	432 451
Шаров А.В.	507
Шарова Н.В.	537
Шарутин В.В.	78
Шарутина О.К.	78
Шатова Е.Н.	132
Шатунов В.М.	361
Шафикова Э.Ю.	452
Шелег Е.М.	404
Шелехова Д.А.	167
Шемет В.В.	543
Шералиева О.А.	490
Шерман Д.К.	238
Шерудилло А.С.	405
Шестакова Е.В.	341
Шибашов А.В.	531
Шилов И.В.	239
Шипилова А.С.	411

Широкова А.Д.	261
Ширханян П.М.	543
Ширшин К.К.	116
Ширяев Д.М.	330
Шихалиев Х.С.	133 156 187 240
Шишкина А.К.	280
Шмойлова Я.Ю.	240
Шнейдер Б.В.	319
Шоипова Ф.Х.	241
Шпынева М.А.	453
Штиль А.А.	41
Шуклина Н.Н.	427 454
Шульгау З.Т.	158
Шульц Э.Э.	15
Шумилова Е.Ю.	242
Шуршина А.С.	243
Шухто О.В.	232
Щербаков С.О.	455
Щербакова К.В.	154 545
Элиулиева Р.Ф.	308
Эшмухамедов М.А.	521
Юдашкин А.В.	46 84
Южанинова Н.А.	320 362
Юрина Л.В.	66 98 244
Юркштович Т.Л.	88
Якиманский А.В.	141
Яковенко П.О.	245
Яковлев И.В.	246
Яковлева Е.В.	406
Яковлева О.В.	300
Якубов А.З.	363
Ямщикова Ю.Ф.	457
Янбиков Н.Р.	497
Яркаева Ю.А.	313 324 341
Яхшиликова Л.Ж.	247

XXIII ВСЕРОССИЙСКАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ МОЛОДЫХ УЧЁНЫХ-ХИМИКОВ
(с международным участием)

ТЕЗИСЫ ДОКЛАДОВ

Нижний Новгород, 21-23 апреля 2020 г.

Печатается в авторской редакции

Ответственные за выпуск:
А.В. Князев, Е.А. Асабина

Оригинал-макет:
Е.А. Асабина, О.В. Крашенинникова, Е.Н. Буланов