



УФИМСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ
НАУКИ И ТЕХНОЛОГИЙ

ДОСТИЖЕНИЯ МОЛОДЫХ УЧЕНЫХ: ХИМИЧЕСКИЕ НАУКИ

Сборник тезисов
VIII Всероссийской (заочной) молодежной конференции
(г. Уфа, 25 - 26 мая 2023 г.)

**МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РФ
УФИМСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ НАУКИ И ТЕХНОЛОГИЙ**

**ДОСТИЖЕНИЯ МОЛОДЫХ УЧЕНЫХ:
ХИМИЧЕСКИЕ НАУКИ**

*Тезисы докладов
VIII Всероссийской (заочной)
молодежной конференции
(г. Уфа, 25 – 26 мая 2023 г.)*

**Уфа
РИЦ УУНнТ
2023**

УДК 546.1
ББК 24.1
Д70

*Печатается по решению кафедры органической
и биоорганической химии и кафедры высокомолекулярных соединений
химического факультета УУНиТ.
Протокол № 3 от 28.04.2023 г.*

Редакционная коллегия:

д-р хим. наук, профессор **Р.М. Ахметханов** (отв. редактор);
д-р хим. наук, профессор **Э.Р. Латыпова**;
канд. хим. наук, доцент **А.Х. Фаттахов**;
канд. хим. наук, доцент **И.В. Сафарова**;
канд. хим. наук, доцент **А.С. Шуршина**;
канд. хим. наук, доцент **Ю.Ю. Гайнуллина**;
ассистент **Ю.З. Мартынова**

Д70 **Достижения молодых ученых: химические науки:** тезисы докладов VIII Всероссийской (заочной) молодежной конференции (г. Уфа, 25–26 мая 2023 г.) / отв. ред. Р.М. Ахметханов. – Уфа: РИЦ УУНиТ, 2023. – 404 с.
ISBN 978-5-7477-5671-7

В сборнике представлены материалы VIII Всероссийской молодежной (заочной) конференции «Достижения молодых ученых: химические науки», которая проводится с целью развития научного сотрудничества, обсуждения и обмена результатами исследований между молодыми учеными, повышения уровня подготовки профильных специалистов, систематизации и поиска решения актуальных проблем и тенденций развития исследований в области неорганической, органической, аналитической, физической химии и химии высокомолекулярных соединений.

Предназначено для студентов и аспирантов химических направлений вузов, а также для молодых ученых.

Тексты воспроизводятся с представленных авторами оригиналов.

УДК 546.1
ББК 24.1

ISBN 978-5-7477-5671-7

© УУНиТ, 2023

СЕКЦИЯ
«НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ»

СИНТЕЗ И СТРУКТУРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ БИЯДЕРНЫХ КАРБОКСИЛАТНЫХ ФЕНИЛСОДЕРЖАЩИХ КОМПЛЕКСОВ Cu(II)

Д.Р. Абдулина, П.О. Мосалёв, Т.В. Берестова

Уфимский университет науки и технологий, Уфа, Россия

Биядерные фенилсодержащие карбоксилаты биогенных d-металлов встречаются во многих природных объектах и находят широкое применение в различных областях человеческой деятельности. Являясь составной частью металлопротеинов и других биомолекул, подобные соединения обеспечивают выполнение важнейших биохимических функций живых организмов. Биядерные карбоксилатные комплексы находят также применение в качестве катализаторов химических реакций, а также сорбентов для разделения изомеров различного состава [1-2]. Также данные соединения могут проявлять потенциальную противоопухолевую активность [3].

Проведен синтез биядерных карбоксилатных комплексов $[Cu_2(AcPhe)_4](H_2O)_2$ (**1**) и $[Cu_2(BzPhe)_4](H_2O)_2$ (**2**), где в качестве лигандов выступают *N*-ацетил-*L*-фенилаланин и *N*-бензоил-*DL*-фенилаланин.

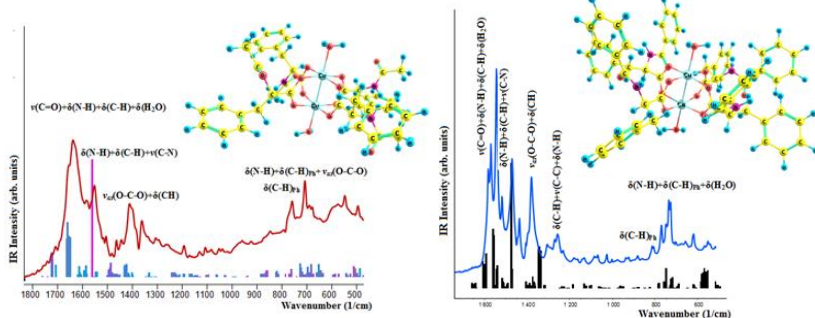


Рис.1. Фрагменты экспериментального и теоретического ИК-спектров комплексов **1-2**

Структура комплексов **1-2** изучена методами РСА, РФА, ИК- и УФ-спектроскопии, а также квантовохимическим моделированием (метод ВЗЛУР, базисный набор 6-31+G(d)).

В частности, в ИК спектрах комплекса **1** наблюдаются характерные полосы поглощения в области 1403ср., 1392ср., 1353ср. $см^{-1}$, а для комплекса **2** при 1424 ср. $см^{-1}$, что характеризует валентные колебания $\nu_{as}(O-C-O)+\delta(CH)$. Также, для **1-2** наблюдается наличие полос поглощения в области 500-800 $см^{-1}$ характеризующих валентные колебания $\nu_s(O-C-O)+\delta(C-H)_{Ph}$ и $\delta(C-H)_{Ph}+\delta(N-H)+\delta(NON)$. Установлено, что экспериментальные частоты

полученных соединений хорошо согласуются с теоретическими расчетами ИК спектров, что позволяет сделать корректные отнесения всех характеристических полос поглощения полученных соединений (рис. 1).

Литература

1. Dzhardimalieva G.I., Pomogailo A.D. Macromolecular metal carboxylates // Russian Chemical Reviews. – 2008. – Т. 77. – № 3. – С. 259.
2. He C., Lippard S.J. Aminoguanidinium hydrolysis effected by a hydroxo-bridged dicobalt (II) complex as a functional model for arginase and catalyzed by mononuclear cobalt (II) complexes // Journal of the American Chemical Society. – 1998. – Т. 120. – №1. – С. 105-113.
3. Muhammad N. et al. Synthesis, characterization, antioxidant, antileishmanial, anticancer, DNA and theoretical SARS-CoV-2 interaction studies of copper (II) carboxylate complexes // Journal of Molecular Structure. – 2022. – Т. 1253. – С. 132308.

© Абдуллина Д.Р., Мосалёв П.О., Берестова Т.В., 2023

УДК 546.05

СИНТЕЗ ДОПИРОВАННОГО ФЕРРИТА НИКЕЛЯ ИОНООБМЕННЫМ МЕТОДОМ

И.С. Бараков, Е.А. Белая

Челябинский государственный университет, г. Челябинск, Россия

Феррит никеля является типичным мягким ферромагнитным материалом, который кристаллизуется в структуре обратной шпинели, где ионы никеля расположены. Соединения феррита никеля обладают характеристиками, которые позволяют применять их в устройствах памяти, сердечниках трансформаторов, датчиках и микроволновых устройствах, а также в сфере защитных покрытий. Высокое практическое значение ферритов объясняется их уникальными магнитными и физическими свойствами – ферриты обладают высоким удельным сопротивлением, высоким значением намагниченности насыщения, низкими потерями на вихревые токи, высокой температурой Кюри, а также химической стабильностью. Диэлектрические и магнитные свойства таких ферритов сильно зависят от методики получения и распределения катионов в тетраэдрических и октаэдрических узлах в решетке. Таким образом, любое изменение в распределении катионов в ферритах может изменить их электрические и магнитные свойства [1,2]. Поиск новых методов получения твердых растворов, позволяющих достичь высокой гомогенизации, таких как ионообменнообменный синтез являются актуальной задачей.

Целью данной работы является синтез монофазных ферритов никеля, допированного ионами металлов ионообменным синтезом.

Образцы ферритов получали с использованием промышленного катионита КУ-2-8 в качестве ионообменного материала. В качестве

исходного сырья использовали кристаллогидраты нитратов железа $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, никеля $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ и хрома $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$. Растворы указанных солей готовили с использованием дистиллированной воды.

Для синтеза феррита никеля NiFe_2O_4 в раствор нитрата железа $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ добавляли 5г КУ-2-8 и выдерживали 30 минут при постоянном перемешивании. После выдержки в первом растворе катионит отфильтровывали и промывали дистиллированной водой, затем помещали в раствор нитрата никеля $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ и выдерживали 15 минут при тех же условиях. Далее катионит отфильтровывали, промывали и сушили на воздухе в течение 12 часов. Затем подвергали термообработке в муфельной печи при 1000°C .

Для получения феррита, допированного хромом, состава $\text{NiFe}_{1.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_4$ смешивали растворы нитрата железа $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ и нитрата никеля $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, затем добавляли 5г катионита и выдерживали 30 минут при постоянном перемешивании. После выдержки в первом растворе катионит отфильтровывали и промывали дистиллированной водой, затем помещали в раствор нитрата хрома $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ и выдерживали 15 минут при тех же условиях. Далее катионит отфильтровывали, промывали и сушили на воздухе в течение 12 часов и подвергали термообработке в муфельной печи при 1000°C .

Методом рентгенофазового анализа была подтверждена структура полученных образцов, соответствующих однофазной шпинели феррита никеля (рис.1).

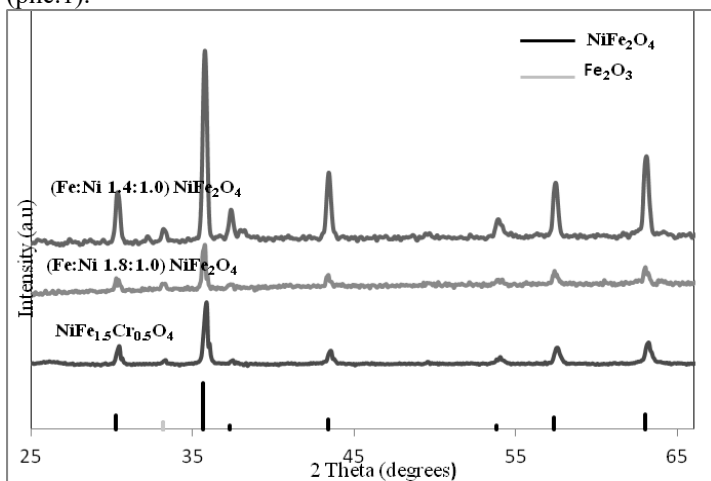


Рисунок 1. Дифрактограммы образцов феррита никеля. Штрих-грамматочка NiFe_2O_4 (PDF №74-2081) и Fe_2O_3 (PDF № 33-664).

Литература

1. Poudel T.P. et. al. The effect of gadolinium substitution in inverse spinel nickel ferrite: Structural, Magnetic, and Mossbauer study // Journal of Alloys and Compounds. – 2019.– Vol. 802. – P.609-619.
2. Sinha A., Dutta A. Structural, optical, and electrical transport properties of some rare-earth-doped nickel ferrites: A study on effect of ionic radii of dopants// Journal of Physics and Chemistry of Solids.–2020.–Vol.145. –article 109534

© Бараков И.С., Белая Е.А., 2023

УДК 544.723.21: 541.183

КИНЕТИКА МАССООБМЕНА И ОСНОВНЫЕ СТАДИИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ГРАНУЛИРОВАННОГО ИЕРАРХИЧЕСКОГО ЦЕОЛИТА ZSM-5

А. Гильманов¹, А.Х. Ишкильдина², О.С. Травкина²

¹ Уфимский университет науки и технологий, Уфа, Россия

² Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН, Уфа, Россия

В настоящее время трудно представить нефтепереработку, нефте- и газохимию без катализаторов и сорбентов на основе синтетических цеолитов различного структурного типа. Несмотря на то, что уже синтезировано более ста различных цеолитов, но по тем или иным причинам, широкое промышленное применение нашли только некоторые из них [1-5].

Одним из таких цеолитов является цеолит ZSM-5. Он относится к классу высококремнистых цеолитов (отношение Si/Al=10-100). Особенности его химического состава и канальной структуры кристаллической решетки придают ему высокую термостойкую стабильность и специфические каталитические свойства.

На основе цеолита ZSM-5 созданы современные катализаторы следующих промышленных процессов: газофазное алкилирование бензола этиленом и пропиленом, диспропорционирование диалкилбензолов и бензола в алкилбензол и т.д.

Традиционные способы приготовления цеолитсодержащих катализаторов включают следующие стадии: синтез высокодисперсного цеолита ZSM-5; получение его различных катион-декаатионированных форм; формовку в гранулы со связующим материалом, сушку и прокалику. В качестве связующего материала используют, главным образом, гидроксид алюминия со структурой псевдобемита, который на стадии термообработки переходит в γ -Al₂O₃. Содержание связующего материала в катализаторе составляет от 20 до 30 %мас. Полученные гранулы катализатора представляют собой механическую смесь кристаллов цеолита определенного структурного типа и γ -Al₂O₃. Введение связующего

материала снижает концентрацию каталитических центров почти на ту же величину. Кроме того, сохраняется микропористая структура цеолита, которая не обеспечивает эффективную диффузию реагирующих объемных молекул к каталитически активным центрам, находящимся в основном внутри каналов цеолита, и обратно. Для таких катализаторов не всегда удается достичь значений механической прочности, требуемой для длительной эксплуатации в промышленных условиях.

В последнее время исследования в мировой литературе направлены на получение гранулированных цеолитсодержащих материалов высокой степени кристалличности с иерархической пористой структурой [6,7]. Для получения упомянутых материалов используют многокомпонентные гранулы, состоящие из кристаллов цеолита и кристаллизующейся части (каолин, аморфный алюмосиликат, оксид кремния), которые подвергают гидротермальному синтезу при повышенных температурах.

Существенное отличие кристаллизации цеолитных гранул от кристаллизации цеолита из алюмосиликатного геля заключается в том, что в первом случае твердая и жидкая фазы в реакционной смеси (РС) присутствуют с самого начала синтеза. Содержание кристаллообразующих компонентов в упомянутых фазах отличается между собой и от их содержания в цеолите. Следовательно, при кристаллизации гранул в единые сростки кристаллов цеолита массообмен между жидкой и твердой фазами РС определяет физико-химические характеристики продуктов кристаллизации. Однако в литературе отсутствуют сведения об изучении механизма кристаллизации гранулированных цеолитов, представляющих большой практический интерес.

Таким образом, детальное изучение закономерностей формирования кристаллической структуры цеолита ZSM-5 в предварительно сформированных гранулах является важной и актуальной задачей, что и явилось целью данной работы.

Исследование процесса кристаллизации осуществляли путем изучения свойств промежуточных продуктов, выделенных на разных этапах синтеза, с использованием комплекса физико-химических методов.

В результате выполнения исследований, направленных на изучение закономерностей массообмена между жидкой и твердой фазами РС при кристаллизации гранул, содержащих высокодисперсный цеолит ZSM-5 и аморфный алюмосиликат, установлены основные стадии формирования гранулированного цеолита ZSM-5 высокой степени кристалличности с иерархической пористой структурой.

Литература

1. Травкина О.С., Аглиуллин М.Р., Кутепов Б.И. Катализ в промышленности. 21 (5), 297-307 (2021).

2. Cejka J., Corma A., Zones S. Zeolites and catalysis: synthesis, reactions and applications, Wiley-VCH, Weinheim, 911 p. (2010).
3. Degnan Jr T. F. Studies in Surface Science and Catalysis. 170, 54-65 (2007).
4. Cristina Martínez, Avelino Corma. Chemistry Reviews. 255 (13-14) 1558-1580 (2011).
5. Shamzhy M., Opanasenko M., Concepcion P., Martinez A. Chemical Society Reviews. 48, 1095-1149 (2019).
6. Travkina O.S., Agliullin M.R., Filippova N.A., Khazipova A.N., Danilova I.G., Grigoreva N.G., Nama Narender, Pavlov M.L., Kutepov B.I. RSC Advances. 7 (52), 32581-32590 (2017).
7. Travkina O.S., Agliullin M.R., Kuvatova R.Z., Pavlova I.N., Nama Narender, Kutepov B. I. Journal of Porous Materials, 26, 995-1004 (2019).

© Гильманов А., Ишкильдина А.Х., Травкина О.С., 2023

УДК 541.123.3

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ КОМПОНЕНТОВ В СИСТЕМЕ P - As

А.Н. Голенцова, Г.В. Семенова, Т.П. Сушкова

Воронежский государственный университет, г. Воронеж, Россия

В последнее время в связи с огромным интересом к слоистым структурам, в частности к ромбической модификации фосфора (черный фосфор), появились новые результаты исследования как собственно пниктогенов, так и систем, образованных ими [1,2]. Так, в [2] при попытке получить ромбические модификации фосфора и мышьяка при условиях, близких к нормальным, было показано взаимное влияние мышьяка и фосфора на возможность формирования различных аллотропных форм. Этот факт приводит к разногласиям в трактовке характера фазовых равновесий в двойной системе фосфор - мышьяк. Общепринятой является версия, согласно которой в системе имеется промежуточная бертоллидная фаза, плавящаяся по перитектической схеме, однако природа этой фазы не обсуждалась, а какие-либо данные о параметрах кристаллической решетки отсутствовали. В пользу этой версии авторы [3] приводят данные термографического исследования, согласно которому на T-x диаграмме присутствуют две горизонталы, отвечающие неинвариантным процессам образования γ -фазы из расплава и твердого раствора на основе мышьяка $L + \beta \leftrightarrow \gamma$ и α - твердых растворов на основе фосфора: $L + \gamma \leftrightarrow \alpha$. Об этом же свидетельствовали и результаты тензиметрических исследований, согласно которым можно выделить группы P-T-кривых, совпадающих в пределах погрешности эксперимента. Известна и другая версия характера фазовых равновесий [4], согласно которой в системе P - As существуют ограниченные твердые растворы на основе компонентов, однако особенность эксперимента состояла в том, что сплавы получали в присутствии металлической ртути. Результаты исследования показали, что

при длительном нагревании фосфора металлическая ртуть уже при обычном давлении катализирует процесс образования черного фосфора ромбической структуры.

Исследование характера взаимодействия компонентов в системе P – As методами рентгенофазового анализа и составляло цель настоящей работы. Синтез компонентов проводили из серого мышьяка (α -As) и красного (аморфного) фосфора марки ОСЧ-9-5 в толстостенных кварцевых ампулах в однозонной печи SNOL 4/1100 ALSCO1220 01143 1100 с программируемым режимом нагревания. Рентгенофазовый анализ осуществляли на приборе ARLX'TRA с применением $\text{Cu K}\alpha$ излучения, а для расшифровки полученных дифрактограмм использовали базу данных ICDD PDF2.

Были исследованы образцы, полученные при длительном отжиге (до 100 часов) исходных компонентов при температуре 773K и 823K, что ниже точек плавления мышьяка и фосфора. Анализ полученных результатов показывает, что образцы являются гетерогенными и представляют смесь двух фаз. На спектрах фиксируются линии ромбоэдрического мышьяка, смещенные в сторону меньших межплоскостных расстояний. Это говорит о формировании твердого раствора, когда меньший по размеру фосфор встраивается в решетку α -As. Вторая фаза, присутствующая в образцах, может быть описана на основе ромбической решетки, причем межплоскостные расстояния являются промежуточными по значению между соответствующими характеристиками чистых фосфора и мышьяка ромбической модификации (рис.1,а).

Образцы с тем же соотношением компонентов были также получены охлаждением расплав с последующим гомогенизирующим отжигом 100 часов. В этом случае на рентгенограмме фиксируются линии ромбической фазы (рис.1,б).

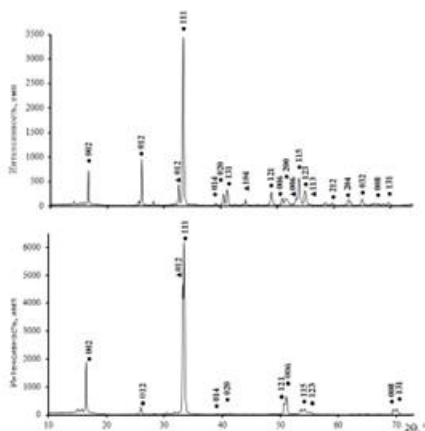


Рис.1. Дифрактограммы образцов $\text{P}_{0,33}\text{As}_{0,66}$: а – отжиг 50 часов при 773 К; б - получен охлаждением расплава.

- – ромбическая фаза,
- ▲ – ромбоэдр.фаза

Охлаждением расплава также были приготовлены образцы с содержанием фосфора 15, 45 и 60 мол.%, которые представляли по данным РФА гетерогенную смесь фаз на основе ромбической и ромбоэдрической решеток.

Расчет параметров кристаллической решетки ромбоэдрической структуры позволил оценить можно оценить максимальную растворимость фосфора в мышьяке, которая составляет не более 4 мол. %. Параметры решетки фазы, находящей в равновесии с твердым раствором на основе α -As, отвечают содержанию мышьяка 55-60 мол. %.

Литература

1. Karttunen A. J., [et al.] // Chem.Phys.Chem – 2007. – p. 2373 – 2378.
2. Osters O. [et al.] // Angewandte Chemie. – 2012. – Vol. 51, № 12. – P. 2994-2997.
3. Угай Я.А. , Семенова Г.В., Гончаров Е.Г. // Ж. неорган. химии. – 1981. – Т. 26, № 8. – С. 2218-2221.
4. Krebs H., Weitz H., Worms K.H. // Ztschr. anorg. und allg. Chem. – 1955. – В. 280, № 1/3. – S. 119-133.

© Голенцова А.Н., Семенова Г.В., Сушкова Т.П., 2023

УДК 579.61

АНТИБАКТЕРИАЛЬНЫЙ ЭФФЕКТ НЕРЖАВЕЮЩЕЙ СТАЛИ 03X17H10M2 С СЕРЕБРОМ НА БАКТЕРИИ PSEUDOMONAS И XANTHOMONAS

А.Д. Горбенко, М.А. Каплан

*Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской
академии наук, Москва, Россия*

При имплантации на короткие сроки, например, в случае временных креплений, обеспечивающих сращивание костей, врачам нет нужды использовать биосовместимые материалы. Для этого используются биотолерантные материалы, которыми являются, в том числе, высоколегированные нержавеющие стали [1,2]. Они устойчивы к агрессивной среде внутри человеческого тела и, что особенно важно, не вызывают иммунной реакции [3]. При этом, несмотря на преимущества таких материалов, при проведении операций невозможно полностью исключить вероятность возникновения бактериального заражения в прооперированной области [4]. Такая проблема может привести к необходимости хирургического вмешательства из-за ухудшившегося состояния пациента или возникновения аллергической реакции.

Этот риск нивелируют, назначая курс мощных препаратов или нанося лекарственные средства на поверхность изделия до его имплантирования. Но следует также учитывать растущую проблему существования штаммов бактерий, способных противостоять воздействию антибиотиков [5], что особенно характерно для медицинских учреждений. Борьба с подобными инфекциями может оказаться не по силам подорванному здоровью пациента. Поэтому модифицирование имплантатов с целью получения антибактериальных свойств может стать щадящим в отношении пациентов методом снижения сопутствующих рисков.

Серебро известно своей способностью нарушать обмен веществ у бактерий, особенно таких, которым свойственно существование исключительно в живых организмах. Это важное свойство оно сохраняет и при использовании в качестве компонента сплава [6]. Исходя из этого, было проведено исследование, целью которого было выявить, будет ли нержавеющая медицинская сталь с небольшим добавлением серебра проявлять антибактериальные свойства.

Для исследования в вакуумной печи выплавлена хромоникельмолибденовая сталь, на основе которой создали два дополнительных состава с разным содержанием серебра. Химический состав полученных сталей приведен в таблице 1.

Таблица 1. Химический состав коррозионностойких сталей

	C	Cr	Ni	Ag	Si	Mn	Mo	P	S	N
Сплав №1	0,023	16,75	10,09	0	0,43	1,82	2,05	0,041	0,009	0,073
Сплав №2	0,023	16,75	10,09	0,2	0,43	1,82	2,05	0,041	0,009	0,073
Сплав №3	0,023	16,75	10,09	0,5	0,43	1,82	2,05	0,041	0,009	0,073

Для определения антибактериальной активности сталей в эксперименте использовали два рода бактерий, *Pseudomonas* и *Xanthomonas*, посев осуществлялся на селективной среде Кинг. В качестве посевного материала использовали 1 миллиардную микробную взвесь, подготовленную по десятому оптическому стандарту мутности.

В каждую чашку Петри со штаммом поместили небольшую пластину из полученных сплавов. Чашки без пластин, но с питательной средой, на которую наносят бактерии, являют контрольными (рисунок 1). Засеянные чашки были перемещены в термостат для трехдневной инкубации при 27°C.

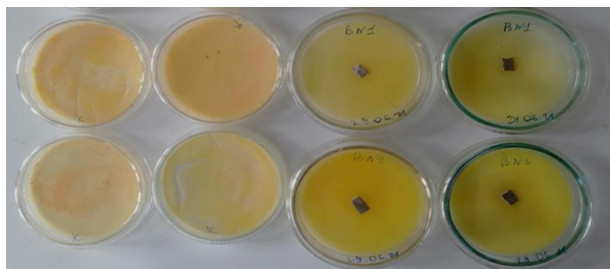


Рисунок 1. Чашки Петри с образцами состава 1 и 2, и контролем. Род *Pseudomonas* – третий столбец, род *Xanthomonas* – четвертый столбец

Наличие антибактериальных свойств у полученных сплавов определяли по наличию задержки роста бактерий вокруг пластин. Диаметр зон роста бактерий вокруг пластин определяли с помощью штангенциркуля.

По результатам опыта, где проверялось наличие у испытываемых сталей бактерицидного эффекта по отношению к бактериям родов *Pseudomonas* и *Xanthomonas*, на посевах бактерии рода *Pseudomonas* на варианте №3 наблюдался наибольший антибактериальный эффект. Он представлен на рисунке 2. Там же, для сравнения, представлена чашка Петри, содержащая бактерии рода *Xanthomonas*. Подавление роста этих бактерий не произошло вне зависимости от доли серебра, поэтому можно наблюдать крупную колонию бактерий вокруг пластины.

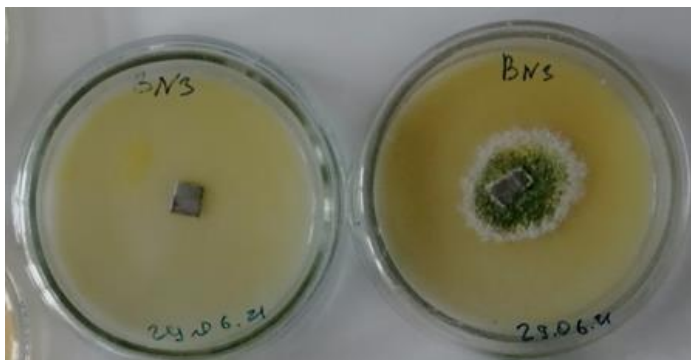


Рисунок 2. Чашки Петри после инкубации с образцами стали, содержащими 0,5% серебра. Бактерии рода *Pseudomonas* слева, рода *Xanthomonas* справа

Были получены результаты экспериментов по выявлению антибактериальных свойств у аустенитной нержавеющей стали 3Х17Н10М2, легированной серебром в количестве 0,2% и 0,5% по массе. Установлено, что содержания Ag в 0,5 достаточно, чтобы материал подавлял рост и развитие вредоносных бактерий рода *Pseudomonas*. Однако против бактерий рода *Xanthomonas* антибактериального эффекта не выявлено ни у одного из составов.

Литература

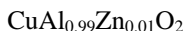
1. Колмаков А.Г., Иванников А.Ю., Каплан М.А., Кирсанкин А.А., Севостьянов М.А. Коррозионностойкие стали в аддитивном производстве // Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. – 2021. – Т. 65. – № 9. – С. 619-650.
2. ГОСТ 30208-94. Инструменты хирургические. МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ. Часть 1 Нержавеющая сталь. – Москва: Изд-во стандартов, 01.10.2002. – 7 с.
3. [Электронный ресурс]. Биодegradация и коррозия биоматериалов. URL: <https://medbe.ru/> (Дата обращения: 15.01.2022).

4. Rogers B.A., Little N.J. Surgical site infection with methicillin-resistant *Staphylococcus aureus* after primary total hip replacement, *J. Bone & Joint Surgery—British* 90 (2008) 1537–1538.
5. Rai M.K., Deshmukh S.D., Ingle A.P., Gade A.K. Silver nanoparticles: the powerful nanoweapon against multidrug-resistant bacteria, 11 February 2012.
6. Mirzaee M., Vaezi M., Palizdar Y. Synthesis and characterization of silver doped hydroxyapatite nanocomposite coatings and evaluation of their antibacterial and corrosion resistance properties in simulated body fluid, *Mater. Sci. Eng. C* 69 (2016) 675–684.

© Горбенко А.Д., Каплан М.А., 2023

УДК 546.62 : 546.561

ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОД СИНТЕЗА АЛЮМИНАТА МЕДИ СОСТАВА



А.В. Димитренко, Е.А. Белая

ФБГОУ ВО “ЧелГУ”, Челябинск, Россия

Сложный оксид типа дельтафосфита CuAlO_2 часто применяется в виде неорганических трубчатых материалов в катализе, адсорбции газов, электронике, фотонике, наноэлектронике, медицине и сенсорике [1].

Кроме того, он обладает уникальными свойствами, а именно электропроводностью р-типа. Известно, что комбинацией проводимости р-типа и прозрачности в видимой области, можно добиться прозрачных р-п-переходов на сложном оксиде. Более того, прозрачные диоды или транзисторы на основе этих переходов могут иметь множество потенциальных применений, включая дисплеи, фотоэлектрические элементы и светоизлучающие диоды (светодиоды). Также алюминат меди со структурой дельтафосфита термически устойчив и обладает хорошими термоэлектрическими свойствами [2].

Для улучшения различных свойств алюмината меди со структурой дельтафосфита используют допирование различными катионами металлов. Так, допирование ионами цинка гипотетически должно привести к повышению электропроводности.

В работе был использован метод золь-гель для синтеза образца алюмината меди со структурой дельтафосфита с допированием ионами цинка со степенью замещения 1% с использованием лимонной кислоты в качестве гелеобразующего агента. Навески исходных веществ рассчитаны, исходя из общей формулы $\text{CuAl}_{0,99}\text{Zn}_{0,01}\text{O}_2$.

Для синтеза алюмината меди со структурой шпинели, допированного ионами цинка навески нитратов меди (II), алюминия и цинка последовательно растворяли в 50 мл изопропилового спирта. После добавляди необходимое количество лимонной кислоты, перемешивали в течение 2 часов при температуре 120 °С до образования геля синего цвета.

Полученный гель прокаливали в муфельной печи при температуре 1050 °С в течение 3 часов, в результате чего получили порошок серого цвета, который был исследован методом рентгенофазового анализа.

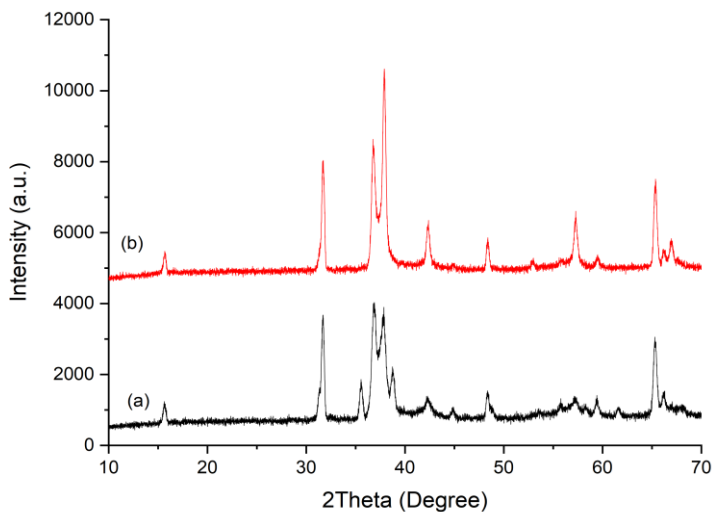


Рис. 1. Рентгенограммы полученных образцов
(a) – не промытый образец
(b) – промытый образец

Как видно из полученных рентгенограмм, помимо дифракционных максимумов алюмината меди, имеются рефлексы оксида меди (II). Для удаления примесной фазы оксида меди (II), провели промывку образцов концентрированной соляной кислотой, что привело к образованию монофазного образца состава $\text{CuAl}_{0.99}\text{Zn}_{0.01}\text{O}_2$.

Литература

1. Benko F.A. Opto-electronic properties of CuAlO_2 / F.A. Benko, F.P. Koffyberg // *J. Phys. Chem. Solids.* – 1984. – №45. – P. 57-59.
2. Woelk, H.J. Experimental archaeology: investigation on the copper–aluminum–silicon–oxygen system/ H. J. Woelk, B. Hoffmann, G. Mestl, R. Schloegl // *J. Am. Ceram. Soc.* – 2002. – №85. – P. 1876–1878.

© Димитренко А.В., Белая Е.А., 2023

УДК 544.723.21: 541.183

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ СЫРЬЯ НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОРОШКООБРАЗНОГО ЦЕОЛИТА ТИПА ВЕА

В.И. Зарипов¹, Х.Г. Галиакберов², О.С. Травкина^{1,2}

¹ *Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН, Уфа, Россия*

² *Уфимский государственный нефтяной технический университет, Уфа, Россия*

В настоящее время с введением новых стандартов качества на товарные автобензины существует потребность в получении высокооктановых компонентов бензинов, соответствующих нормам ЕВРО-5. В связи с этим алкилат становится наиболее желательным компонентом бензина, удовлетворяющим всем технико-эксплуатационным и экологическим требованиям.

Усовершенствование процесса приготовления алкилата в последние десятилетия идет по пути замены гомогенных катализаторов на гетерогенные. Начиная с 80-х годов прошлого века, активно ведутся работы по изучению алкилирования изобутана олефинами на цеолитных катализаторах [1-3]. В работах [4-6] используют катализаторы на основе цеолита типа ВЕА (Beta) в H-форме и после частичного и полного ионного обмена с лантаном.

Традиционные микропористые молекулярные сита недостаточно эффективны в каталитических превращениях, в которых молекулы исходных веществ или продуктов имеют размеры более 10 Å. Решением этой проблемы является разработка способов синтеза цеолитов с микро-, мезопористой структурой. В литературе сведения о синтезе цеолита Beta с микро-, мезопористой структурой из осажденных синтетических алюмосиликатов, а также о влиянии природы полученного алюмосиликата на физико-химические характеристики получаемого продукта весьма ограничены. Что и явилось целью данной работы.

В результате проведенных исследований были разработаны способы синтеза порошкообразного цеолита Beta со степенью кристалличности, близкой к 100%, с использованием осажденных разными способами синтетических алюмосиликатов с атомным отношением Si/Al равным 9. Осаждение алюмосиликатов проводилось из раствора силиката натрия раствором сернистого алюминия (АС-1), а также из тетраэтоксисилана раствором нитрата алюминия с последующим добавлением аммиачной воды (АС-2). Кристаллизацию полученных алюмосиликатов проводили при следующем составе реакционной смеси: (3-7)R·(2,2-2,4) Na₂O Al₂O₃ (30-60) SiO₂ (600-980)H₂O, где R - темплат (тетраэтиламмоний гидроксид), при 150-155⁰С в течение 4-6 суток.

С помощью методов пламенной фотометрии, рентгенофлуорисцентного и рентгеноструктурного анализов, адсорбционных измерений, сканирующей электронной микроскопии определены химический и фазовый составы, морфология и размеры кристаллов, а также характеристики пористой структуры цеолита Beta, приготовленного с использованием синтетических алюмосиликатов.

Обнаружено, что при кристаллизации обоих алюмосиликатов образуется чисто фазовый цеолит Beta со степенью кристалличности близкой к 100 %.

Установлено, что при кристаллизации алюмосиликата АС-2 образуются цеолитные кристаллы со средним размером 42 нм, а при кристаллизации алюмосиликата АС-1 средний размер кристаллов составляет 97 нм.

Показано, что пористая структура полученных продуктов, независимо от способа получения алюмосиликатов, сформирована не только из микропор, но и мезопор. Однако цеолит, синтезированный из алюмосиликата АС-2, обладает большим объемом мезопор по сравнению с цеолитом, полученным из АС-1.

Литература

1. Исаков Я.И. Нефтехимия. 38, 404-438 (1998).
2. Пат. US №6376729. Merrill James T., Butler James R. 04.12.2000.
3. Пат. US №7109141. Chevron Oronite Company LLC. 03.10.2005.
4. Platon A., Thomson W.J. Applied Catalysis A: General, 282 (1-2), 93-100 (2005).
5. Sarsani V.R., Bala Subramaniam. Green Chem. 11, 102-108 (2009).
6. B.O. Dalla Costa, C.A. Querini. Chemical Engineering Journal. 162 (2) 829–835 (2010).

© Зарипов В.И., Галиакберов Х.Г., Травкина О.С., 2023

УДК 544.723.21: 541.183: 661.183.6

СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ ГРАНУЛИРОВАННОГО ИЕРАРХИЧЕСКОГО ЦЕОЛИТА Y

Е.А. Иванова¹, О.С. Травкина^{1,2}, Ш.Т. Азнабаев¹

¹ Уфимский государственный нефтяной технический университет, Уфа,
Россия

² Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН, Уфа, Россия

Возрастающий спрос на бензол и ксилолы, которые являются сырьем для получения полиэфирных волокон и синтетических смол стимулировали новые разработки в преобразовании толуола в бензол и ксилолы. Среди ксилолов самым востребованным является *n*-ксилол. Он является сырьем при получении терефталевой кислоты и диметилтерефталата. Именно эти соединения необходимы для получения полиэфирных волокон, синтеза витаминов и других фармацевтических препаратов [1].

В последнее время широкое применение в крупнотоннажных каталитических процессах нефтепереработки находят цеолитсодержащие катализаторы, которые характеризуются высокими активностью, селективностью и стабильностью [2]. Обычно для разделения ксилолов используют адсорбционный метод с использованием цеолитов. Он является более эффективным и экономичным по сравнению с процессами кристаллизации и экстракции. Степень извлечения *n*-ксилола при одноступенчатом адсорбционном процессе составляет 98,4%, при кристаллизации — 60%, а при экстракции — 80%.

Чаще всего в промышленных катализаторах, в состав которых входит цеолит, используют высокодисперсные, а в последнее время стали применять и гранулированные цеолиты структурного типа FAU (цеолит Y), которые обладают повышенной устойчивостью к кислотам. В связи с этим, стали уделять значительное внимание методам модификации физико-химических и каталитических свойств данных катализаторов [3].

Целью работы являлось изучение процесса кристаллизации гранулированного иерархического цеолита Y и получение на его основе новых каталитических систем.

В результате осуществленных анализов и проведенных испытаний предложен способ получения катализатора, основу которого составляет иерархический гранулированный цеолит Y, содержащий различные катионы металлов. В присутствии полученных образцов была изучена реакция диспропорционирования толуола.

Как показали исследования различных катионных форм цеолита Y, его поливалентные формы обладают каталитической активностью в реакции диспропорционирования алкилароматических углеводов. Были детально исследованы цеолиты Y ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 5,0$), отличающиеся содержанием катионов H^+ , Ca^{2+} и Sm^{3+} . Установлено, что каталитическая активность возрастает с увеличением содержания обменных катионов в цеолите Y. В обоих случаях наилучшие результаты были достигнуты при степени обмена 90 %. Активность исследованных катализаторов уменьшалась в ряду: $\text{SmY} > \text{HY} > \text{CaY}$.

Литература

1. A. Kareem, S. Chand and I.M. Mishra. J. of Scientific & Industrial Research. 60, 319-327 (2001).
2. Kulprathipanja S. Zeolites in industrial separation and catalysis. Wiley, 618 p. (2010).
3. Karge H.G., Weitkamp J. (eds) Molecular sieves, science and technology vol.3.: Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 225 p. (2002).

© Иванова Е.А., Травкина О.С., Азнабаев Ш.Т., 2023

УДК 549.08:553.61(470.56)

МОРФОЛОГИЧЕСКОЕ УПОРЯДОЧИВАНИЕ ЧАСТИЦ ГЛИНИСТЫХ
МИНЕРАЛОВ В ВОДНО-ГЛИНИСТОЙ СУСПЕНЗИИ

О.Н. Каныгина, О.П. Кушнарера, А.С. Аржаных

*ФГБОУ ВО «Оренбургский государственный университет», г. Оренбург,
Российская Федерация*

Под частицей вещества подразумевается совокупность достаточного количества атомов, соединенных друг с другом столь сильно, что они могут перемещаться в пространстве как единое целое в течение длительного времени, сохраняя форму и рельеф поверхности. Полная характеристика каждой частицы - это набор параметров всех составляющих ее атомов. Чтобы описать поведение частиц прибегают к предположению, что большинство параметров состояния каждой частицы, усредненных во времени, однозначно связаны со средними параметрами состояния частицы. Концентрация частиц в системе, включающей макроскопические твердые компоненты, образующие твердую фазу, и растворитель, играет особую роль в эволюции вещества.

Простейший глинистый раствор представляет собой взвесь диспергированной глины в воде. Его состав и качество определяются составом и качеством дисперсной фазы и дисперсионной среды. В качестве основной дисперсионной среды обычно используется вода. В водно-глинистых суспензиях наблюдаются физико-химические взаимодействия: набухание и деагломерация частиц на макроуровне, диссоциация соединений на мезоуровне, адсорбция и ионный обмен на микроуровне. Набухание сопровождается двумя явлениями: внедрением слоя воды между плоскостями решетки глинистых минералов и капиллярным всасыванием воды внутрь частиц глины. По мере набухания частиц все их свойства будут меняться. Эволюцию структурных изменений частиц глинистых лиофильных минералов при набухании можно отнести к процессам их морфологического упорядочивания. При растворении в первую очередь с поверхности тела уходят молекулы, имеющие оборванные связи. Если объект представляет собой совокупность множества частиц (агломерат), то его поверхность неоднородна. Каждый участок имеет свою собственную локальную скорость диффузии. Форма частиц становится более сложной и близкой к изодиаметрической. Это распространенный маршрут морфологической эволюции [1].

Статья посвящена изучению процессов морфологического упорядочивания частиц глинистых минералов в водно-глинистой суспензии, рассмотренных по изменению значений вязкости и рН в течение времени (7 суток). В качестве объекта выбрана полиминеральная глина Оренбургской области Южно-Уральского месторождения.

Согласно результатам рентгенофазового анализа полиминеральная глина включала шесть кристаллических фаз, основная доля которых пришлась на железистый хлорит (48%), β -кварц (17%) и монтмориллонит (12%). Содержание остальных фаз (оксидов MgO , Al_2O_3 и Fe_3O_4) не превышало 10% [2].

Перед проведением экспериментальных исследований глинистых частиц проводили механическое обогащение глины – измельчение, рассев порошков через химические сита с ячейками 160 мкм и 26 мкм и магнитную сепарацию. Магнитную сепарацию проводили пофракционно с помощью неодимового постоянного магнита.

Водные суспензии для эксперимента готовили путем внесения 5 г глины в 95 г дистиллированной воды ($pH=4-5$) (5 % масс.). При исследовании физических свойств были выбраны два способа сушки - резистивная и СВЧ-поле.

При СВЧ - обработке образцов глины использовали СВЧ – печь марки Samsung MS 17700MP, с выходной мощностью 800 Вт, на рабочей частоте 2.55 ГГц. Образцы глины помещались во взвешенный фарфоровый тигель и затем устанавливались на вращающуюся пластину. Время СВЧ – воздействия на систему составляло 10 минут при высокой мощности (85 % мощности микроволнового излучения).

В эксперименте для резистивной сушки полиминеральной глины использовался стерилизатор воздушный ГП-40-СПУ, в который помещался тигель с определенной фракцией глины на 90 минут при температуре 120⁰С.

Вязкость глины измеряли с помощью вискозиметра ВЗ-4. Определяли вязкость путем подсчета времени истечения исследуемой жидкости известного объема через отверстие сопла с помощью секундомера. Испытание для точности расчетов проводили 6 раз для каждого образца глины.

Для измерения pH растворов пользовались pH-метром ЭКОТЕСТ-2000. Перед измерениями электроды промывали дистиллированной водой и погружали в исследуемый раствор глины. Для каждого образца время измерения pH составляло 5 минут. Результаты всех измерений приведены ниже в таблицах 1, 2.

Как видно из таблицы, вязкость, отнесенная к единице объема (1 мл) для всех фракций, увеличивается. Увеличение относительной вязкости для обеих фракций нативной глины больше. Это может быть связано с образованием и разрушением агрегатных структур (деагломерацией частиц глины в растворе) из частиц дисперсной фазы, окруженных сольватными оболочками суспензии.

Таблица 1. Значения вязкости для двух фракций

Фракция 160 > d мкм				Фракция 26 > d мкм			
Время, час	t/V (с/мл)			Время, час	t/V (с/мл)		
	Нативная	Резистивная сушка	СВЧ-поле		Нативная	Резистивная сушка	СВЧ-поле
0	0,112	0,111	0,111	0	0,110	0,111	0,111
24	0,113	0,116	0,116	24	0,111	0,113	0,112
48	0,112	0,113	0,113	48	0,111	0,114	0,113
72	0,114	0,114	0,114	72	0,113	0,114	0,114
96	0,116	0,114	0,114	96	0,114	0,114	0,114
120	0,119	0,115	0,115	120	0,114	0,114	0,113
$\Delta t/V_{\max}, \%$	7	4	4	$\Delta t/V_{\max}, \%$	4	3	2

Таблица 2. Значение pH для двух фракций

Фракция 160 > d мкм				Фракция 26 > d мкм			
Время, час	pH			Время, час	pH		
	Нативная	Резистивная сушка	СВЧ-поле		Нативная	Резистивная сушка	СВЧ-поле
0	8,23	8,22	8,14	0	8,32	8,30	8,20
24	7,79	7,85	7,67	24	7,84	8,0	7,84
48	7,81	7,86	7,65	48	7,75	7,69	7,71
72	7,65	7,81	7,53	72	7,66	7,56	7,67
96	7,56	7,64	7,48	96	7,62	7,62	7,65
120	7,51	7,55	7,54	120	7,59	7,55	7,58
ΔpH_{\max}	-0,72	-0,67	-0,60	ΔpH_{\max}	-0,73	-0,75	-0,62

Частицы глинообразующих материалов обладают значительной степенью дисперсности (малые размеры частиц) и несут на себе отрицательный заряд. При контакте сухой глины с водой молекулы воды проникают в области между элементами кристаллической структуры (октаэдрическими и тетраэдрическими слоями), что вызывает набухание глины, разрыхление внутреннего пространства и дезинтеграцию частиц. Поверхностные участки новых частиц отдают ионы и присоединяют молекулы воды, создавая вокруг себя водную оболочку. При этом увеличивается удельная поверхность частиц, а, следовательно и окклюдируемый (занятый водными оболочками) объем воды.

Очевидно, что во фракции глины $d < 160$ мкм в водном растворе содержится большее число агломератов, чем во фракция глины $d < 26$ мкм. При активной деагломерации в растворе происходит увеличение количества

частиц глины, большее увеличение окклюдированного объема в суспензии. Фазовые изменения в суспензии не рассматривались.

При СВЧ - обработке и резистивной сушке сольватная пленка практически исчезает, что влияет на занятый глиной объем суспензии и на изменение вязкости.

Для охарактеризованных частиц двух фракций соотношение величин удельных поверхностей крупной и мелкой фракций равно 1:6.

Из таблицы 2 видно, что рН со временем уменьшается (повышается кислотность) для обеих фракций глины. Это может быть связано со взаимодействиями частиц в суспензиях и их деагломерацией; при этом увеличивается число ионов с положительным зарядом.

Из приведенных выше результатов можно сделать вывод, что временные эмпирические значения вязкости водных растворов полиминеральной глины зависят от времени, режима сушки и дисперсности системы. Наиболее стабильное упорядочивание частиц наблюдается у фракции с $d < 26$ мкм после СВЧ - обработки. Стабильность раствора может иметь важное значение при длительных экспериментах.

Литература

1. Мелихов И.В. Физико-химическая эволюция твердого вещества / И.В. Мелихов. — М. : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2006. — 309 с.
2. Chetverikova A.G. Thermostimulated crystal structure transformation of the polymineral clay submicron particles / A.G. Chetverikova et al. // *Cerâmica*. - 2022. V. 68. P. 441-449.

© Каныгина О.Н., Кушнарера О.П., Аржаных А.С., 2023

УДК 620.3

ОСОБЕННОСТИ МИКРОСТРУКТУРЫ НАНОЧАСТИЦ СИЛИКАТА ЦИНКА, СТАБИЛИЗИРОВАННЫХ L-ЛИЗИНОМ

Д.Г. Маглакелидзе, А.А. Блинова, М.А. Тараванов, А.А. Яковенко,
С.В. Артюшин

*Северо-Кавказский федеральный университет, г. Ставрополь, Российская
Федерация*

Известно, что костная ткань состоит из органических (хитозан, коллаген, аминокислоты) и неорганических компонентов. В свою очередь, ко вторым относятся минеральные вещества, где большую часть занимает гидроксиапатит. В оставшуюся часть входят эссенциальные макро- и микроэлементы, такие как *Zn*, *Si*, *Cu*, *Fe*. Так, для регенерации и укрепления костных тканей существуют биодобавки на основе подобных органических и минеральных компонентов. Одним из подобных материалов являются наноразмерные формы силикатов цинка в среде L-лизина. Дело в том, L-лизин является одной из главных аминокислот, необходимых для

остеогенеза костей, а ее внедрение в $ZnSiO_3$ позволит увеличить биологическую активность наночастиц. Поэтому, ввиду перспективного применения данного материала, целью работы стали синтез и исследование микроструктуры наночастиц силиката цинка, стабилизированных *L*-лизинном.

Синтез наночастиц силиката цинка, стабилизированных *L*-лизинном осуществляли методом химического осаждения в водной среде при комнатной температуре. В качестве прекурсора цинка использовали ацетат цинка, а в качестве осадителя – метасиликат натрия. Стабилизатором выступала аминокислота *L*-лизин. На первом этапе с готовили растворы метасиликата натрия и цинксодержащего прекурсора с концентрацией 0,8 М. Далее, в раствор метасиликата натрия добавляли 0,27% масс. стабилизатора. На следующем этапе в систему добавляли раствор цинксодержащего прекурсора. Полученные золи отмывали методом центрифугирования. Далее, отмытые осадки высушивали в сушильном шкафу при температуре 80°C.

Микроструктуру полученных образцов исследовали методом сканирующей электронной микроскопии на приборе *MIRA3-LMH* с системой определения элементного состава *AZtecEnergy Standard/X-max 20* (*Tescan*, Брно, Чехия). Результаты представлены на рисунке 1.

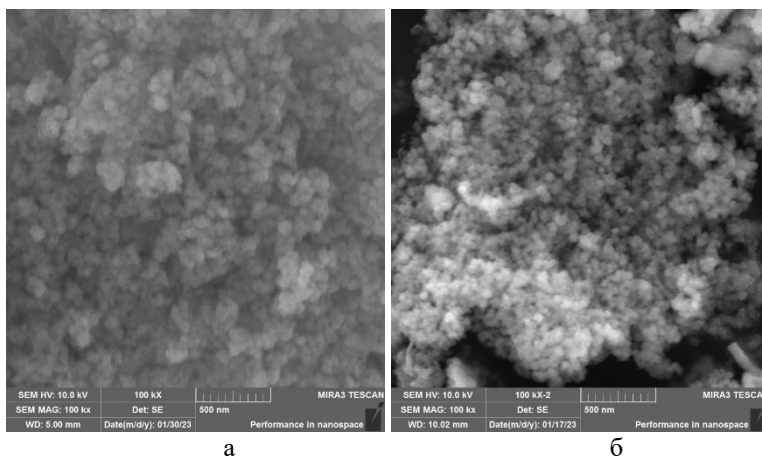


Рисунок 1. СЭМ-микрофотографии наночастиц силиката цинка:
а – без стабилизатора, б – с *L*-лизинном

Анализ результатов показал, что поверхность образцов наночастиц силиката цинка (рисунок 1а) представлена крупными агрегатами с размерами от 0,5 до 2 мкм. В свою очередь, данные скопления состоят из

мелких частиц сферической формы, размер которых лежит в диапазоне от 15 до 50 нм. Важно отметить, что внедрение аминокислоты *L*-лизина в структуру силиката (рисунок 16) оказывает влияние на морфологию поверхности. Микроструктура наночастиц $ZnSiO_3$, стабилизированных аминокислотой также представлена агрегатами, состоящими из микросфер уже с меньшим с размером от 10 до 30 нм.

В дальнейшем планируется исследование медико-биологических свойств наночастиц силиката, стабилизированных *L*-лизином *in vivo* и *in vitro*.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Совета по грантам Президента Российской Федерации (проект СП-476.2022.4).

© Маглакелидзе Д.Г., Блинова А.А., Тараванов М.А.
Яковенко А.А., Артюшин С.В., 2023

УДК 620.3

ИЗУЧЕНИЕ АГРЕГАТИВНОЙ УСТОЙЧИВОСТИ НАНОЧАСТИЦ СЕЛЕНА, СТАБИЛИЗИРОВАННЫХ ЛАУРЕТСУЛЬФАТОМ НАТРИЯ, В КИСЛОТНО-ЩЕЛОЧНЫХ СРЕДАХ

Д.Г. Маглакелидзе, А.В. Блинов, З.А. Рехман, А.Б. Голик, Е.Н. Макушева
Северо-Кавказский федеральный университет, г. Ставрополь, Российская Федерация

Селен – важный для человека, бактерий и животных микроэлемент. В организме человека питательные функции селена достигаются определенными селенопротеинами, которые обладают антиоксидантными, противовоспалительными и противовирусными свойствами. Также этот элемент необходим для функционирования многих аспектов иммунной системы организма.

Наноразмерный селен, в свою очередь, имеет значительно меньшую токсичность по сравнению со своей неорганической формой. Благодаря их уникальным свойствам, таким как высокая биологическая активность, биодоступность и низкая токсичность, этот материал находит широкое применение в медицинской диагностике и доставке лекарств. Так как наночастицы Se имеют меньший риск, в сравнение с неорганическим селеном, их применяют в качестве пищевой добавки, антиоксидантов, противомикробных и противораковых средств.

Ввиду актуального применения данного материала, целью работы стало изучение агрегативной устойчивости наночастиц селена, стабилизированных лауретсульфатом натрия, в кислотно-щелочных средах.

Наночастицы селена получали методом химического восстановления в водной среде при комнатной температуре. Селеносодержащим прекурсором

выступала селенистая кислота, восстановителем – аскорбиновая кислота, а в качестве стабилизатора использовали лауретсульфат натрия.

Для исследования влияния активной кислотности среды на стабильность положительного и отрицательного зольей наночастиц селена, в образцы добавляли растворы с различным показателем активной кислотности среды в соотношении 1:1.

Средний гидродинамический радиус наночастиц селена образцов исследовали методом динамического рассеяния света на спектрометре Photocor-Complex (Антек-97, Москва, Российская Федерация). Компьютерную обработку результатов исследования осуществляли с использованием компьютерного программного обеспечения DynaLS. Результаты представлены на рисунке 1.

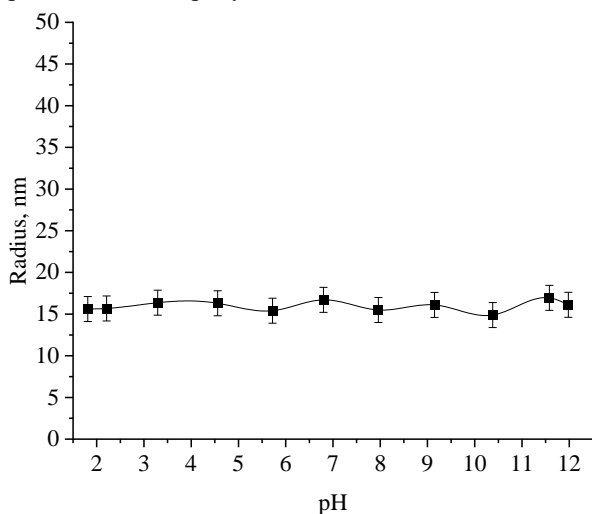


Рисунок 1. Зависимость влияния активной кислотности среды на агрегативную устойчивость наночастиц селена

Анализ полученных данных показал, что влияние активной кислотности среды на агрегативную устойчивость наночастиц селена незначительно. Во всем диапазоне pH размер частиц селена варьируется от 14 до 19 нм. Данный факт говорит о стабильности образцов в кислотно-щелочных средах, что дает возможность применения материала в различных отраслях промышленности.

В дальнейшем планируется исследование антиоксидантной активности и антибактериальных свойств наночастиц селена.

УДК: 620.3. + 538.958

ИССЛЕДОВАНИЕ ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ
НАНОЧАСТИЦ Ag/Au, СТАБИЛИЗИРОВАННЫХ
ПОЛИВИНИЛПИРРОЛИДОМ, В СРЕДЕ ИЗОПРОПИЛОВОГО
СПИРТА

К.И. Македонская, П.С. Леонтьев, А.А. Гвозденко, М.А. Колодкин
ФГАОУ ВО «Северо-Кавказский федеральный университет»,
г. Ставрополь, Россия

Исследование биметаллических наночастиц Ag/Au является одним из перспективных направлений наноплазмоники. Данный интерес обусловлен наличием явления локализованного поверхностного плазмонного резонанса (ППР, surface plasmon resonance — SPR) [1,2]. Биметаллические наночастицы Ag/Au находят свое применение в изделиях электроники, микроэлектроники и солнечной энергетики. Целью данной работы является исследование оптических свойств биметаллических наночастиц Ag/Au, стабилизированных поливинилпирролидоном.

Биметаллические наночастицы Ag/Au были синтезированы при нормальных условиях методом химического восстановления. Синтез проводили в среде изопропилового спирта, в качестве прекурсора серебра использовали $AgNO_3$, в качестве прекурсора золота – $HAuCl_4$, в качестве восстановителя – $NaBH_4$, в качестве стабилизатора – поливинилпирролидон (ПВП). Содержание золота варьировали от 0 до 100 %. В диапазоне от 0 до 10 % и от 90 до 100 % золота шаг варьирования составил 1 %, в диапазоне от 10 до 90 % шаг варьирования составил 10 %.

Полученные образцы биметаллических наночастиц Ag/Au исследовали методом оптической спектроскопии на установке СФ-56. Один из полученных спектров поглощения представлен на рисунке 1.

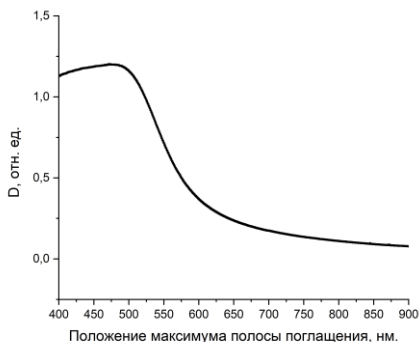


Рисунок 1. Спектр поглощения образца с содержанием золота

В полученных спектрах поглощения определяли положение максимума полосы поглощения. На рисунке 2 представлен график зависимости положения максимума полосы поглощения от содержания золота в образце.

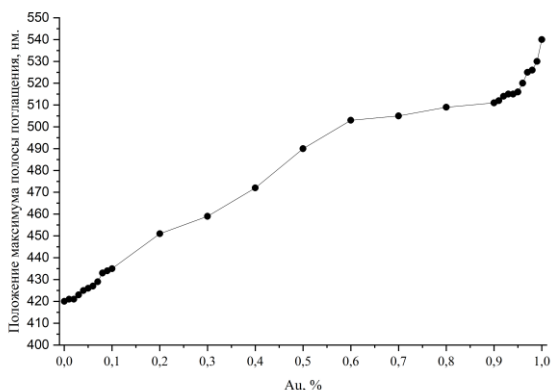


Рисунок 2. График зависимости положения максимума полосы поглощения от содержания золота в образце

Анализ полученных данных показал, что увеличение содержания золота в образцах приводит к нелинейному смещению положения максимума полосы поглощения с 420 до 540 нм. В диапазоне от 0 до 20 мас. % положение максимума полосы поглощения находится в диапазоне от 420 до 455 нм., которое характерно для наночастиц серебра. В диапазоне от 70 до 100 мас. % положение максимума полосы поглощения находится в диапазоне от 515 до 540 нм., которое характерно для наночастиц золота [3]. В диапазоне от 30 до 60 мас. % положение максимума полосы поглощения находится в диапазоне от 465 до 505 нм., которое не характерно ни для наночастиц золота ни для наночастиц серебра, что свидетельствует о формировании биметаллических наночастиц Ag/Au.

Литература

1. Шама М.С. и др. Синтез и исследование структурных и оптических свойств нанокомпозита TiO₂-Ag // Вестник Северо-Кавказского федерального университета. – 2015. – №. 3. – С. 51-56.
2. Чернышова К.Ф., Ревина А.А. Оптические свойства металлических наночастиц Au, Ag и биметаллических наночастиц Au-Ag, синтезированных в обратных мицеллах // Научные технологии. – 2017. – Т. 18. – №. 1. – С. 45-50.
3. Панарин А.Ю. и др. Спектральная настройка плазмонного резонанса нанокомпозита (Au) Ag со структурой ядро/оболочка // Журнал прикладной спектроскопии. – 2014. – Т. 81. – №. 6. – С. 940-946.

УДК 541.183

СОРБЦИЯ КАТИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ МОДЕЛЬНЫХ
РАСТВОРОВ ПРОМЫШЛЕННОГО ТИПА ТИТАНСОДЕРЖАЩИМ
СОРБЕНТОМ

С.Р. Мамедова

*Институт Катализа и Неорганической Химии имени академика М.Нагиева
AZ-1143, г. Баку, Азербайджан*

Сорбционные процессы широко используются при решении многих технологических и экологических задач, в частности, для извлечения катионов тяжелых металлов из стоков металлургических производств, при очистке нефтепластовых вод от токсичных веществ и т.д., способствуя снижению производственных потерь ценных компонентов и экологической очистке от ядовитых и вредных элементов, загрязняющих окружающую среду.

Улучшение сорбционных свойств сорбентов, путем внедрения в их основы других катионов металлов с низкими значениями ПР~1. 10⁻⁵¹ -10⁻⁵⁴ способствует возрастанию механической прочности, а наблюдаемое при этом искажение структуры влечет за собой появление новых активных центров, с повышением емкости сорбента [1].

Спектральный анализ процентного состава, а также основных параметров синтезированного титанмарганецсодержащего сорбента приведены в табл.1.

Таблица 1. Спектральный анализ процентного состава титанмарганецсодержащего сорбента

Сорбент, TiO ₂ -MnO ₂ H ₂ O, состав (%)	ρ_{N_2} , м ² /г	$\Gamma_{эфф.НМ}$	$V_{уд.}$, см ³ /г	ρ , г/см ²	P_m , мПа
TiO ₂ ≅60	240	1,8	0,295	0,98	32±6
MnO ₂ ≅25					
H ₂ O ≅15					

ρ_{N_2} – удельная поверхность (м²/г); $\Gamma_{эфф.}$ – эффективный радиус пор (нм); $V_{уд.}$ – удельный объем пор (см³/г); ρ – плотность (г/см²); P_m – механическая прочность гранул сорбента (мПа).

Процесс сорбции проводили в статических условиях (в зависимости от времени перемешивания до достижения равновесного состояния системы-8 часов, при температурах 20, 35, 50, 65⁰С, в интервале рН 6-8, в термостатируемой стеклянной приборке, содержащей 0,1 г сорбента с зернением 0.8–1.0·10⁻² см и 100 мл раствора кобальта с концентрацией 9.45·10⁻⁵ моль /л. Через определенные промежутки времени отбирали пробы раствора и определяли на содержание кобальта спектрофотометрическим (на приборе СФ-26) с помощью реагента Нитрозо-R-соль и атомно-адсорбционным методами на приборе Перкин-Элмер-180. Величину рН исходных и равновесных растворов определяли на рН – метре ЭВ-074.

© Мамедова С.Р., 2023

ПРИМЕНЕНИЕ ОСНОВНОГО КАРБОНАТА МЕДИ(II) В СИНТЕЗЕ
КАРБОКСИЛАТНЫХ ФЕНИЛСОДЕРЖАЩИХ КОМПЛЕКСОВ

П.О. Мосалёв, Д.Р. Абдуллина

Уфимский университет науки и технологий, Уфа, Россия

Моно- и биядерные комплексы Cu(II) применяются в области фармакологии и медицины [1], а также являются перспективными в качестве хиральных сенсоров и сорбентов для разделения смеси изомеров [2].

В качестве основного метода синтеза карбоксилатных комплексов Cu(II) используется обменная реакция с натриевой солью карбоксилатного лиганда [3]. Альтернативой данному методу считается применение основных карбонатов в качестве реагента, это позволяет исключить стадию депротонирования исходного лиганда [4].

В данной работе изучено взаимодействие свежеприготовленного основного карбоната Cu(II) - малахита, с N-замещенными производными L- и DL-фенилаланина - N-benzoyl (**L**₁) и N-acetyl (**L**₂). Были определены критерии для синтеза моно- (**1,2**) и биядерного (**3**) карбоксилатных комплексов Cu(II).

Так, взаимодействие (CuOH)₂CO₃ с **L**₁ и **L**₂ в стандартных условиях (t°=25°C) в водно-ацетонитрильном растворе (1:1) в течение 1 часа приводит преимущественно к образованию комплексов **1-2** с монодентантной координацией лигандов (рис.1).

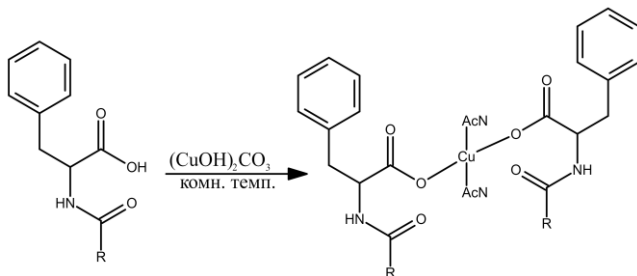


Рис.1. Схема получения монодентантных комплексов Cu(II).

R₁ - C₆H₅ - N-бензоил-DL-фенилаланин в роли лиганда, выход 57% - комплекс **1**; **R**₂ - CH₃ - N-ацетил-DL-фенилаланин в роли лиганда, выход 59% - комплекс **2**; AcN - CH₃CN - ацетонитрил, растворитель, стабилизатор

Также удалось получить биядерный комплекс с **L**₁, что подтверждено методами ИК- и УФ-спектроскопии, РФА, РСА. Для этого применялись более жесткие условия реакции. Взаимодействие **L**₁ и малахита в водно-этанольном растворе (1:1) в течение 30 минут приводит к образованию комплекса **1** с монодентантной координацией лигандов в виде светло-

голубого осадка. Повышение температуры реакции до 70°C в течение 1 часа и добавление в реакционную среду (CH₃)₂SO (ДМСО) способствует растворению комплекса **1** (рис.2.) с дальнейшим образованием раствора интенсивного зеленого цвета. Последующее упаривание полученного раствора приводит к образованию зелёных кристаллов биядерного карбоксилатного комплекса **3** с выходом 56 %.

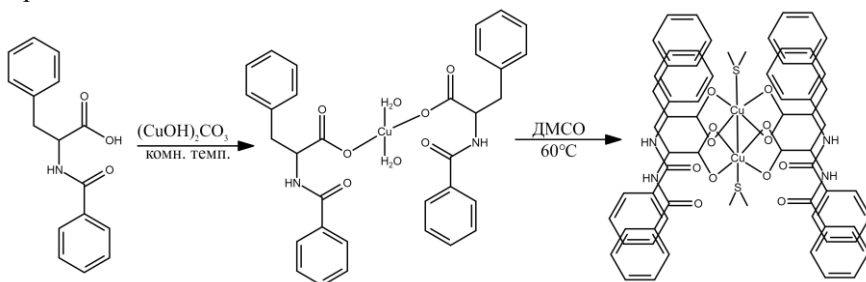


Рис.2. Схема получения биденатного комплекса **3**

Таким образом, взаимодействие (CuOH)₂CO₃ с карбоксилатными лигандами приводит к образованию моно- и биядерных комплексов в зависимости от условий протекания реакции и вовлекаемых в нее реагентов. Показано, что в среде CH₃CN в описанных условиях образование биядерных фенилсодержащих карбоксилатных комплексов Cu(II) будет маловероятным.

Полученные соединения **1-3** охарактеризованы методами ИК- и УФ-спектроскопии, РФА, РСА, а также квантовохимическим моделированием [5,6].

Литература

1. Iakovidis, Isidoros; Delimaris, Ioannis; Piperakis, Stylianos M. (2011). Copper and Its Complexes in Medicine: A Biochemical Approach. *Molecular Biology International*, 2011(), 1–13. doi:10.4061/2011/594529
2. Zilberg R.A., Berestova T.V., Gizatov R.R., Teres Y.B., Galimov M.N., Bulysheva E.O. Chiral Selectors in Voltammetric Sensors Based on Mixed Phenylalanine/Alanine Cu(II) and Zn(II) Complexes // *Inorganics*. 2022. 10(8). P. 117
3. Джардималиева Г.И., Помогайло А.Д. Макромолекулярные карбоксилаты металлов // *Успехи химии*. 2008. Т. 77. № 3. с. 270-315.
4. SR Ebner, RA Jacobson, RJ Angelici - *Inorganic Chemistry*, 1979 - ACS Publications
5. Berestova T.V., Gizatov R.R., Galimov M.N., Mustafin A.G. Influence of the absolute configuration of the ligand's chiral center on the structure of planar-square phenyl-containing bis-(N,O)copper(II) chelates // *J. Mol. Struct.* 2021. 1236. 130303.
6. Berestova T.V., Khursan S.L., Mustafin A.G. Experimental and theoretical substantiation of differences of geometric isomers of copper(II) α -amino acid chelates in ATR-FTIR spectra // *J. Spectrochim. Acta, Part A*. 2020. Vol. 229. 117950.

УДК: 54-386

СИНТЕЗ КОМПЛЕКСОВ Co(II) И Zn(II) С МОНОДЕНТАНТНОЙ КООРДИНАЦИЕЙ N-БЕНЗОИЛ-β-ФЕНИЛ-α-АЛАНИНА

П.Е. Огуречникова

Уфимский университет науки и технологий, Уфа, Россия

В последнее время частота грибковых и бактериальных инфекций является важной проблемой из-за появления новых инфекционных заболеваний в сочетании с растущей устойчивостью бактерий к известным антибактериальным препаратам. Поэтому в настоящее время возникает необходимость поиска новых соединений для разработки новых антибактериальных средств. Одним из перспективных в этом направлении соединений являются комплексы N-бензоил-β-фенил-α-аланина [1].

В данной работе

изучено

комплексообразование

N-бензоил-β-фенил-α-

аланина с

ионами

переходных металлов

Co(II), Zn(II) в

соотношении 2:1 в

водно-этанольной

среде в течение 24 часов. В ходе реакции получены комплексы общей

формулой $[M(Bzphe)_2(H_2O)_2]$ [1] с выходом 45-81%, которые

проанализированы методом ИК спектроскопии [2] (таблица 1).

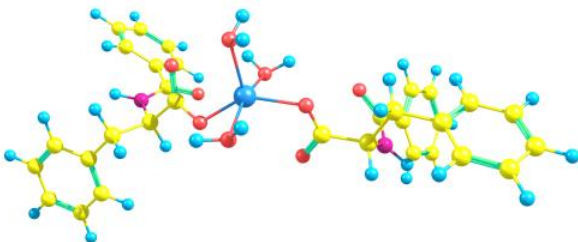


Таблица 1

Комплексное соединение	Выход, %	Окраска соединения	Характеристические частоты		
			$\nu(C=O)+\delta(C-H)+\delta(N-H)$	$\nu(C-N)+\delta(C-N)_{Ph}+\delta(N-H)$	$\nu(C-O)+\delta(C-H)+\delta(N-H)$
[Co(Bzphe) ₂] (1)	81	фиолетовый	1603 о.с. 1575 с.	1545 с.	1420 ср. 1375 ср.
[Zn(Bzphe) ₂] (2)	45	белый	1613 о.с. 1577 с.	1546 с.	1381 ср.

Было показано, что комплексы 1-2 представляют собой индивидуальные, соединения и являются перспективными в качестве антибактериальных препаратов.

Литература

1. Laila H/Abdel-Rahman, Maram T. Basha, Badriah Saad Al-Farhan, Mohamed Ismael // J. Mol. Struct. 1250 (2022)

2. Berestova T. V., Khursan S. L., Mustafin A. G. // Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular. 2020. V.229. 117950.

© Огуречникова П.Е., 2023

УДК 544.723.21: 541.183

РАЗРАБОТКА СПОСОБА СИНТЕЗА ПОРОШКООБРАЗНОГО ЦЕОЛИТА ТИПА MOR ИЗ СИНТЕТИЧЕСКОГО АЛЮМОСИЛИКАТА

М.Ю. Петропавловский¹, Е.А. Иванова¹, О.С. Травкина^{1,2}

¹ Уфимский государственный нефтяной технический университет, Уфа, Россия

² Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН, Уфа, Россия

На настоящий момент в крупнотоннажных процессах нефтехимии и нефтепереработки основные достижения связаны с использованием цеолитсодержащих катализаторов. На 2018 г в мире с помощью таких катализаторов производится более 80% всей химической продукции [1]. Такое широкое распространение в катализе цеолиты получили за счёт удачного сочетания в них - сильных кислотных центров, развитой микропористой структуры и молекулярно ситового эффекта [2-5].

Одним из таких цеолитов является морденит. На его поверхности и в пористой структуре кристаллов различных катион-декационированных форм присутствуют сильные кислотные центры, которые проявляют каталитические свойства в реакциях кислотно-основного типа, например, в гидроизомеризации *n*-парафинов, бензола, алкилирования и диспропорционирования ароматических углеводородов, получения метилацетата и изомеризации ксилолов.

Традиционные микропористые молекулярные сита недостаточно эффективны в каталитических превращениях, в которых молекулы исходных веществ или продуктов имеют размеры более 10 Å. Решением этой проблемы является разработка способов синтеза цеолитов с микро-, мезопористой структурой. В литературе сведения о синтезе морденитов с микро-, мезопористой структурой из осажденных синтетических алюмосиликатов весьма ограничены отсутствуют. Что и явилось целью нашей работы.

В результате проведенных исследований разработан способ синтеза с использованием синтетического алюмосиликата порошкообразного морденита со степенью кристалличности, близкой к 100% и мольным соотношением Si/Al ~5,5. Способ включает следующие стадии: осаждение алюмосиликата из раствора силиката натрия раствором серноокислого алюминия; кристаллизация полученного продукта в реакционной смеси мольного состава (2,0-2,2) Na₂O Al₂O₃ (10-12) SiO₂ (300-320) H₂O при 150-155°C в течение 14-16 часов с предварительной выдержкой при 30°C- 24ч и добавлением в реакционную смесь 10% масс. кристаллической затравки.

С помощью методов пламенной фотометрии, рентгенофлуорисцентного и рентгеноструктурного анализов, ИК-спектроскопии, адсорбционных измерений, сканирующей электронной микроскопии и ТПД

аммиака определены химический и фазовый составы, морфология и размеры кристаллов, кислотные свойства, а также характеристики пористой структуры морденита, приготовленного с использованием синтетического алюмосиликата.

Показано, что разработанный способ позволяет синтезировать порошкообразный морденит, пористая структура которого сформирована не только из микропор, но и мезопор. Удельная поверхность составляет 395 м²/г, а объемы микро- и мезопор - 0.16 и 0.10 см³/г, соответственно. Концентрация сильных кислотных центров в его Н-форме составляет 307 мкмоль/г.

Литература

1. Травкина О.С., Аглиуллин М.Р., Кутепов Б.И. Катализ в промышленности. 21 (5), 297-307 (2021).
2. Sejka J., Corma A., Zones S. Zeolites and catalysis: synthesis, reactions and applications, Wiley-VCH, Weinheim, 911 p. (2010)
3. Degnan Jr T.F. Studies in Surface Science and Catalysis. 170, 54-65 (2007).
4. Cristina Martínez, Avelino Corma. Chemistry Reviews. 255 (13-14) 1558-1580 (2011).
5. Shamzhy M., Orpanasenko M., Concepcion P., Martinez A. Chemical Society Reviews. 48, 1095-1149 (2019).

© Петропавловский М.Ю., Иванова Е.А., Травкина О.С., 2023

УДК 577.1

НИТРОПРУССИД НАТРИЯ И ЕГО ВЛИЯНИЕ НА МАССУ И ДЛИНУ ПОБЕГОВ И КОРНЕЙ РАСТЕНИЙ ПШЕНИЦЫ ПРИ ДОБАВЛЕНИИ ЦИНКА

С.Р. Рахматулина

Уфимский университет науки и технологий, г. Уфа, Россия

В результате антропогенной деятельности, связанной с утилизацией бытовых отходов, ирригацией засушливых земель водой с применением промышленных стоков, переработкой отходов рудных производств, всё больше земель загрязняется тяжелыми металлами, и эта проблема на сегодняшний день усложняется. В растение тяжелые металлы поступают через корневую систему, в результате происходит первичная реакция растения на их воздействие, что заметно по ингибированию роста.

Цинк (Zn) в допустимой концентрации микроэлемент необходимый - является кофактором ферментов, участвующих в метаболизме азота, фотосинтезе, биосинтезе ауксина, синтезе нуклеиновых кислот, белков. Однако высокие его концентрации оказывают токсическое действие на морфофизиологические процессы, что приводит к нарушению роста и морфогенеза растений. Среди функций Zn внимание привлекает его участие в работе транскрипционных факторов [Ramesh et al., 2003].

Данных о влиянии донора оксида азота (NO) Нитропруссид натрия (SNP) на физиологические и биохимические процессы у растений, накоплено достаточно. NO оказывает стимулирующее воздействие на рост всего растения, а также его отдельных частей: первичного корня, гипокотыля, мезокотыля, придаточных (адвентивных) и боковых (латеральных) корней, листа и побега [Zhang et al., 2003].

В ходе работы выявлено, что на среде с цинком снижалась масса побегов и корней на 10,3% и 25,2%, по сравнению с контролем. Нитропруссид натрия увеличивал накопление массы надземной и подземной частей растений на 14,5% и 34,0%. Добавление раствора нитропруссид натрия положительно сказалось на накоплении сырой массы побегов и корней растений пшеницы. Исследования ростовых параметров у растений пшеницы на среде с цинком показали снижение длины надземной и подземной частей на 31,2% и 19,2%, по сравнению с контролем. Нитропруссид натрия стимулировал рост в длину побегов на 31,5% и корней на 28,9%. Результаты показывают положительный эффект воздействия нитропруссид натрия на накопление массы и увеличение длины побегов и корней растений пшеницы.

Литература

1. Ramesh S.A., Shin R., Eide D.J., Schachman D.P. Differential metal selectivity and gene expression of two zinc transporters from rice // *Plant Physiol.* 2003. V. 133. P. 126-134.
2. Zhang M., An L., Feng P., Chen T., Chen K., Liu Y., Tang H., Chang J., Wang X. The Cascade Mechanisms of Nitric Oxide as a Second Messenger of Ultraviolet-B in Inhibiting Mesocotyl Elongations // *Photochem. Photobiol.* 2003. V. 77. P. 219-225.

© Рахматуллина С.Р., 2023

УДК 544.723.21: 541.183: 661.183.6

СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ ГРАНУЛИРОВАННОГО ИЕРАРХИЧЕСКОГО ЦЕОЛИТА ZSM-5

С.С. Столяров¹, А.Х. Ишкильдина², О.С. Травкина^{1,2}

¹ *Уфимский государственный нефтяной технический университет, Уфа, Россия*

² *Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН, Уфа, Россия*

Значительное количество высших *n*-парафинов содержатся в среднеперегонных фракциях, прошедших первичную переработку нефти. При содержании в больших количествах данных парафинов в углеводородных фракциях ухудшаются их низкотемпературные свойства: растут температуры помутнения, фильтруемости и застывания. Вследствие чего, использование таких фракций в качестве компонента дизельного топлива ограничено при низких отрицательных температурах. С целью

улучшения низкотемпературных свойств вводят депрессорные, депрессорно-диспергирующие присадки или удаляют *n*-парафины различными методами.

Одним из методов улучшения низкотемпературных свойств дизельного топлива является депарафинизация (в частности, гидроконверсия *n*-парафинов для снижения температуры начала кристаллизации) [1].

Катализатором процесса депарафинизации является композицию из цеолита, обеспечивающего возможность селективного гидрокрекинга парафиновых углеводородов, активного компонента для гидрирования ненасыщенных продуктов крекинга и связующего материала, обеспечивающего высокую прочность [2].

Синтез цеолитного компонента – ключевой этап производства катализаторов депарафинизации. Зарубежные фирмы в качестве такого компонента применяют высокомодульный цеолит ZSM-5 [3-5]. Гидроксид алюминия со структурой псевдобемита используют как связующий материал. При термообработке последний переходит в γ - Al_2O_3 . Содержание его в гранулах составляет от 20 до 30 %мас. Введение связующего материала уменьшает концентрацию каталитических центров примерно на такую же величину. К тому же, для катализаторов депарафинизации не всегда возможно достичь необходимой для длительной эксплуатации в промышленных условиях механической прочности.

В последние годы активно ведутся исследования, посвященные синтезу гранулированных цеолитов высокой степени кристалличности с иерархической пористой структурой [6,7]. После декатионирования кислотность этих цеолитов увеличивается на 15-20%, а механическая прочность в 1,5-2,0 раза выше, чем в гранулированных цеолитах со связующим [6,7].

Однако, в литературе отсутствует информация о доступных и перспективных для промышленной реализации способов синтеза гранулированных материалов на основе высококристаллического и иерархического цеолита ZSM-5, а так же использование таких материалов как катализаторов депарафинизации углеводородного сырья.

Таким образом, создание катализаторов на основе гранулированного иерархического цеолита ZSM-5 является важной и актуальной задачей, что и явилось целью данной работы.

На основании проведенных исследований предложен способ синтеза гранулированного цеолита ZSM-5 высокой фазовой чистоты и степени кристалличности ~100% с использованием в качестве темплата *n*-бутанола. Способ заключается в смешении порошкообразного цеолита ZSM-5 с аморфным алюмосиликатом, механической грануляции, сушки и кристаллизации полученных гранул из реакционной смеси, которая имеет

следующий состав: $(2,0-2,2)\text{Na}_2\text{O} \cdot (2,1-2,3)\text{R} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (70-80)\text{SiO}_2 \cdot (444-540)\text{H}_2\text{O}$ (где R - темплат).

Химический и фазовый составы, пористая структура, а также морфология полученных материалов исследованы с помощью методов рентгенофлуоресцентного и рентгенофазового анализа, адсорбционных измерений, низкотемпературной адсорбции азота, сканирующей электронной микроскопии, ВМУ ЯМР ^{27}Al .

Показано, что пористая структура гранулированного цеолита ZSM-5 состоит как из микропор, так и из мезо- и макропор. Удельная поверхность составляет $295 \text{ м}^2/\text{г}$, а объемы микро-, мезо- и макропор - 0.12, 0.19 и $0.31 \text{ см}^3/\text{г}$, соответственно.

Литература

1. Ахметов И.А., Сериков Т.П., Кузеев И.Р., Баязитов М.И. Технология и оборудование процессов переработки нефти и газа: Учебное пособие / Под. ред. С.А. Ахметова. Недра, СПб., 868 с. (2006).
2. Thomas J.M., Thomas W.J. (Eds.), Principles and Practice of Heterogeneous Catalysis, VCH, Weinheim, (1997).
3. Pat. US № 6596662.
4. Pat. US № 6747182.
5. Pat. US № 7109141.
6. Travkina O.S., Agliullin M.R., Filippova N.A., Khazipova A.N., Danilova I.G., Grigoreva N.G., Nama Narender, Pavlov M.L., Kutepov B.I. RSC Advances. 7 (52), 32581-32590 (2017).
7. Travkina O. S., Agliullin M. R., Kuvatova R. Z., Pavlova I. N., Nama Narender, Kutepov B. I. Journal of Porous Materials, 26, 995-1004 (2019).

© Столяров С.С., Ишкильдина А.Х., Травкина О.С., 2023

УДК 544.722.132

ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МИКРОСФЕР ДИОКСИДА КРЕМНИЯ, ГИДРОФОБИЗИРОВАННЫХ СМОЛЯНЫМИ КИСЛОТАМИ

Д.Д. Филиппов, А.А. Гвозденко, П.С. Леонтьев, А.А. Яковенко, А.В. Блинов
Северо-Кавказский федеральный университет, г. Ставрополь, Российская Федерация

На сегодняшний день широкое развитие получила отрасль гидрофобных покрытий на основе кислородсодержащих соединений (оксидов, гидроксидов, оксигидроксидов) металлов. Данные соединения вкупе с карбоновыми кислотами способны образовывать защитные водоотталкивающие покрытия, обладающие уникальными физико-химическими и структурно-механическими свойствами. Поэтому разработка и исследование гидрофобных покрытий, находящих свое применение в

различных областях промышленности, является важным вопросом. Одними из наиболее популярных материалов для разработки гидрофобных покрытий являются диоксид кремния и смоляные кислоты ввиду своей способности в совокупности образовывать анизотропные структуры. Поэтому целью данной работы стала разработка методики гидрофобизации микросфер диоксида кремния смоляными кислотами и исследование физико-химических свойств полученных образцов.

Гидрофобизацию микросфер диоксида кремния (SiO_2) смоляными кислотами осуществляли методом Штобера. В качестве источника диоксида кремния использовали тетраэтоксисилан ($Si(C_2H_5O)_4$), а в качестве источника смоляных кислот (пимаровой, изопимаровой, левопимаровой, палюстровой, абиетиновой, неоабиетиновой, дегидроабиетиновой и дигидроабиетиновой кислот) – деготь березовый. Растворителем выступал этиловый спирт, а осадителем – 12,5% водный раствор аммиака. Для дальнейших исследований была изготовлена серия образцов с концентрацией дегтя березового от 0,01 М до 1 М.

Полученные образцы, образец диоксида кремния и березового дегтя исследовали с помощью метода ИК-спектроскопии на спектрометре ФСМ 1201 с преобразованием Фурье.

Анализ полученных данных показал, что в ИК-спектре образца диоксида кремния на участке 3311 см^{-1} происходят валентные колебания $O-H$, на 1630 см^{-1} – деформационные колебания $H-O-H$, на 1145 см^{-1} – валентные колебания связей силоксанов $Si-O-Si$ в тетраэдрах SiO_4 , на 950 см^{-1} – маятниковые колебания молекул воды H_2O , на 800 см^{-1} – валентные колебания связей силоксанов $Si-O-Si$ в тетраэдрах SiO_4 , в области от 490 до 569 см^{-1} – деформационные колебания связей силоксанов $Si-O-Si$ в тетраэдрах тетраэдров SiO_4 .

В свою очередь, анализ ИК-спектра березового дегтя показал, что на участке 3454 см^{-1} присутствуют валентные колебания $O-H$ связи. Область от 2646 до 2941 см^{-1} соответствует колебаниям гидроксильной группы и $C-O$ связей, от 1820 до 2306 см^{-1} – валентным колебаниям $C=O$. Участок на 1624 см^{-1} соответствует асимметричным колебаниям группы COO , на 1475 см^{-1} – валентным колебаниям ароматического кольца. Область от 1255 до 1437 см^{-1} соответствует колебаниям группы $C-O-H$, от 1037 до 1159 см^{-1} – плоскостным деформационным колебаниям группы $C-H$, от 576 до 678 см^{-1} – внеплоскостным деформационным колебаниям группы $C-H$.

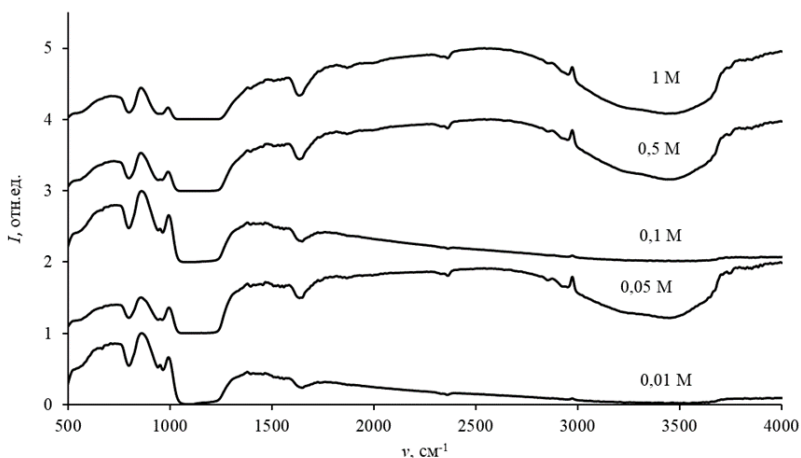


Рисунок 1. ИК-спектры образцов микросфер диоксида кремния, гидрофобизированных смоляными кислотами, с различной концентрацией березового дегтя от 0,01 до 1 М

В результате анализа ИК-спектров, представленных на рисунке 1, установлено, что в спектре образцов микросфер диоксида кремния, гидрофобизированных смоляными кислотами, в области от 1550 до 1630 см^{-1} наблюдается падение интенсивности полос, которые характеризуют ассиметричные колебания группы COO^- . Таким образом, можно сделать вывод, что взаимодействие микросфер диоксида кремния с смоляными кислотами происходит с карбоксильной заряженной группой COO^- .

© Филиппов Д.Д., Гвозденко А.А., Леонтьев П.С.,
Яковенко А.А., Блинов А.В., 2023

УДК 544.6.018.42-16

ПРОТОННАЯ ПРОВОДИМОСТЬ В СЛОЖНЫХ ОКСИДАХ ТИПА
 $\text{A}_2\text{A}'(\text{BB}')\text{O}_8$

В.А. Черепанова, А.А. Пикалова

Уральский федеральный университет, г. Екатеринбург, Россия

Проблема поиска новых сложнооксидных твердых электролитов с протонной проводимостью является в настоящее время актуальной задачей. Протонные электролиты могут использоваться в качестве функциональных материалов для электрохимических устройств: твердооксидных топливных элементов, электролизеров, датчиков парциального давления газов и др.

Высоко- и среднетемпературными протонными проводниками могут выступать сложные оксиды с перовскитной или перовскитоподобной структурой. Некомплектность по кислородной подрешетке (наличие структурных вакансий кислорода) способствует диссоциативному внедрению в структуру сложных оксидов молекул воды, что приводит к появлению протонной проводимости.

Известны сложные оксиды типа $A_3(BB'_2)O_8$, которые содержат 11,11% вакантных позиций кислорода. Структура данных соединений может иметь упорядоченное расположение октаэдрически и тетраэдрически координированных В- и В'-атомов, а может описываться как дефектный перовскит со статистическим расположением кислородных вакансий.

В настоящей работе был проведен синтез, изучены термические и электрические свойства сложных оксидов, содержащие в А-подрешетке атомы разных элементов $A_2A'(BB'_2)O_8$, а именно $Ba_2La(YM_2)O_8$ ($M = Ga, In$).

Образцы были синтезированы твердофазным методом при ступенчатом нагревании в интервале температур от 800°C до 1200°C с промежуточным перетиранием в этаноле. Проведена рентгенографическая аттестация полученных образцов (XRD-7000, Maxima, Shimadzu, Япония), подтверждена однофазность. Установлено, что сложный оксид $Ba_2LaIn_2YO_8$ характеризуется ромбической симметрией (пр.гр $Icmm$) с параметрами элементарной ячейки $a = 5.9463 \text{ \AA}$, $b = 16.7278 \text{ \AA}$, $c = 5.9046 \text{ \AA}$. Образец $Ba_2LaGa_2YO_8$ описывается более низкосимметричной моноклинной симметрией (пр.гр $P2c$).

Возможность внедрения воды в структуру сложных оксидов исследовали методом термогравиметрического анализа. Доказано, что образцы способны к диссоциативному поглощению воды из газовой фазы с образованием в структуре частиц ОН⁻, которые можно рассматривать как точечные дефекты, определяющие возникновение протонной проводимости. Установлено, что максимальное теоретически возможное количество воды – 1 моль H₂O на формульную единицу состава – не достигается, количество поглощенной воды составляет ~40 % от теоретического.

Электрические свойства исследовали на керамических образцах методом импедансной спектроскопии (Z-1000P, Elins, Россия) при 1–10⁶ Гц в интервале температур 200–900 °C в сухой ($p_{H_2O} = 3 \cdot 10^{-5}$ атм.) и влажной ($p_{H_2O} = 2 \cdot 10^{-2}$ атм.) атмосферах. Анализ температурных зависимостей показал, что во влажной атмосфере общая электропроводность для всех образцов возрастает, энергия активации понижается, что свидетельствует о появлении вклада протонной проводимости. Однако величина общей проводимости, как в сухой, так и во влажной атмосферах невысока. Значения общей электропроводности для составов $Ba_2LaGa_2YO_8$, $Ba_2LaIn_2YO_8$ во влажной атмосфере при 400°C составили $3.27 \cdot 10^{-7}$ См/см и $4.09 \cdot 10^{-6}$ См/см, соответственно. Величина проводимости для In-

содержащего образца на порядок выше по сравнению с Ga-содержащим, что связано, с одной стороны, с более высокой симметрией структуры образца $\text{Ba}_2\text{LaIn}_2\text{YO}_8$, а с другой стороны, меньшей энергией связи In–O в сравнении с Ga–O, что повышает подвижность ионных носителей и увеличивает проводимость.

Для исследования типа проводимости образца $\text{Ba}_2\text{LaIn}_2\text{YO}_8$ были проведены измерения общей электропроводности при вариации парциального давления кислорода $p\text{O}_2 = 10^{-4} - 0.68$ атм (Zirconia-M, Россия) в температурном интервале $500 - 900^\circ\text{C}$ в сухой и влажной атмосферах. Показано, что при высоких температурах в области высоких парциальных давлений кислорода наблюдается небольшой положительный наклон, свидетельствующий о наличии электронной проводимости p-типа. При снижении температуры электропроводность почти не зависит от $p\text{O}_2$, свидетельствуя о преобладании ионного типа переноса. Во влажной атмосфере при температурах ниже 700°C во всей исследуемой области $p\text{O}_2$ общая электропроводность образца повышается.

На основании полученных данных была проведена дифференциация общей электропроводности на составляющие: кислородно–ионный, протонный и дырочный вклады. Установлено, что на воздухе сложный оксид проявляет смешанную ионно-дырочную проводимость с существенным вкладом ионной проводимости. Вклад ионного переноса возрастает при снижении температуры и увеличении влажности атмосферы.

© Черепанова В.А, Пикалова А.А., 2023

СЕКЦИЯ
«ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ»

СИНТЕЗ Pt(II), Pt(IV) КОМПЛЕКСОВ АРИЛПИРИДИНОВ КАК ПЕРСПЕКТИВНЫХ ПРОТИВООПУХОЛЕВЫХ ПРЕПАРАТОВ

В.М. Абрамов, Л.А. Черемных, М.Д. Тохтуева, В.В. Мелехин, О.С. Ельцов
Уральский федеральный университет, Химико-технологический институт,
г. Екатеринбург, Россия

Циклометаллированные комплексы Pt являются уникальным классом функциональных материалов, активно изучаемых исследователями во всём мире, благодаря широкому спектру свойств. Особая плоская геометрия таких комплексов, определённая металлоцентром, повышает их способность к π - π и металл-металл взаимодействиям [1]. Благодаря этому явлению соединения находят широкое применение в фотофизике, медицине. В своё время платиновые противоопухолевые агенты совершили прорыв в химеотерапии злокачественных новообразований. Такие препараты как цисплатин, карбоплатин широко используются в медицинской практике [2]. В качестве значимого показателя успеха препаратов на основе платиновых комплексов можно выделить то, что их использование позволило увеличить количество случаев излечения больных раком яичка до 95 % [3].

Однако, значительным минусом таких препаратов является развитие врождённой или приобретённой резистентности и повышенная токсичность [4]. Данный факт ограничивает их применение и создаёт потребность в разработке новых, более совершенных аналогов, среди которых перспективными являются комплексы на основе аррилпиридиновых лигандов.

Целью данной работы являлся синтез аррилбипиридиновых комплексов Pt(II), их первичные биологические испытания и последующая модификация, путём окисления центрального атома металла.

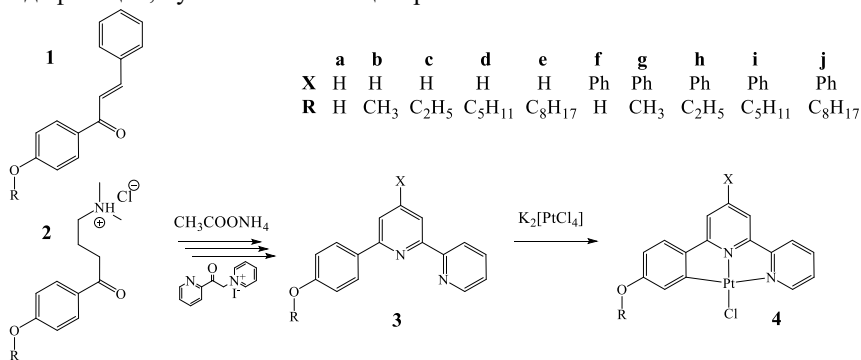


Рисунок 1. Схема синтеза Pt(II) линейки комплексов аррилбипиридинов

Для получения лигандов был произведён синтез Крёнке – в качестве исходных веществ использовались соответствующие халконы 1 и основания Манниха 2. Синтез платиновых комплексов 4 осуществлён с помощью реакции циклоплатинирования полученных лигандов 3. В качестве платинового прекурсора использовался тетрахлорплатинат(II) калия.

Строение комплексов было доказано методами ^1H , ^{13}C , ^{195}Pt , 2D ЯМР и ИК спектроскопии, масс-спектрометрии, элементного анализа.

Для соединений 4 (a-f, j) с удовлетворительной растворимостью в системе DMSO/H₂O с помощью МТТ-теста на культивируемых клетках глиобластомы (A172), карциномы легкого (A549), гепатоцеллюлярной карциномы (HepG2) и почки эмбриона человека (HEK-293) были определены значения индекса цитотоксичности (IC_{50}). В качестве объекта сравнения выбран препарат цисплатин (CpT).

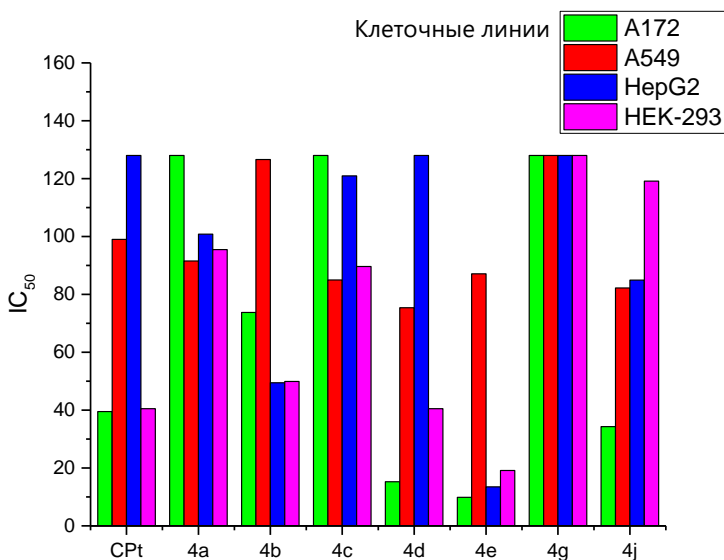


Рисунок 2. Индекс цитотоксичности (IC_{50}) для комплексов Pt(II)

Одна из причин недостаточной эффективности Pt(II) противоопухолевых препаратов – побочные реакции связывания с белками, обусловленные геометрией молекулы, в ходе которых значительная часть активного вещества теряется. Один из вариантов решения данной проблемы – изменение геометрии комплекса на октаэдрическую, путём окисления комплексообразователя.

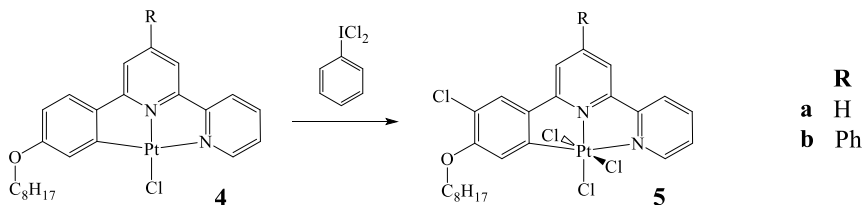


Рисунок 3. Схема синтеза Pt(IV) комплексов арилпиридинов

Для комплексов 4(a, j), показавших лучшие значения цитотоксичности, была отработана методика прямого окисления Pt(II) до Pt(IV) комплексов с использованием PhICl₂. Использование 3-х кратного избытка окисляющего агента позволило получить индивидуальный продукт, представляющий из себя Cl-замещённый по 3 положению фенольного кольца Pt(IV) комплекс.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (грант 23-23-00375).

Литература

- Hall, M.D., Mellor, H.R., Callaghan, R., & Hambley, T.W. *Journal of Medicinal Chemistry* 50 (2007) 3403–3411.
- Sun, Y., Lu, Y., Bian, M., Yang, Z., Ma, X., & Liu, W. *European Journal of Medicinal Chemistry* 211 (2021) 1130983.
- Howlader, N.; Noone, A.M.; Krapcho, M.; Neyman, N.; Aminou, R.; Waldron, W.; Altekruse, S.F.; Kosary, C.L.; Ruhl, J.; Tatalovich, Z.; Cho, H.; Mariotto, A.; Eisner, M.P.; Lewis, D.R.; Chen, H.S.; Feuer, E.J.; Cronin, K.A. *SEER Cancer Statistics Review, 1975–2009*; National Cancer Institute: Bethesda, MD, 2012.
- Callejo, A., Sedó-Cabezón, L., Juan, I. D., & Llorens, J. *Toxicity* 3 (2015) 268–293.

© Абрамов В.М., Черемных Л.А., Тохтуева М.Д., Мелехин В.В., Ельцов О.С., 2023

УДК 547.814.1:547.727

СИНТЕЗ 3-((5-АРИЛ-2-ОКСОФУРАН-3(2H)-ИЛИДЕН)МЕТИЛ)4Н-ХРОМЕН-4-ОИОН

Е.М. Арзямова, А.Ю. Егорова

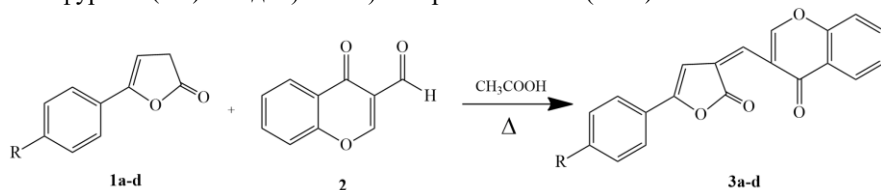
Саратовский национальный исследовательский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского, Институт химии, Саратов, Россия

5-Арилметиленпроизводные фуран-2(3H)-онон по праву занимают особое место в современной органической химии, поскольку они присутствуют в различных природных соединениях, а также обеспечивают построение блоков при синтезе различных потенциальных биологически активных соединений. Введение фармакофорных фрагментов в структуру 5-арилметиленпроизводных фуран-2(3H)-онон позволяет значительно расширить область применения конечных продуктов реакции.

Хроменоный фрагмент, в свою очередь, относится к важному классу кислородсодержащих гетероциклических соединений и обладает рядом полезных свойств, которые используются в синтезе лекарственных средств [1–3].

Как известно, классический способ получения фуран-2(3*H*)-онов основан на реакции 4-оксоциклот с ароматическими альдегидами в уксусном ангидриде в присутствии ацетата натрия в качестве катализатора [4,5]. В последнее время активно идет исследование 3-формилхромонов [3, 6–8], их высокая реакционная способность обусловлена наличием в молекуле три электрофильных центра.

При проведении реакции 5-арилфуран-2(3*H*)-онов (**1a-d**) с 3-формилхромоном (**2**) в растворе ледяной уксусной кислоты, без использования катализатора, вне зависимости от типа активации реакционной смеси термической или активации с помощью реактора герметичных сосудов, в качестве продуктов получены 3-((5-арил-2-оксофуран-3(2*H*)-илиден)метил)4*H*-хромен-4-оны (**3a-d**).



R= H (**a**), 4-Cl (**b**), 4-Br (**c**), 4-CH₃ (**d**)

Учитывая наличие нескольких электрофильных центров в 3-формилхромеоне, можно ожидать несколько направлений реакций. С учетом выясненного строения 3-((5-арил-2-оксофуран-3(2*H*)-илиден)метил)4*H*-хромен-4-онов, можно предположить, что в ледяной уксусной кислоте сначала происходит енолизация фуранонового цикла с последующим образованием новой C=C связи с участием в реакции альдегидной группы субстрата **2**.

Пространственное расположение 3-((5-арил-2-оксофуран-3(2*H*)-илиден)метил)4*H*-хромен-4-онов (**3a-d**) установлено методом двумерной спектроскопии. Так, в спектрах NOESY наблюдается кросс-пик между сигналом винильного протона и сигналом протона хромонового фрагмента.

Литература

1. Ibrahim M.A., Ali T.E., Alnamer Y.A., Gabr Y.A. Synthesis and chemical reactivity of 2-methylchromones / Arkivoc. – 2010. - V. 1. - P. 98-135.
2. Sosnovskikh V.Ya. Synthesis and reactions of halogen-containing chromones / Russ. Chem. Rev. – 2003. - V. 72. - № 6. - P. 489-516.

3. Korotaev V.Yu., Sosnovskikh V.Ya., Barkov A.Yu. Synthesis and properties of 3-nitro-2H-chromenes / Russ. Chem. Rev. – 2013. - V. 82. - № 12. - P. 1081-1116.
4. Anis'kova T.V., Kamneva I.E., Egorova A.Yu. Synthesis of arylmethylidene(ethylidene)furanones / Rev. J. Chem. – 2014. - V. 4. - P. 204-220.
5. Egorova A.Yu., Reshetov P.V., Morozova N.A., Sedavkina V.A. 3-Arylidene derivatives of 3H-furan-2-ones. Synthesis and reaction with maleic anhydride / Chem. Heterocycl. Compd. – 1997. - V. 33. - P. 910-913.
6. Korotaev V.Yu., Barkov A.Yu., Matochkina E.G., Kodess, M.I., Sosnovskikh V.Ya. Highly regio- and stereoselective addition of aminoenones to 2-substituted 3-nitro-2H-chromenes. Unexpected synthesis of 5-(trifluoromethyl)-5H-chromeno[3,4-b]pyridines / Tetrahedron. – 2015. - V. 18. - P. 2658-2669.
7. Sosnovskikh V.Ya., Korotaev V.Yu., Barkov A.Yu., Kutyashev I.B., Safrygin A.V., One-pot Domino synthesis of polyfunctionalized benzophenones, dihydroxanthenes, and m-terphenyls from 2-(Polyfluoroalkyl)chromones / Eur. J. Org. Chem. – 2015. - V. 9. - P. 1932-1946.
8. Wang P.-A., Zhang D.-X., Liu X.-Y., Facile access to 2-aryl-3-nitro-2H-chromenes and 2,3,4-trisubstituted chromanes / Arkivoc. . – 2014. - V. 5. - P. 408-419.

© Арязмова Е.М., Егорова А.Ю., 2023

УДК 661.727

МОДИФИЦИРОВАННЫЙ ИЕРАРХИЧЕСКИЙ ЦЕОЛИТ Y_h В СИНТЕЗЕ N-ГЕТЕРОЦИКЛОВ

А.С. Артемьева, Н.А. Филиппова, Н.Г. Григорьева, Б.И. Кутепов
Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН, Уфа, Россия

Производные N-гетероциклов служат сырьем для производства лекарственных препаратов, ингибиторов коррозии, в качестве растворителей [1].

В настоящей работе приведены результаты исследования каталитических свойств гранулированных цеолитов Na- Y_h и H- Y_h с иерархической (микро-мезо-макропористой) структурой, модифицированных оксидами металлов (CuO, ZnO) в синтезе: 1) 3,5-диметилпиридина реакцией пропанола с формальдегидом и аммиаком; 2) алкилхинолинов реакцией пропанола с анилином.

Синтез пиридинов осуществляли реакцией пропанола и формальдегида с аммиаком при 400°C, 7 ч⁻¹, C₃H₇OH: CH₂O: NH₃= 1,0: 0,8: 3 моль/моль. Синтез хинолинов осуществляли реакцией пропанола с анилином при 480°C, 0,5 ч⁻¹, C₃H₇OH:C₆H₅NH₂ = 2:1 моль/моль.

Установлено, что в реакции пропанола с формальдегидом и аммиаком наиболее активен образец H- Y_h на котором конверсия пропанола составляет 38%. Образец Na- Y_h не проявляет активность в указанной реакции. В составе продуктов реакции пропанола с формальдегидом и аммиаком на цеолите преобладает 3,5-лутидин (63%). Кроме того образуются 3,4-

диалкил- и 2,3,5-триалкилпиридины с суммарной селективностью 29%, незначительное количество 3-метилпиридина (4%) и аминов (3%).

На образце CuO/H-Y_h селективность образования 3,5-лутидин остается равной 63%, при этом в составе алкилпиридинов на 10% возрастает селективность по 3-пиколину, селективность ди- и триалкилпиридинов снижается.

В реакции анилина с пропанолом цеолиты Na-Y_h и H-Y_h проявили низкую активность (конверсия анилина 15 и 30 % соответственно). Основные продукты реакции на цеолите в Na-форме – алкиланилины (90 %), в H-форме – алкиланилины (57 %) и продукты превращения пропанола (43%).

Введение оксидов в цеолит Na-Y_h привело к росту конверсии анилина и образованию алкилхинолинов. Максимальная конверсия анилина (49 %) и селективность по хинолинам (63 %) достигнута на образце ZnO/Na-Y_h.

Работа выполнена в рамках государственного задания Института нефтехимии и катализа УФИЦ РАН (тема № FMRS-2022-0080).

Литература

1. Krishna Mohan V.V., Narender N. // Catal.Sci.Technol. 2012. Vol. 2. Pp. 471-487.

© Артемьева А.С., Филиппова Н.А., Григорьева Н.Г., Кутепов Б.И., 2023

УДК 547.327

МИКРОВОЛНОВАЯ АКТИВАЦИЯ РЕАКЦИИ НОРБОРНЕНА С НИТРИЛАМИ ПОД ДЕЙСТВИЕМ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ [FeCl₃ – TsOH]

А.В. Ахмерова¹, К.С. Фролова², Т.П. Зосим², И.Р. Рамазанов^{1,2}

¹ УГНТУ, г. Уфа, Россия

² ИНК УФИЦ РАН, г. Уфа, Россия

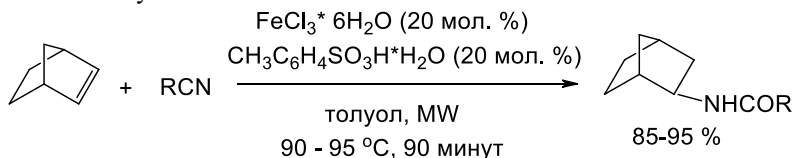
Реакция Риттера олефинов с нитрилами широко используется для синтеза *N*-замещенных амидов [1]. Например, амидирование олефинов ацетонитрилом катализируется минеральными кислотами, такими как H₂SO₄, PhSO₃H, HF. Реакцию Риттера могут катализировать также различные кислоты Льюиса на основе солей таких переходных металлов, как иридий, кобальт, медь, железо и ниобий [2,3]. Так, соединения железа, а в частности FeCl₃·6H₂O, катализируют амидирование норборнена с помощью ряда органических нитрилов при температуре 140-145°C при проведении реакции в автоклаве в течение 6 часов [4].

Нами обнаружено, что каталитическая система, состоящая из 20 мол. % FeCl₃·6H₂O и 20 мол. % моногидрата *p*-толуолсульфоновой кислоты, при одновременном использовании микроволнового облучения позволяет сократить время реакции амидирования норборнена до 90 мин с

одновременным снижением температуры проведения реакции до $90 \div 95$ °С. Кроме того, удалось в четыре раза уменьшить количество используемого избытка органического нитрила.

Также в качестве побочного продукта наблюдалось образование хлорпроизводного норборнена в количестве до 20%.

Таким образом, нами впервые обнаружено активирующее влияние на изучаемую реакцию добавок моногидрата п-толуолсульфоновой кислоты и микроволнового облучения.



R = alkyl, Ph, cyclopropyl, adamantyl

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект № 22-73-00251).

Структурные исследования проводились в Региональном Центре коллективного пользования «Агидель» Института нефтехимии и катализа УФИЦ РАН.

Литература

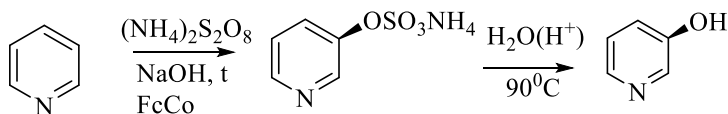
1. Ritter J.J. A New Reaction of Nitriles. I. Amides from Alkenes and Mononitriles / J.J. Ritter, P.P. Minier // J. Am. Chem. Soc. – 1948. – V.70. – P.4045–4048.
2. Huang H. Copper(I)/Lewis acid triggered ring-opening coupling reaction of cyclopropenes with nitriles / H. Huang [и др.] // RSC Adv. – 2015. – V.5. – P. 26335–26338.
3. Yasuda K., Obora Y. NbCl₅-mediated amidation of olefins with nitriles to secondary amides / Yasuda K. // J. Organomet. Chem. – 2015. – V. 775. – P. 33–38.
4. Khusnutdinov R.I. Amidation of norbornene with organic nitriles and the presence of water catalyzed by iron compounds / R.I. Khusnutdinov [и др.] // Tetr. Lett. – 2015. – V.56. – P.6368–6369.

© Ахмерова А.В., Фролова К.С., Зосим Т.П., Рамазанов И.Р., 2023

КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ ПИРИДИНА

Н.А. Баймухаметова¹, Ю.З. Хазимуллина², А.Р. Гимадиева²¹ Уфимский Университет Науки и Технологий, г. Уфа, Россия² Уфимский Институт химии РАН, г. Уфа, Россия

Более 85% всех соединений, проявляющих биологическую активность, являются веществами, состоящими из азотистых гетероциклов, которые составляют основу их сложных структур. Распространенность гетероциклов азота, в частности пиридина, в биологически активных соединениях может быть объяснена их функциональной эффективностью и стабильностью в анатомии человека, а также свидетельством того, что атомы азота легко связываются с ДНК *посредством* водородных связей. Производные пиридина привлекли огромное внимание в медицинских исследованиях из-за их влияния на лечение многочисленных опасных заболеваний, таких как рак молочной железы, миелоидный лейкоз и идиопатический респираторный фиброз и др. [1]. В связи с широкой применимостью окисленных форм пиридина разработка оксипроизводных данного соединения является приоритетной задачей. Окисление пиридина проводится по методике, описанной в патенте [2].



Выход промежуточного продукта реакции окисления составляет 79%, выход целевого 2-гидроксипиридина 61%. Структура и чистота указанных соединений идентифицирована методом ЯМР-спектromетрии и ГЖХ-анализом.

Литература

1. Heravi M.M., Zadsirjan V. // R.S.C Adv., 10 (2020), pp. 44247-44311.
2. Гимадиева А.Р., Хазимуллина Ю.З., Абдрахманов И.Б., Мустафин А.Г. «Способы получения пиридин 2(1H)-она» / Патент РФ № 2784429, опубл. 24.11.2022, БИ № 33 (по заявке № 2022124039, приоритет от 12.09.2022).

© Баймухаметова Н.А., Хазимуллина Ю.З., Гимадиева А.Р., 2023

УДК 547.841.5/66

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА СЕЛЕКТИВНОСТЬ ОБРАЗОВАНИЯ 4,4-ДИМЕТИЛ-1,3-ДИОКСАНА В ПРИСУТСТВИИ СТЕКЛОУГЛЕРОДА В ПРОТОЧНОМ РЕЖИМЕ

В.А. Баязов, Э.М. Яфаев, А.Х. Латыпов, А.Х. Фаттахов, Р.Ф. Талипов

Уфимский университет науки и технологий, Уфа, Россия

Изопрен - важнейший мономер крупнотоннажного производства как синтетического каучука, так и эластомеров и смол. В основе получения изопрена лежит термokatалитическое разложение 4,4-диметил-1,3-диоксана (ДМД), который синтезируют из изобутилена и формальдегида по реакции Принса в присутствии фосфорной кислоты [1].

В литературе приведён несколько способов получения ДМД в стационарном режиме в присутствии различных пористых материалов [2]. Однако работ в проточном режиме мало [3,4]. В данной работе показано увеличение селективности образования ДМД в присутствии стеклоуглерода в проточном режиме.

Целью данной работы стал поиск оптимальной температуры по содержанию целевого ДМД в присутствии стеклоуглерода в качестве сокатализатора в проточном режиме.

В нашей работе водные растворы регентов, содержащий 23% формальдегида, 5% фосфорной кислоты и 24 % трет-бутанола пропускали через трубчатый реактор заполненный стеклоуглеродом в течение одного часа с ОСПС $0,72 \text{ ч}^{-1}$ при давлении 10 атм.

Эксперименты показывают, что оптимальной по содержанию целевого ДМД является температурой 160 °С (табл 1).

Таблица 1

№ опыта	Температура, °С	Селективность образования ДМД, % масс.	Конверсия по формальдегиду, %	Выход ДМД, % масс.
1	100	41	24	10
2	110	42	25	11
3	120	73	28	21
4	130	65	30	19
5	140	71	32	23
6	150	71	48	34
7	160	70	55	38
8	170	44	76	33

Литература

1. Огородников С.К., Идлис Г.С. // Производство изопрена, Л.: Химия, 1973., 296 с.
2. Беденко С.П., Дементьев К.И., Третьяков В.Ф., Максимов А.Л. Реакция прирса на гетерогенных катализаторах // Нефтехимия, 2020, том 60, № 4, с. 433–441.
3. Латыпов А.Х., Юмагужина О.И., Яковлева Я.А., Фаттахов А.Х. Синтез 4,4-диметил-1,3-диоксана по реакции Принса в присутствии силикагеля марки ШСМ в проточном режиме // Инновационные перспективы Донбасса: Материалы 8-й Международной научно-практической конференции, Донецк, 24–26 мая 2022 года. Том 4. – Донецк: Донецкий национальный технический университет, 2022. – С. 124-127.
4. Латыпов А.Х., Яфаев Э.М., Хайрtdинова Р.Ф., Фаттахов А.Х., Талипов Р.Ф. Синтез 4,4-диметил-1,3-диоксана в присутствии модифицированного цеолита марки NaA в проточном режиме // Проблемы и достижения химии кислород- и азотсодержащих биологически активных соединений: Сборник тезисов VI Всероссийской молодежной конференции, Уфа, 17–18 ноября 2022 года. – Уфа: ФГБОУ ВО "УУНиТ", 2022. – С. 51.

© Баязов В.А., Яфаев Э.М., Латыпов А.Х., Фаттахов А.Х., Талипов Р.Ф., 2023

УДК 661.185.22

СИНТЕЗ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ НА ОСНОВЕ ЖИРНЫХ КИСЛОТ ТАЛЛОВОГО МАСЛА

Р.Р. Баянов¹, А.В. Фахреева², Н.А. Сергеева³, Р.М. Ахметханов¹

¹ФГБОУ ВО «Уфимский университет науки и технологий», Уфа, Россия

²Уфимский Институт химии УФИЦ РАН, Уфа, Россия

³ООО «Уфимский Научно-Технический Центр», Уфа, Россия

Около двух третей нефти в пластах остаются неизвлеченными после первичной и вторичной добычи. Методы повышения нефтеотдачи помогают извлекать нефть, которая обычно удерживается капиллярными силами. Заводнение поверхностно-активными веществами (ПАВ) является одним из физико-химических методов, основанных на закачке растворов ПАВ в истощенные пласты, улучшающих микроскопическую и макроскопическую эффективность охвата и, следовательно, увеличивающих нефтеотдачу. Роль ПАВ в нефтяном коллекторе в основном заключается в снижении межфазного поверхностного натяжения на границе раздела фаз вода/нефть, а также нефть/поверхность горной породы и изменении смачивающих свойств нефтью породы коллектора [1].

На основании вышеизложенного, синтез доступных и экологически безопасных ПАВ на основе возобновляемого растительного сырья и продуктов нефтехимии остается актуальной задачей для нефтедобывающей отрасли.

ПАВ представляют собой обширный класс органических соединений амфифильных молекул, каждое из которых состоит из гидрофобной (неполярной) и гидрофильной (полярной) частей.

Получены продукты взаимодействия моно-, ди- и триэтаноламинов с жирными кислотами таллового масла (ЖКТМ) в присутствии катализатора. Моно- и диэтаноламиды ЖКТМ синтезировали в присутствии гидроксида натрия при температуре 145°C (**1**, **2**) без использования растворителя. Эфир триэтаноламина и ЖКТМ (**3**) получали методом азеотропной отгонки воды в толуоле в присутствии каталитических количеств серной кислоты.

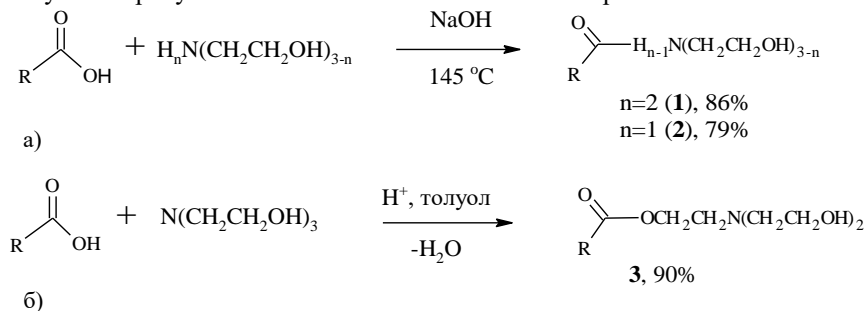


Схема 1. Получение моно-, диэтаноламидов ЖКТМ (а) и эфира триэтаноламина и ЖКТМ (б)

Строение полученных амидов и эфира ЖКТМ были подтверждены методом ИК-спектроскопии. Выход продуктов реакции был рассчитан по кислотному числу.

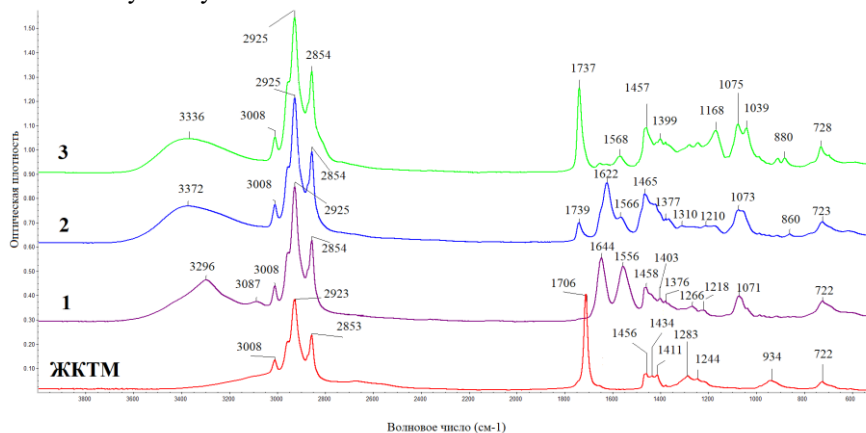


Рисунок 1. ИК-спектр моно-, диэтаноламидов и триэтаноламинного эфира ЖКТМ

Для ЖКТМ характерна интенсивная полоса поглощения в диапазоне 1760–1680 см⁻¹, имеющая высокую интенсивность (с пиковым значением 1706 см⁻¹), соответствующая валентным колебаниям группы –C=O карбоновых кислот. Очень слабая полоса поглощения в диапазоне 1445–1430 см⁻¹ указывает на наличие –CH₂– группы, расположенная между двумя кратными связями, т. е. группа –C=C–CH₂–C=C–. Таким образом, можно сделать вывод, что в смеси ЖКТМ, помимо линолевой и олеиновой кислот, присутствует ненасыщенная карбоновая кислота, имеющая две кратные связи, т. е. линоленовая кислота.

В спектре этаноламидов ЖКТМ (рис. 1) отсутствует полоса поглощения, соответствующая карбоксильной группе (1706 см⁻¹), наблюдаются полосы при 1644 -1622 см⁻¹ («I амидная полоса»), при 1556 – 1566 см⁻¹ («II амидная полоса»). На спектре эфира триэтаноламина и ЖКТМ пик 1737 см⁻¹ соответствует валентным колебаниям –C=O в сложных эфирах.

Известно, что при сульфировании двойных связей растительных масел образуются анионные ПАВ. Для производных жирных кислот, содержащих аминоэтанольные фрагменты, характерна реакция сульфатирования по ОН-группе. При взаимодействии моно-, диэтаноламидов и триэтаноламинного эфира ЖКТМ с 20 % раствором H₂SO₄ при 60 °С образуются сульфозэфиры [2].

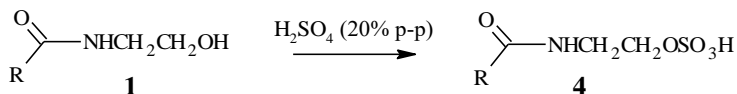


Схема 2. Получение сульфозэфира моноэтаноламида ЖКТМ

Сульфозэфиры этаноламидов и эфира ЖКТМ – высоковязкие соединения, которые плохо растворяются в воде. Инфракрасный спектр сульфатированных продуктов отличается от продуктов взаимодействия этаноламинов с ЖКТМ областью, соответствующей валентным и деформационным колебаниям сульфатных групп (1200–1000 см⁻¹ и 720–500 см⁻¹, соответственно). Сохранение значения йодного числа для исходных этаноламидов и продуктов сульфатирования свидетельствует о том, что реакция протекает только по гидроксильной группе, не затрагивая двойные связи ненасыщенных жирных кислот, входящих в состав ЖКТМ.

На основе сульфатированных этаноламидов ЖКТМ синтезированы соли, являющиеся анионоактивными ПАВ. При получении солей были использованы 20 %-ный раствор NaOH, моно-, ди- и триэтаноламин. Лучшая растворимость в воде достигается при рН синтезированных соединений, равном 8,5-9.

Синтезированные АПАВ были протестированы в качестве понизителей поверхностного натяжения на границе раздела фаз керосин/вода. Исследования проводили стандартным сталагмометрическим способом, основанным на измерении числа капель керосина при его истечении из иглы сталагмометра, проходящей через слой раствора ПАВ в воде.

Лучшую поверхностную активность показали моноэтаноламид ЖКТМ, а также моноэтаноламмонийные соли сульфатированных этаноламидов и эфира ЖКТМ, применение которых снижает межфазное поверхностное натяжение керосин/вода с 26,4 до 2,6 мН/м.

Литература

1. Massarweh, O., Abushaikha, A. S. The use of surfactants in enhanced oil recovery: A review of recent advances. *Energy Reports*, 2020, 6, 3150–3178.
2. Rais, F., Baati, R., Damak, N., Kamoun, A., Chaabouni, M. The Use of a Eutectic Mixture of Olive Pomace Oil Fatty Amides to Easily Prepare Sulfated Amides Applied as Lime Soap Dispersants. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 2008, 85(9), 869–877.

© Баянов Р.Р., Фахреева А.В., Сергеева Н.А., Ахметханов Р.М., 2023

УДК 676.16

СИНТЕЗ КАРБОКСИМЕТИЛОВЫХ ЭФИРОВ ФЕНОЛОВ И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ РОСТОРЕГУЛИРУЮЩИХ СВОЙСТВ

А.А. Беляева, В.И. Маркин

Алтайский государственный университет, г. Барнаул, Россия

Одним из перспективных направлений в области химии является химическое модифицирование растительного сырья путем карбоксиметилирования с целью получения высокомолекулярных композиций, которые могут быть полезны в различных отраслях промышленности. Карбоксиметилированию подвергаются основные структурные компоненты растительного сырья – целлюлоза, гемицеллюлозы, лигнин. Было показано, что карбоксиметилированное растительное сырье проявляет росторегулирующие свойства на растения. Однако, до настоящего времени нет точных данных какие компоненты карбоксиметилированного растительного сырья выступают в качестве росторегуляторов растений.

Цель работы – используя в качестве модельных соединений фенолы, получить на их основе карбоксиметилловые эфиры и изучить их росторегулирующие свойства.

Карбоксиметилирование фенолов проводили реакцией Вильямсона, обрабатывая их монохлорацетатом натрия в щелочной среде. Получено 7 образцов простых эфиров. В качестве исходных веществ выбраны фенол, *o*-, *m*- и *p*-дигидроксибензол, *o*-, *m*- и *p*-крезол. В среднем выход продуктов

составил 8–25% от теоретического. Полученные продукты проверены на подлинность путем определения температур плавления и регистрации ИК-спектров с последующим сравнением полученных результатов со справочными данными.

Ранее Тиманном была высказана гипотеза, что для соединений, обладающих росторегулирующей активностью ауксинового типа расстояние между активными центрами (между сильноотрицательным зарядом в боковой цепи и слабopоложительным в кольце) должно составлять 5–5,5 Å. Также сделано предположение о двухточечном взаимодействии молекул ауксина с рецептором (карбоксильная группа в боковой цепи и свободное *орто*-положение в кольце).

Для теоретического обоснования проявления ростостимулирующей активности полученных соединений с помощью программы NuserChem были построены модели молекул, проведена их оптимизация и измерено расстояние между активными центрами в каждой молекуле. На рисунке 1 представлены структуры некоторых соединений с указанием атомов с наибольшим и наименьшим зарядом (звездочка).

В качестве сравнения для проверки ростостимулирующей активности готовили серию растворов с содержанием вещества 0,1%, 0,05%, 0,01%, 0,005% и 0,001%, в качестве культуры использовали посевной горох. После первой высадки готовили индивидуальную серию растворов с нужным содержанием растворенного вещества для выявления интервала оказания наибольшей ростостимулирующей активности. На рисунке 2, в качестве примера, приведены изменение длины самого длинного корня и стебля, а также всхожесть для феноксиуксусной кислоты в зависимости от концентрации.

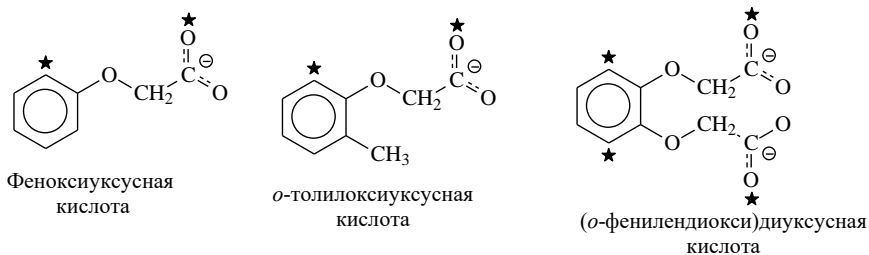


Рисунок 1. Расстояния между активными центрами в полученных веществах: феноксиуксусная кислота – 4,328 Å, *o*-толилоксиуксусная кислота – 4,954 Å, (*o*-фенилендиокси)диуксусная кислота – 4,548 и 5,046 Å

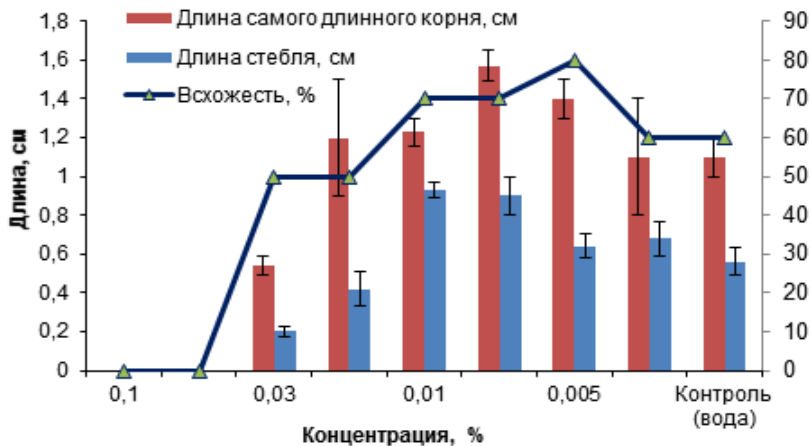


Рисунок 2 – Росторегулирующая активность феноксиуксусной кислоты в зависимости от концентрации раствора по сравнению с контролем (вода)

Проведенное исследование показывает, что полученные вещества оказывают ростостимулирующую активность, действуя как стимуляторы роста ауксинового типа. Наибольшая активность наблюдалась у фенилендиоксиуксусных кислот, поскольку в молекулах этих соединений находится 2 активных центра в отличие от остальных соединений. Расстояния между активными центрами у продуктов карбоксиметилирования крезолов варьируются в пределах 4,9–5,0 Å, у продуктов карбоксиметилирования дигидроксибензолов – 4,5–5,2 Å.

© Беляева А.А., Маркин В.И., 2023

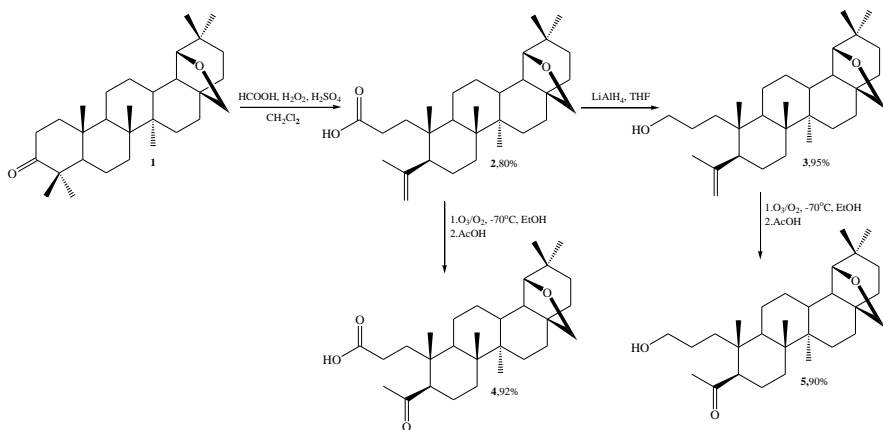
УДК 542.943.5

СИНТЕЗ 3,4-СЕКО-4-ОКСОПРОИЗВОДНЫХ АЛЛОБЕТУЛИНА

Э.Р. Беляева, Р.Р. Саяхов, Г.Ю. Ишмуратов

Уфимский Институт химии УФИЦ РАН, Уфа, Россия

В данном сообщении представлен эффективный синтез 3,4-секо-4-оксопроизводных аллобетулина **4** и **5**, базирующийся на низкотемпературном (-70 °С) озонлизе в этаноле А-3,4-секо-олеан-4(23)-ен-3-овой кислоты **2** и А-3,4-секо-олеан-4(23)-ен-3-ола **3** и последующей обработке 15-кратным мольным избытком ледяной уксусной кислоты. В свою очередь, 3,4-секо-производные **2**, **3** получены из аллобетуллона **1** последовательными реакциями Байера-Виллигера и гидридного восстановления.



Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки России по теме № 122031400275-1. Спектральная часть исследования проводилась на оборудовании Центра обслуживания пользователей «Химия» Уфимского Института химии Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук.

© Беляева Э.Р., Саяхов Р.Р., Ишмуратов Г.Ю., 2023

УДК 547.1'13

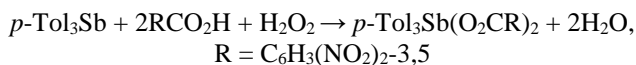
ПОЛУЧЕНИЕ И АНАЛИЗ БИС(3,5-ДИНИТРОБЕНЗОАТА) ТРИС(ПАРА-ТОЛИЛ)СУРЬМЫ

А.С. Бибилова, В.Р. Вахитов

Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет имени Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия

МОС сурьмы играют важную роль как в фундаментальных, так и в практических аспектах науки. Они широко применяются в органическом синтезе в качестве эффективных арильных доноров, а также используются в качестве лекарственных препаратов против паразитирующих простейших. Кроме того, производные сурьмы с непредельными карбоновыми кислотами могут сополимеризоваться с органическими мономерами и могут быть использованы для создания металлосодержащих полимеров и органических стекол [1].

Взаимодействием трис(*пара*-толил)сурьмы с 3,5-динитробензойной кислотой в присутствии пероксида водорода в диэтиловом эфире был синтезирован бис(3,5-динитробензоат) трис(*пара*-толил)сурьмы по уравнению:



Реакцию проводили в эфире при комнатной температуре. После перекристаллизации были получены бесцветные кристаллы (т. пл. 232°C) с выходом 93%.

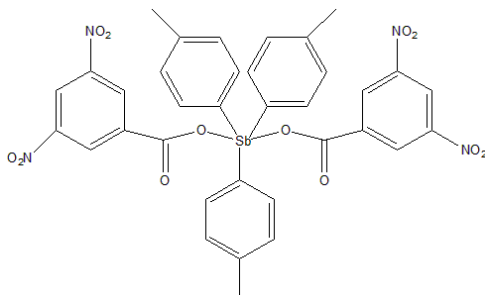


Рис. 1. Структурная формула бис(3,5-динитробензоата) трис(*para*-толил)сурьмы

Также строение полученного соединения было исследовано с помощью спектральных методов анализа:

Спектр ЯМР ^1H (400 MHz, CDCl_3), δ , м. д.: 9.09 (t, $J = 2.0$ Hz, 2H), 8.99 (d, $J = 2.1$ Hz, 4H), 7.99 (d, $J = 8.1$ Hz, 6H), 7.42 (d, $J = 8.0$ Hz, 6H), 2.44 (s, 9H).

Спектр ЯМР ^{13}C (400 MHz, CDCl_3), δ , м. д.: 21.63 (CH_3), 121.40 ($p\text{-C}_6\text{H}_3$), 129.67 ($o\text{-C}_6\text{H}_3$), 130.78 ($m\text{-C}_6\text{H}_4$), 131.91 ($\text{C}(\text{O})\text{-C}_6\text{H}_3$), 133.54 ($o\text{-C}_6\text{H}_4$), 136.80 ($\text{Sb-C}_6\text{H}_4$), 142.80 ($p\text{-C}_6\text{H}_4$), 148.36 ($m\text{-C}_6\text{H}_3\text{-NO}_2$), 165.10 ($\text{C}=\text{O}$).

ИК-спектр (ν , cm^{-1} , таблетка KBr): 3442, 3099 (C-H), 1663 (COO^{as}), 1625, 1542 (NO_2^{as}), 1496, 1456, 1345 (COO^{s}), 1304 (NO_2^{s}), 1179, 1072, 922, 798, 760, 732, 486 (SbC_3), 420 (Sb-O).

Таким образом, окислительным методом по реакции между трис(*para*-толил)сурьмой и 3,5-динитробензойной кислотой в присутствии пероксида водорода было получено соединение $p\text{-Tol}_3\text{Sb}[\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_{2-3,5}]_2$ и было исследовано его строение методами ЯМР и ИК-спектроскопии.

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки РФ, БЧ госзадания, проект FSWR-2023-0025.

Литература

1. Синтез производных $\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{O}_2\text{CR})_2$ с непредельными кислотами и использование дикротоната трифенилсурьмы для получения Sb-содержащих полимеров / А.В. Гушин, А.И. Малеева, В.Р. Вахитов, П.В. Андреев, Н.В. Сомов // Журн. Общ. Химии. 2023. Т. 93, № 2. С. 233-245.

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСА ВКЛЮЧЕНИЯ
НАПРОКСЕН/ β -ЦИКЛОДЕКСТРИН МЕТОДОМ МОЛЕКУЛЯРНОГО
ДОКИНГАД.А. Болвинова^{1,2}, Е.Г. Одинцова²¹*Ивановский государственный университет, Иваново, Россия*²*Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия*

Циклодекстрины (макромолекулы) представляют собой циклические соединения природного характера, которые могут образовывать комплексы включения с различными молекулами («гостями»), встраивая их в свою гидрофобную полость. «Гости» характеризуются своими физико-химическими свойствами, способными изменяться: стабильность, гидрофобность, реакционная способность, растворимость и т.д. В данном исследовании молекулой «гостя» выступает напроксен – противовоспалительное средство, которое широко используется в лекарственной промышленности. Известно, что циклодекстрин служит оболочкой для молекулы напроксена, в результате чего скорость всасывания увеличивается, а также улучшается степень растворения. Проведение инкапсуляции в сверхкритическом (СК) диоксиде углерода позволяет повысить скорость процесса и увеличить выход продукта без использования токсичных растворителей и, соответственно, без многостадийной очистки. В этом направлении активно проводятся экспериментальные исследования, накоплен разноплановый эмпирический материал. Однако системных теоретических исследований до настоящего времени не проводилось.

Цель работы состояла в поиске оптимального положения молекулы напроксена в полости β -циклодекстрина и расчете энергии связывания ($E_{св}$) методом молекулярного докинга.

Поиск оптимального расположения молекулы «гостя» в полости β -циклодекстрина проводился в программном пакете AutoDock 4.2. AutoDock сочетает в себе два метода для достижения этой цели: быструю оценку энергии на основе сетки и эффективный поиск свободных вращений молекул (в зависимости от расположения функциональных $-O-CH_3$ и $-CH_2(CH_3)COOH$ -группы напроксена по отношению к полости β -циклодекстрина). Также проводился расчет основных вкладов в энергию связывания ($E_{св}=E_m+E_{вн}+E_{вр}-E_{св}$): межмолекулярной (E_m), внутренней ($E_{вн}$), свободной энергий ($E_{св}$) и энергий вращения ($E_{вр}$).

Было получено более 10 вариантов ориентации напроксена внутри полости циклодекстрина. На Рисунке 1 представлены примеры комплексов с наименьшей (Комплекс 1) и наибольшей (Комплекс 4) энергией связывания (Рисунок 2), а также два промежуточных состояния. Форма β -циклодекстрина представляет собой тор, напоминающий полый усеченный

конус с двумя различными торцевыми поверхностями: узкой и широкой. Во всех структурах наблюдается встраивание напроксена в полость β -циклодекстрина ароматическими кольцами за счет гидрофобных взаимодействий. Несмотря на то что энергии довольно близки друг другу (разница между наименьшей и наибольшей энергией связывания составляет 0.22 ккал/моль по абсолютной величине), ориентация молекул напроксена внутри полости циклодекстрина изменяется очень сильно. Так, в комплексе 1 напроксен ориентируется $-O-CH_3$ -группой к широкой торцевой поверхности β -циклодекстрина, тогда как в комплексе 4 она ориентирована к его узкой части.

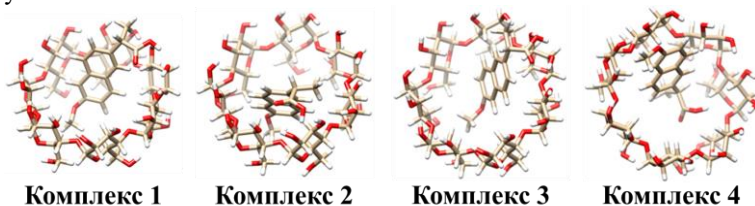


Рисунок 1. Изображения комплексов включения напроксена с β -циклодекстрином.

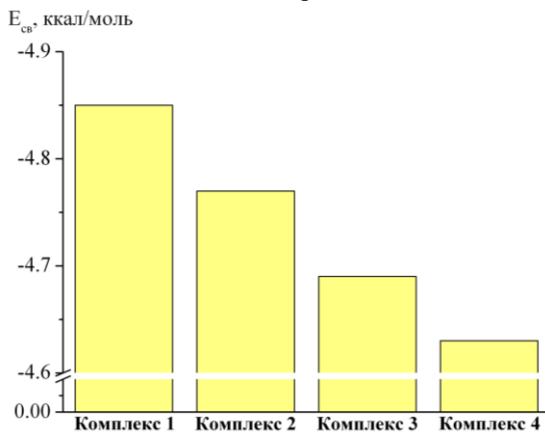


Рисунок 2. Энергии связывания комплексов включения напроксена с β -циклодекстрином.

Полученный наиболее энергетически выгодный комплекс (Комплекс 1) будет взят за основу для построения потенциальной модели, проведения молекулярно-динамического моделирования и изучения поведения данного комплекса в среде сверхкритического флюида.

СРАВНЕНИЕ МЕТОДОВ ОПТИМИЗАЦИИ ПЕРЕХОДНОГО СОСТОЯНИЯ ОБРАЗОВАНИЯ 5Н-ДИГИДРОПИРАНА ИЗ ПРОПЕНА И ДИМЕРА ФОРМАЛЬДЕГИДА

И.В. Вакулин, Д.А. Рахманов

Уфимский университет науки и технологий, Уфа, Россия

С целью уточнения структуры переходного состояния образования гидрированных пиранов по реакции Принса из димера формальдегида и пропена [1], а также расчётных значений энергии активации, нами проведено сравнение ряда неэмпирических методов, использующих современные базисные наборы: MP2/сс-pVDZ, RI-MP2(fc)/aug-cc-pVDZ, MP2/aug-cc-pVDZ и DLPNO-CCSD(T)(fc)/aug-cc-pVTZ//MP2/aug-cc-pVDZ.

Полученные результаты представлены в Табл. 1-2 и на Рис. 2. Исследуемое переходное состояние соответствует стадии дегидратации алкенола с одновременной его циклизацией, общая схема механизма представлена на Рис. 1.

Табл. 1. Энергии Гиббса и энтальпии активации (кДж/моль), вычисленные в различных методах

Метод	$\Delta G_a(298.15K)$	$\Delta H_a(298.15K)$
MP2/сс-pVDZ	17.1	29.6
RI-MP2(fc)/aug-cc-pVDZ	10.4	21.8
MP2/aug-cc-pVDZ	11.9	23.3
DLPNO-CCSD(T)(fc)/aug-cc-pVTZ//MP2/aug-cc-pVDZ	8.8	20.1

Табл. 2. Длины ключевых геометрических параметров (в Å) (см. Рис. 2), оптимизированные в разных методах

Метод	L1	L2	L3
MP2/сс-pVDZ	2.543	3.589	1.347
RI-MP2(fc)/aug-cc-pVDZ	2.624	3.596	1.352
MP2/aug-cc-pVDZ	2.619	3.583	1.351

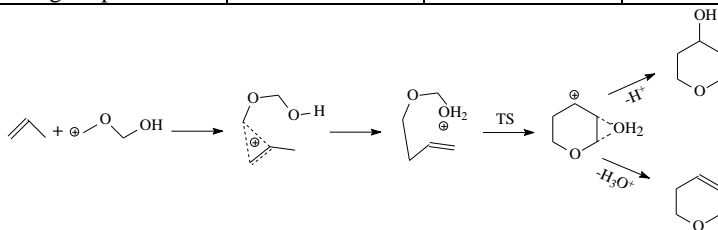


Рис. 1. Схема образования гидрированных пиранов по реакции Принса пропена с димером формальдегида с указанием исследуемого TS

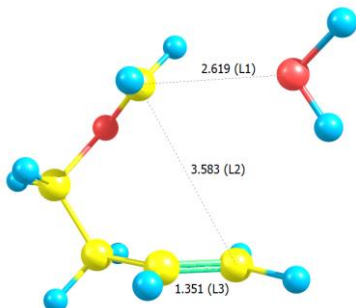


Рис. 2. Структура TS, оптимизированная в методе MP2/aug-cc-pVDZ

Таким образом, метод RI-MP2(fc)/aug-cc-pVDZ даёт наиболее близкие к методу DLPNO-CCSD(T)(fc)/aug-cc-pVTZ//MP2/aug-cc-pVDZ значения энергий Гиббса и энтальпий активации. Геометрия TS во всех представленных методах почти идентична, однако расположение воды в методе MP2/сс-pVDZ несколько отличается, т.к. оно чувствительно к наличию диффузионных функций в базисном наборе.

Литература

1. Вакулин И.В. Квантовохимическое изучение особенностей присоединения димеров формальдегида к алкенам / И.В. Вакулин, О.Ю. Купова, Р.Ф. Талипов // Вестник Башкирского университета. 2011. Т.16. №3. С. 694-697.

© Вакулин И.В., Рахманов Д.А., 2023

УДК 541:544.431:547.841

УТОЧНЕНИЕ ПЕРЕХОДНОГО СОСТОЯНИЯ РЕАКЦИИ ПРИНСА ОБРАЗОВАНИЯ 1,3-ДИОКСАНА ИЗ ЭТИЛЕНА И ДИМЕРА ФОРМАЛЬДЕГИДА

И.В. Вакулин, Д.А. Рахманов

Уфимский университет науки и технологий, Уфа, Россия

Ранее мы уже сообщали об успешном применении концепции TSSS (Transition State Shape Selectivity, селективности по форме переходного состояния) для теоретического прогнозирования селективного катализатора в реакции Принса [1,2]. Развитие предложенного алгоритма, связанное с заменой эмпирического метода расчёта на полуэмпирическое приближение PM6-D3H4, потребовало уточнение структуры переходных состояний лимитирующей стадии образования 1,3-диоксанов из алкенов и димера формальдегида. С использованием приближения RI-MP2(full)/ma-def2-SVP в программе ORCA v4.2.0 нами были уточнены структуры TS модельных реакций формальдегида с этиленом и пропиленом (Рис. 1-2)

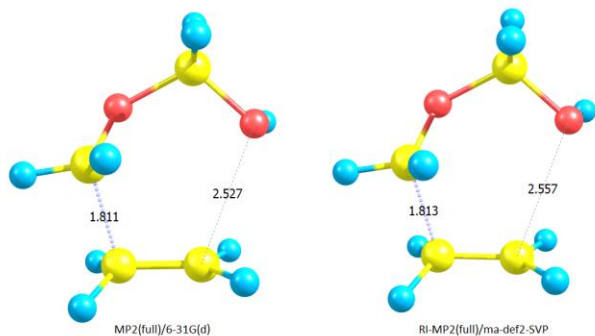


Рис. 1. Структуры исходного и уточнённого переходных состояний для реакции Принса с этиленом

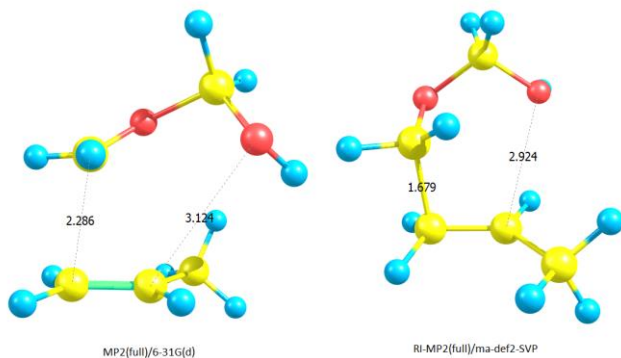


Рис. 2. Структуры исходного и уточнённого переходных состояний для реакции Принса с пропиленом

По данным приближения RI-MP2(full)/ma-def2-SVP структура этиленового TS представляется менее компактной, т.к. во всех случаях длины образующихся связей 1,3-диоксанового цикла несколько длиннее, чем это было найдено ранее в приближении MP2(full)/6-31G(d). Однако структура пропиленового TS, наоборот, более компактна по сравнению с данными метода MP2(full)/6-31G(d). Геометрия этиленового TS почти идентична в обоих методах, а геометрия пропиленового TS сильно отличается как по относительному расположению пропилена относительно димера, так и по длинам связей.

Другим уточнением явился IRC анализ переходных состояний, который показывает, что в случае TS, соответствующего реакции с участием пропилена, именно уточнённое переходное состояние больше соответствует замыканию 1,3-диоксанового цикла.

Литература

1. Vakulin I.V. Features of formation transition states of 1,3-dioxanes by Prins reaction in the pores of synthetic zeolites A and carbon nanotubes / I.V. Vakulin, R.F. Talipov, P.A. Pasko, G.R. Talipova, O.Y. Kupova // *Microporous and Mesoporous Materials*. 2018. V. 270. P. 30-33.
2. Vakulin I.V. Influence of the pore diameter in zeolites on the activation energy of formation of 4-alkyl-1,3-dioxanes in the Prins reaction / I.V. Vakulin, P.A. Pas'ko, R.F. Talipov, G.R. Talipova, O.Y. Kupova // *Kinetics and catalysis*. 2019. V. 60. № 3. P. 320-324.

© Вакулин И.В., Рахманов Д.А., 2023

УДК 547.854

5-КАРБАЛЬДОКСИМ-1,3,6-ТРИМЕТИЛУРАЦИЛ: СИНТЕЗ И ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

А.А. Валеева¹, И.Б. Черникова², М.С. Юнусов²

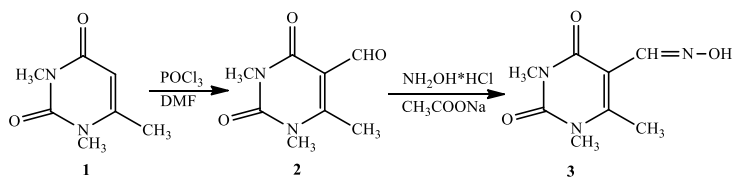
¹ *Стерлитамакский филиал УУНУТ, г. Стерлитамак, Россия*

² *УфИХ РАН, г. Уфа, Россия*

Урацил, как гетероциклическое основание, является важнейшим компонентом нуклеиновых кислот. Помимо этого, сам урацил или его 6-метилпроизводное используются в медицинской практике в качестве иммуностропных препаратов. Хорошо известны в медицине другие модификаты урацила как, например, фторафур и фторурацил, применяемые для лечения онкозаболеваний. Таким образом, модификация урацила перспективна в плане получения ксенобиотиков, способных вовлекаться в синтез РНК или нарушая пиримидиновый обмен влиять на активность ферментов, участвующих в синтезе нуклеиновых кислот. В связи с этим, является актуальным поиск эффективных, технологичных методов синтеза производных урацила.

В настоящей работе приводятся результаты по синтезу и изучению галогенирования 5-карбальдегид-1,3,6-триметилурацила, полученного из 1,3,6-триметилурацила. Формилирование 1,3,6-триметилурацила (**1**) с использованием оксихлорида фосфора [1] и сухого DMF дает производное формулиурацила (**2**) с выходом 44% (схема 1).

Схема 1

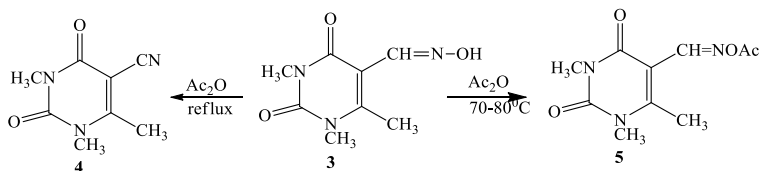


Ранее было показано, что галогенирование 5-карбальдоксим-6-метилурацила $\text{HCl} - \text{H}_2\text{O}_2$ в CH_2Cl_2 при комнатной температуре в течение 3

часов приводит к *N*-гидрокси-6-метилурацил-5-карбоксимидоил хлориду (хлорангидриду гидроксимовой кислоты) с выходом 90% [2]. Однако, в случае оксима **3**, реакция не прошла, был выделен исходный продукт. Использование для галогенирования **3** системы $KCl/H_2O_2 - 20\% H_2SO_4$ при комнатной температуре [3] привело к возврату исходного оксима **3**. Бромирование с применением KBr в аналогичных условиях привело к продукту *inco*-замещения и образованию 5-бром-1,3,6-метилурацила с выходом 80%. Ранее при бромировании 5-формил- и 5-гидроксиметил-6-метилурацилов также наблюдалось *inco*-замещение с образованием 5-бром-6-метилурацила [4]. Хлорирование оксима **3** Cl_2 при 0 °С протекало с образованием неразделимой смеси соединений.

Следует отметить, что другие характерные реакции для оксимной группы, например синтез цианопроизводных, протекает достаточно гладко. Так, кипячение 5-карбальдоксим-1,3,6-триметилурацила (**3**) в растворе Ac_2O приводит к 1,3,6-триметил-5-цианоурацилу (**4**) (схема 2). Проведение нами этой же реакции при 70-80°С приводит к ацильному производному **5** (схема 2).

Схема 2



Таким образом, обнаружено, что окислительное галогенирование и галогенирование молекулярными галогенами 5-карбальдоксим-1,3,6-триметилурацила не приводит к продукту галогенирования по С-атому оксимной группы. Показано, что 5-карбальдоксим-1,3,6-триметилурацил легко вступает в реакцию с Ac_2O и, в зависимости от температуры, приводит к циано- или *O*-ацетатному производному. Полученные результаты расширяют библиотеку соединений класса урацила.

Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки России по теме № 122031400260-7.

Литература

1. Kosaku H., Yukio N., Yukio K., Hirotao S. // *Heterocycles*, V.47. №2., 1998. P. 871.
2. Черникова И.Б., Сагадатов И.З., Юнусов М.С., Талипов Р.Ф. // *Журнал органической химии*. 2019. Т.55. №3. С. 380.
3. Касрадзе В.Г., Игнатьева И.Б., Хуснутдинов Р.А., Супоницкий К.Ю., Антипин М.Ю., Юнусов М.С. // *Химия гетероциклических соединений*. 2012. №7. С. 1095.
4. Черникова И.Б., Хурсан., С.Л., Спирихин Л.В., Юнусов М.С. // *Известия АН. Серия химическая*. 2013. №11. С. 2445.

© Валеева А.А., Черникова И.Б., Юнусов М.С., 2023

УДК 547.1'13

БИС(МОНОХЛОРАЦЕТАТ) ТРИС(ПАРА-ТОЛИЛ)СУРЬМЫ: СИНТЕЗ,
СТРОЕНИЕ

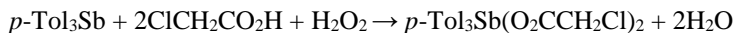
В.Р. Вахитов, А.В. Гуцин

*Национальный исследовательский Нижегородский государственный
университет имени Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия*

Дикарбоксилаты триарилсурьмы типа $Ar_3Sb(O_2CR)_2$ находят широкое применение в различных областях науки. Они активно используются в органическом синтезе в качестве арилирующих агентов в реакциях кросс-сочетания, вступают в сополимеризацию с органическими мономерами, что позволяет получать металлосодержащие полимеры и органические стёкла [1], показывают свою эффективность в фотолитографии, используясь как УФ-резисты, изучаются в направлении использования их в качестве противоопухолевых агентов.

Важной областью применения производных $Sb(V)$ является лечение лейшманиоза. Лейшманиоз - заболевание, вызываемое паразитами рода *Leishmania* и распространенное главным образом в тропических странах. Это заболевание передается человеку и животным через укусы москитов и самок песчаных мух. Паразит развивается в пищеварительном канале кровососущего насекомого, препятствуя прохождению пищи. Когда самка насекомого с заблокированным пищеварительным каналом кусает потенциальную жертву, она не может глотать и вынуждена отрывивать промастиготы лейшманий в ранку на коже. Карбоксилатные фрагменты обеспечивают проникновение лекарственного средства через мембрану инфицированной клетки, а сам дикарбоксилат, являясь прекурсором, восстанавливается до более токсичных производных трехвалентной сурьмы, которые и являются истинным лекарством [2].

В данной работе был осуществлен синтез бис(монохлорацетата) трис(*para*-толил)сурьмы по реакции окислительного присоединения между трис(*para*-толил)сурьмой и монохлоруксусной кислотой в присутствии пероксида водорода в смеси изопропилового спирта с диэтиловым эфиром:



Реакцию проводили при комнатной температуре в течение 24 ч. После перекристаллизации получили бесцветные кристаллы (т. пл. 153°C) с выходом 64%. Данное соединение ранее получалось с применением *t*-BuOOH в качестве окислителя [3].

Для исследуемого дикарбоксилата были выращены монокристаллы и исследовано его строение методом РСА на дифрактометре Rigaku XtaLab. В полученном соединении координация атома сурьмы занимает

промежуточное положение между тригонально-бипирамидальной и тетрагонально-монопирамидальной. Все атомы углерода двух толильных групп при C⁵ и C¹² находятся в экваториальной плоскости основания бипирамиды, а плоскость третьей толильной группы при C¹⁹ развернута под углом 88° (рис. 1).

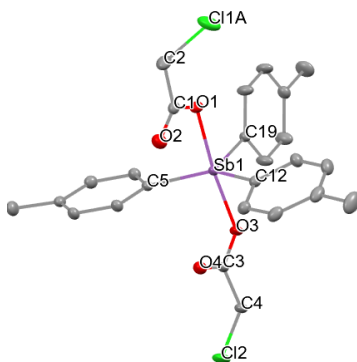


Рис. 1. Структура бис(монохлорацетата) трис(*para*-толил)сурьмы

Также строение полученного соединения было исследовано с помощью физико-химических методов анализа – ¹H и ¹³C ЯМР, ИК-спектроскопии.

Для оценки биологической активности с помощью программы Molinspiration был теоретически подсчитан показатель липофильности logP, который составил 7.02.

Таким образом, по реакции окислительного присоединения между трис(*para*-толил)сурьмой и монохлоруксусной кислотой в присутствии пероксида водорода было получено соединение *p*-Tol₃Sb(O₂CCl₂)₂ и было исследовано его строение методами ЯМР и ИК-спектроскопии, а также РСА.

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки РФ, БЧ госзадания, проект FSWR-2023-0025.

Литература

1. Синтез производных Ph₃Sb(O₂CR)₂ с непредельными кислотами и использование дикротоната трифенилсурьмы для получения Sb-содержащих полимеров / А.В. Гуцин, А.И. Малеева, В.Р. Вахитов, П.В. Андреев, Н.В. Сомов // Журн. общ. химии. 2023. Т. 93, № 2. С. 233-245.
2. Retrospective and Ongoing Researches on Leishmania Antimony Resistance in Algeria / N. Eddaikra, B. Oury, K. Ait-Oudhia, Z. Harrat // Microbial Pathogens and Strategies for Combating them: Science, Technology and Education. 2013. P. 678-689.
3. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Ефремов А.Н. Синтез и строение дикарбоксилатов трифенил- и трис(*para*-толил)сурьмы // Коорд. химия. 2021. Т. 47, № 5. С. 293–299.

СИНТЕЗ И ПРЕВРАЩЕНИЯ 3-ОКСИИМИНО-ПРОИЗВОДНЫХ ГЛИЦИРРЕТОВОЙ КИСЛОТЫ

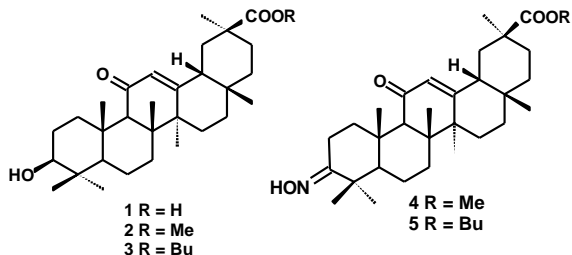
Л.О. Галимьянова¹, Э.Р. Каримова^{1,2}, Л.А. Балтина²

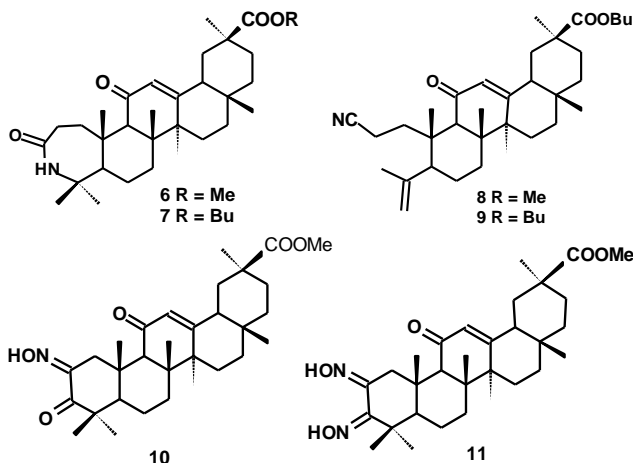
¹ФГБОУ ВО Башкирский государственный университет, г. Уфа, Россия

²ФГБУН Уфимский институт химии УФИЦ РАН, г. Уфа, Россия

Глицирретиновая кислота (ГЛК) (**1**) – агликон глицирризиновой кислоты (ГК) – основного компонента корней солодки (*Glycyrrhiza glabra L.*, *Gl. uralensis Fisher*) (*Leguminosae*) относится к числу лидирующих пентациклических тритерпеноидов, используемых в качестве основы для получения новых биологически активных веществ, представляющих интерес для медицины в качестве противовоспалительных, противоазвенных, противоопухолевых, гепатопротективных, антидиабетических, противомикробных и др. агентов [1,2].

Настоящая работа посвящена синтезу А-модифицированных производных ГЛК. В качестве исходных субстратов использовали метиловый (**2**) и бутиловый (**3**) эфиры ГЛК, которые окисляли пиридинийдихроматом до 3-кетонров и превращали в 3-оксиимины (**4**) и (**5**) реакцией 3-оксо-производных с $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ в пиридине при кипячении. Перегруппировкой 3-оксииминов по Бекману типа 1 синтезированы 3-деокси-3 α -гомо-3 α -аза-производные (**6**) и (**7**). Перегруппировка Бекмана типа 2 соединений (**4**) и (**5**) при кипячении с *p*-TsCl в пиридине привела к 3-циано-3,4-секо-производным (**8**) и (**9**). Реакцией метилового эфира 3-оксо-ГЛК с изоамилнитритом в трет-бутаноле в присутствии *t*-BuOK получен 3-оксо-2-оксиим (**10**), который при кипячении с $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ в пиридине образует 2,3-диоксим (**11**) (выходы 70-75%). Структуры полученных соединений подтверждены спектральными методами и элементарным анализом.





Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 21-53-52004 МНТ_а).

Литература

1. Толстикова Г.А., Балтина Л.А., Гранкина В.П., Кондратенко Р.М., Толстикова Т.Г. Солодка: биоразнообразие, химия, применение в медицине. Новосибирск: Акад. Изд-во «Гео», 2007. - 311 с.
2. Xu B., Wu G.-R., Zhang X.-Y., Yan M.-M., Zhao R., Xue N.-N., Fang K., Wang H., Chen M., Guo W.-B., Wang P.-L., Lei H.-M. An overview of structurally modified glycyrrhetic acid derivatives as antitumor agents. *Molecules*, 2017, 22, 924- 948.

© Галимьянова Л.О., Каримова Э.Р., Балтина Л.А., 2023

УДК 547.833.3

СИНТЕЗ НОВЫХ 1,2,3-ТРИАЗОЛОВ НА ОСНОВЕ N-МАЛЕОПИМАРИМИД ЗАМЕЩЕННЫХ ПРОТЕИНОГЕННЫХ АМИНОКИСЛОТ

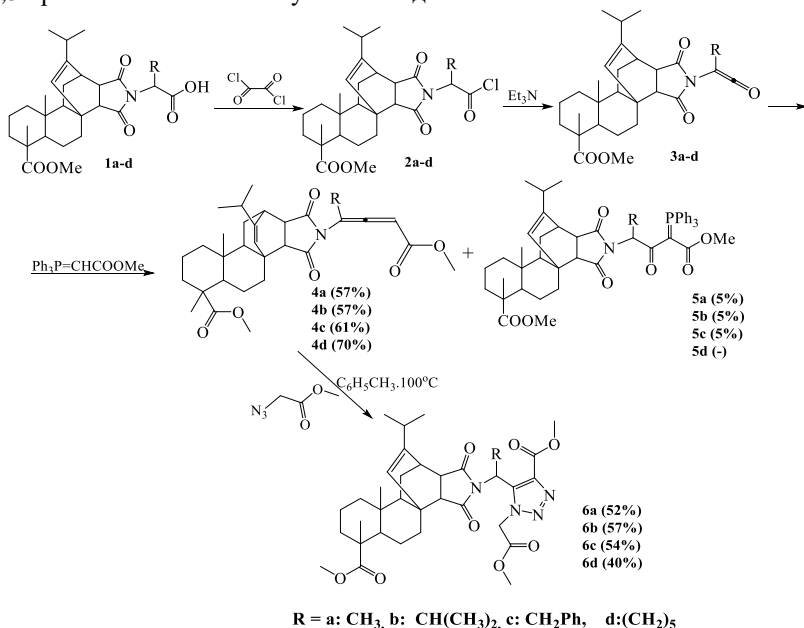
Г.М. Гиндуллина¹, И.М. Сахаутдинов²

¹ Уфимский Университет Науки и Технологий, Уфа, Россия

² Уфимский Институт химии УФИЦ РАН, Уфа, Россия

В последнее время 1,2,3-триазолы так же стали объектом изучения в гетероциклической химии вследствие применения их в синтетической органической химии и фармакологическим свойствам. Это наиболее большая группа фунгицидов, ингибиторов синтеза стероидов. 1,2,3-триазольное кольцо играет важную роль в повышении биологической активности за счет умеренного дипольного характера, возможности образования водородных связей, устойчивости к окислительно-

восстановительным реакциям [1]. Благодаря этим соединениям идут поиски совершенно новых анальгетиков, которые не имеют каких-либо нежелательных побочных действий. Создаются комбинированные анальгетики. По этой причине изучение реакционной способности, введение функциональных групп в молекулу с целью получения на их основе новых 1,2,3-триазолов является актуальной задачей.



Аллоеноаты **4a-d** были получены на основе N-малеопимаримидзамещенных протеиногенных аминокислот: α-аланина, валина, фенилаланина и аминоксановой кислот. Соединения с 1,2,3-триазольным кольцом **6a-d** синтезированы путем 1,3-диполярного циклоприсоединения аллоеноатов **4a-d** с метил-2-азидоацетатом при кипячении в толуоле. Структуры полученных соединений подтверждены спектральными данными.

Работа выполнена при финансовой поддержке госзадания № 122031400278-2 с использованием оборудования Центра коллективного пользования «Химия» Уфимского института химии УФИЦ РАН.

Литература

1. Wu G.L., Wu Q.P. A Mild Multi-Component Reaction for the Synthesis of 4,5-Disubstituted 1H-1,2,3-Triazoles from Phosphonium Salts, Aldehydes, and Sodium Azide // *Synthesis*. – 2018. – V. 50. – P. 2768–2774.

© Гиндуллина Г.М, Сахаутдинов И.М., 2023

УДК 547.823

КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ 3-ГИДРОКСИПИРИДИНА

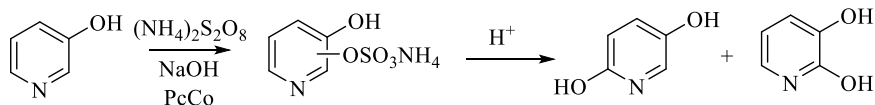
Ю.К. Горшкова¹, Ю.З. Хазимуллина², А.Э. Сабирова¹

¹Уфимский Университет Науки и Технологий, г. Уфа, Россия

²Уфимский Институт химии РАН, г. Уфа, Россия

Азотсодержащие гетероциклические соединения входят в состав практически всех лекарственных препаратов вследствие своей высокой фармакологической активности. Так, одними из действующих веществ многих противовоспалительных препаратов являются производные пиридина с ОН-группой [1, 2]. Поэтому разработка оксипроизводных данного класса соединений является актуальной задачей.

Окисление 3-гидроксипиридина может проводить с помощью реакции Эльбса с помощью катализатора – фталоцианина кобальта (0,01 мас. %):



В результате реакции окисления образуется промежуточный продукт 2-гидроксипиридинилсульфат с выходом 70%, после реакции последующего кислотного гидролиза в реакционной смеси обнаружены 3,6-дигидроксипиридин (51%) и минорные количества 2,3-дигидроксипиридина. Индивидуальность указанных соединений идентифицирована с помощью ЯМР-спектроскопии, чистота установлена методом газо-жидкостной хроматографии.

Литература

1. Арзамасцев А.П. Фармацевтическая химия. Москва, 2004 г. 662 с.
2. Liang Wang, Dong-Yan Dai, Qun Chen, and Ming-Yang He. Rapid, Sustainable, and Gram-Scale Synthesis of Phenols Catalyzed by a Biodegradable Deep Eutectic Mixture in Water // Asian Journal of Organic Chemistry, 2013, 2(12), pp. 1040–1043.

© Горшкова Ю.К., Хазимуллина Ю.З., Сабирова А.Э., 2023

УДК 547.841.5/66

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА СЕЛЕКТИВНОСТЬ ОБРАЗОВАНИЯ 4,4-ДИМЕТИЛ-1,3-ДИОКСАНА В ПРИСУТСТВИИ СИНТЕТИЧЕСКОГО ЦЕОЛИТА МАРКИ NaA В ПРОТОЧНОМ РЕЖИМЕ

Р.Ф. Докучаева, А.Ф. Шайхутдинова, А.Х. Латыпов, А.Х. Фаттахов,
Р.Ф. Талипов

Уфимский университет науки и технологий, Уфа, Россия

Одним из важных мономером в крупнотоннажном производстве синтетического каучука является изопрен. Из нескольких основных способов получения изопрена является термокаталитическое разложение

4,4-диметил-1,3-диоксана (ДМД), синтезируемого из изобутилена/трет-бутанола и формальдегида по реакции Принса в присутствии фосфорной кислоты [1]. В работах [2,3] показано увеличение селективности образования ДМД в присутствии цеолита марки NaA в стационарном режиме.

Целью данной работы стал поиск оптимальной температуры по содержанию целевого ДМД для цеолита марки NaA в проточном режиме при повышении давления.

В нашей работе водные растворы реagens, содержащий 22% формальдегида, 3% фосфорной кислоты и 35 % трет-бутанола пропускали через трубчатый реактор с цеолитом в течение одного часа с ОСПС 0,72 ч⁻¹ при давлении 10 атм.

Эксперименты показывают, что оптимальной по содержанию целевого ДМД и конверсии формальдегида является температура 140 °С (табл 1).

Таблица 1

№ опыта	Температура, °С	Селективность образования ДМД, % масс.	Конверсия по формальдегиду, %	Выход ДМД, % масс.
1	110	54	21	11
2	120	73	40	29
3	130	72	46	33
4	140	65	65	42
5	150	60	66	40

Литература

1. Огородников С.К., Идлис Г.С. // Производство изопрена, Л.: Химия, 1973., 296 с.
2. Латыпов А.Х., Юмагузина О.И., Яковлева Я. А., Фаттахов А.Х., Талипов Р.Ф. Синтез 4,4-диметил-1,3-диоксана в присутствии модифицированного цеолита марки NaA в проточном режиме // Достижения молодых ученых: химические науки: Тезисы докладов VII Всероссийской (заочной) молодежной конференции, Уфа, 19–20 мая 2022 года. – Уфа: Башкирский государственный университет, 2022. – С. 89.
3. Латыпов А.Х., Яфаев Э.М., Хайртдинова Р.Ф. Фаттахов А.Х., Талипов Р.Ф. Синтез 4,4-диметил-1,3-диоксана в присутствии модифицированного цеолита марки NaA в проточном режиме // Проблемы и достижения химии кислород- и азотсодержащих биологически активных соединений: Сборник тезисов VI Всероссийской молодежной конференции, Уфа, 17–18 ноября 2022 года. – Уфа: ФГБОУ ВО "УУНиТ", 2022. – С. 51.

© Докучаева Р.Ф., Шайхутдинова А.Ф., Латыпов А.Х., Фаттахов А.Х., Талипов Р.Ф., 2023

УДК 547.83

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ПРОИЗВОДНЫХ ДИГИДРОПИРИМИДИН-4,6(1*H*,5*H*)-ДИОНОВ С ДИЭТИЛХЛОРЕТИЛФОСФОНАТОМ

В.Э. Епифанцева, А.С. Скрылькова, Д.М. Егоров

Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), кафедра органической химии, Санкт-Петербург, Россия

Пиримидины имеют широкую область применения, так как участвуют во многих биологических процессах. Например, тимин и урацил, которые входят в состав нуклеотида. Подтверждено, что соединения, в структуре которых присутствует пиримидиновый фрагмент, обладают антибактериальной, противогрибковой и анти-ВИЧ активностью [1]. Среди производных пиримидина в последнее время наблюдается большой интерес к продуктам конденсации тиобарбитуровой кислоты с различными альдегидами, благодаря широкому спектру биологической активности: противогрибковой, противосудорожной, противовоспалительной, противоопухолевой и использованию их в качестве платформ в синтезе других биологически активных соединений. Введение фосфорного фрагмента может не только расширить спектр биологической активности, а также увеличить растворимость полученных соединений и снизить токсичность соединений. Поэтому разработка новых подходов к модификации дигидропиримидин-4,6(1*H*,5*H*)-дионов фосфорсодержащим фрагментом, является актуальной задачей органической химии.

Взаимодействием диэтилхлорметилфосфоната (2) с производными тиобарбитуровой кислоты (1 а-б) нами были получены новые фосфорилированные соединения (3а-б). Реакция проводилась при комнатной температуре в бензоле в присутствии карбоната калия и полностью протекала в течении 5-6 часов, контроль реакции осуществлялся методом ЯМР-спектроскопии на ядрах ^{31}P с внешним стандартом. Образовавшийся осадок отфильтровывали, а раствор упаривали на ротационном испарителе. Фосфорилированные продукты перекристаллизовывали из изопропилового спирта, выходы полученных соединений (3 а-б) варьировались в диапазоне 92-95%.

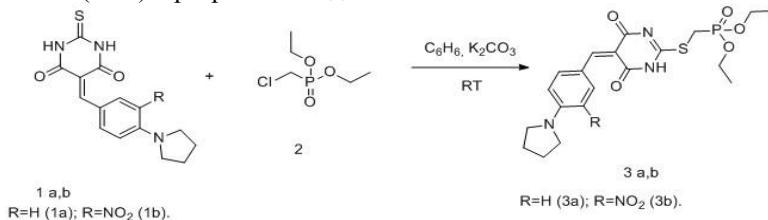


Рисунок 1. Схема получения новых диэтил (*E*)-((5-(3-*R*-4-(пирролидин-1-ил)бензилиден)-4,6-диоксо-1,4,5,6-тетрагидропиримидин-2-ил)метил)фосфонатов

Строение полученных соединений было подтверждено методом ЯМР-спектроскопии на ядрах ^1H , ^{13}C и ^{31}P . На рисунке 2 представлен спектр ЯМР ^{13}C (ДМСО- d_6) диэтил (Е)-(((5-(3-нитро-4-(пирролидин-1-ил)бензилиден)-4,6-диоксо-1,4,5,6-тетрагидропиримидин-2-ил)тио)метил)фосфоната, где можно увидеть характерные константы спин-спинового взаимодействия атома углерода с ядром фосфора у $\text{P}-\text{CH}_2$ ($^1J_{\text{CP}} \sim 153.87$ Гц) и $\text{O}-\text{CH}_2$ ($^2J_{\text{CP}} \sim 6.28$ Гц). Атака по атому S подтверждается наличием константы спин-спинового взаимодействия атома фосфора с атомом углерода во 2 положении ($^3J_{\text{CP}} \sim 5.85$ Гц).

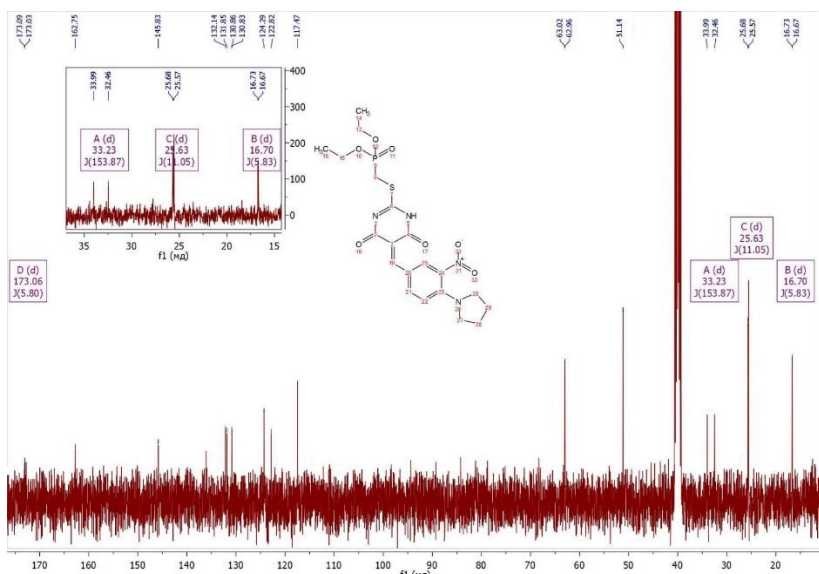


Рисунок 2. Спектр ЯМР ^{13}C (ДМСО- d_6) диэтил (Е)-(((5-(3-нитро-4-(пирролидин-1-ил)бензилиден)-4,6-диоксо-1,4,5,6-тетрагидропиримидин-2-ил)тио)метил)фосфоната.

Работа выполнена в рамках базовой части государственного задания Министерства образования (№ 785.00.X6019) с использованием оборудования ИЦ СПбГТИ (ТУ).

Литература

- Осипов А.О., Пурыгин П.П., Дубищев А.В., Осипова А.А. Фармакологическая активность производных пиримидина // Вестник СамГУ – Естественнонаучная серия. 2011. Т.89. №8. С. 167-171.

© Епифанцева В.Э., Скрылькова А.С., Егоров Д.М., 2023

УДК: 547.979.733

СИНТЕЗ КАТИОННЫХ ПОРФИРИНОВ НА ОСНОВЕ 5,10,15,20-ТЕТРА(4-ПИРИДИЛ)ПОРФИРИНА

Е.А. Ефимова, А.С. Смирнов, Н.Л. Печникова

Ивановский государственный химико-технологический университет,

г. Иваново, Россия

В последнее время благодаря своим уникальным свойствам, таким как химическая и термическая стабильность и низкая летучесть, ионные жидкости (ИЖ) используются в качестве реакционной среды в синтезе органических соединений, а также для создания гибридных функциональных материалов. Одними из таких структур являются катионные порфирины, объединяющие в себе свойства исходных структурных единиц. Подобные соединения нашли применение в качестве эффективных фотосенсибилизаторов в ФДТ ряда онкозаболеваний и в антимикробной ФДТ, для регенерации синглетного кислорода, а также при разработке умных самовосстанавливающихся материалов и систем доставки лекарств.

Для получения гибридных функциональных соединений были синтезированы катионные порфирины на основе 5,10,15,20-тетра(4-пиридил)порфирина (Т₄РуР) и бромалканов с длиной цепи C₆-C₉. Реакцию проводили в ДМФА в среде азота в течение 8-12 часов, выход синтезированных соединений варьировался в интервале 23-49%. Контроль за протеканием реакции осуществляли регистрацией масс-спектров реакционной массы до появления интенсивных сигналов, соответствующих положительно-заряженной части катионных порфиринов.

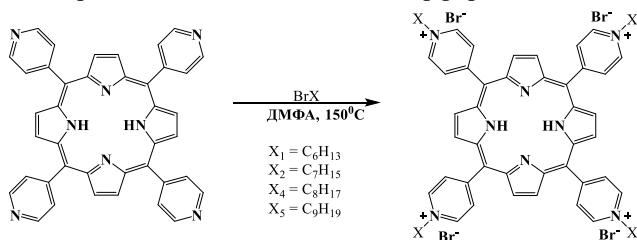


Рис 1. Схема реакции синтеза катионных порфиринов на основе Т₄РуР и 1-бромгексана.

Структура и чистота всех синтезированных соединений подтверждена методами электронной и ¹H ЯМР-спектроскопии, а также масс-спектрометрии.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ (проект № 22-23-01076).

© Ефимова Е.А., Смирнов А.С., Печникова Н.Л., 2023

УДК 54.057:544.137:546.562

НОВЫЙ МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИЙ КАРКАСНЫЙ ПОЛИМЕР НА ОСНОВЕ β -ДИКЕТОННОГО ЛИНКЕРА И ИОНОВ МЕДИ Cu^{2+}

А.Э. Заворотько, А.С. Крупин, Ю.Г. Галяметдинов

*Казанский национальный исследовательский технологический университет,
г. Казань, Россия*

Металлорганические каркасные полимеры являются новым классом гибридных пористых материалов, получаемых методом самосборки из растворов солей металлов и органических лигандов. Огромный потенциал фундаментального и прикладного применения делает подобные соединения одной из наиболее перспективных отраслей изучения в координационной химии [1].

В подавляющем большинстве исследований в качестве органических линкеров выступают карбоксильные лиганды. Однако карбоксилаты металлов обладают меньшими значениями констант устойчивости, по сравнению с β -дикетонатными аналогами. Поэтому целью данного исследования был синтез нового металл-органического каркасного полимера на основе синтезированного нами ранее 1,4-ди-(2,2-диацетил)-бензола (рис.1):

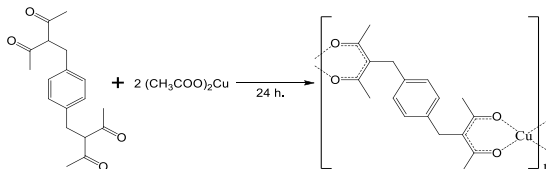


Рисунок 1. Схема синтеза МОКП на основе β -дикетонного линкера и ионов меди Cu^{2+}

Состав и структура синтезированных соединений были подтверждены при помощи ИК-спектроскопии, ЭПР-спектроскопии, элементного анализа. В дальнейшем нами планируется синтез новых координационных полимеров путем варьирования ионов металлов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках государственного задания на оказание государственных услуг (выполнение работ) от 29.12.2022 г. № 075-01508-23-00. Тема исследования «Создание научных основ получения новых мультифункциональных материалов широкого спектра применения».

Литература

1. Safaei, M., Foughi, M.M., Ebrahimpour, N., et al. / A review on metal-organic frameworks: Synthesis and Applications. // Trends in Analytical Chemistry. – 2019. – Vol. 118. – P.401-425.

© Заворотько А.Э., Крупин А.С., Галяметдинов Ю.Г., 2023

УДК 547.841+54.44

ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК ЦЕОЛИТА HNaA НА СЕЛЕКТИВНОСТЬ
ОБРАЗОВАНИЯ 4,4-ДИМЕТИЛДИОКСАНА-1,3 ИЗ ТРЕТ-БУТАНОЛА

Р.Р. Исмагилов, А.Л. Сайфутдияров, В.С. Тухватшин, Р.Ф. Талипов

Уфимский университет науки и технологий, г. Уфа, Россия

Ведущим на сегодняшний день методом получения изопрена, базирующимся на разложении 4,4-диметил-1,3-диоксана (ДМД), является диоксанный метод. В свою очередь, ДМД синтезируют по реакции Принса из С-4 фракции (2-метилпропен или *трет*-бутанол) и формальдегида. Достоинством указанного метода является небольшие энергетические затраты. Однако существенным недостатком указанного способа производства изопрена является его не высокая селективность (не превышает 70%) из-за образования побочных продуктов (гидрированных пиранов, 1,3-диолюв и т.д.) на стадии образования ДМД [1, 2].

Ранее с применением принципа transition state shape selectivity была теоретически доказана возможность увеличения избирательности образования 1,3-диоксанов в присутствии пористых материалов [3].

Поэтому в данной работе проведена линейная оптимизация параметров получения 4,4-диметил-1,3-диоксана при конденсации формальдегида с *трет*-бутанолом в присутствии цеолитов HNaA.

По каждому из параметров реакции формальдегида с *трет*-бутанолом - время проведения реакции, температура, содержание цеолита, соотношение реагентов - были получены зависимости селективности по ДМД от оптимизируемого параметра (все остальные параметры при этом оставались фиксированными). Затем на каждой из зависимостей определялся экстремум, соответствующий оптимальным параметрам проведения реакции: время реакции (130-140 мин), температура (170-175°C), содержание цеолита (4-5% мас.), соотношение реагентов ($t\text{-BuOH/CH}_2\text{O} = 1/2,0$). Так, при проведении конденсации *трет*-бутанола с формальдегидом в указанных условиях в присутствии цеолита HNaA, селективность образования ДМД достигает значения 97%.

Литература

1. Платэ Н.А., Сливинский Е.В. Основы химии и технологии мономеров. - М: Наука, 2002, 696 с.
2. Талипов Р.Ф., Сафаров М.Г. Башкирский химический журнал. 1997. 3, 10.
3. Вакулин И.В., Пасько П.А., Талипов Р.Ф., Талипова Г.Р., Купова О.Ю. Кинетика и катализ. 2019. 3, 340.

© Исмагилов Р.Р., Сайфутдияров А.Л., Тухватшин В.С., Талипов Р.Ф., 2023

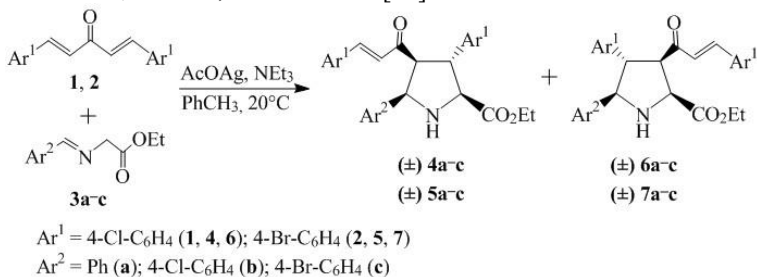
НЕОБЫЧНЫЙ РЕГИОИЗОМЕР В РЕАКЦИИ 1,3-ДИПОЛЯРНОГО
ЦИКЛОПРИСОЕДИНЕНИЯ АРИЛАЛЬДИМИНОВ ЭТИЛОВОГО ЭФИРА
ГЛИЦИНА К *ПАРА*-ЗАМЕЩЕННЫМ ДИБЕНЗИЛИДЕНАЦЕТОНАМ

В.А. Калязин, Е.В. Безрукова, С.Г. Кострюков, Е.В. Маркушова

ФГБОУ ВО «МГУ им. Н.П. Огарёва», г. Саранск, Россия

1,3-Диполярное циклоприсоединение можно назвать одной из фундаментальных реакций в органической химии [1, 2]. Особое внимание привлекает процесс каталитического асимметрического циклоприсоединения образующихся *in situ* в процессе металлокатализа азометинилидов (диполей), поскольку позволяет создать мощную и ориентированную на разнообразие продуктов стратегию синтеза [3]. Это дает возможность конвергентного построения многочисленных вариантов замещенных пяти- или шестичленных азотсодержащих гетероциклов стереоконтролируемым образом [4,5]. Многие из этих соединений являются очень важными фармацевтическими препаратами [6], природными алкалоидами [7] и строительными блоками в органическом синтезе [8].

Следует отметить, что в случае циклоприсоединения азометинилидов большинство работ описывают различные вариации стереоселективности процесса [9], однако примеров обратной региоселективности, при которой акцептор алкена и эфирная группа диполя расположены в конечном соединении вициально, не так много [10].



Нами было исследовано поведение *para*-замещенных производных дибензилиденацетона в условиях катализируемой серебром реакции 1,3-диполярного циклоприсоединения. Реакция алкенов **1**, **2** с эквимольным количеством ариальдиминов **3a–c** проводили в толуоле в присутствии ацетата серебра и полутораэквивалентного избытка триэтиламина, без доступа света. Ход реакции контролировали методом ТСХ. В качестве основного продукта во всех случаях получались рацемические смеси 5-арилпролинов **4a–c**, **5a–c** (90–93%). Кроме продукта реакции с «нормальной» региоселективностью было обнаружено образование региоизомерного

циклоаддукта **6a-c**, **7a-c** в количестве ~7–10% по данным ЯМР ^1H спектроскопии. Полученные соединения были выделены в индивидуальном виде методом флеш-хроматографии.

Строение полученных циклоаддуктов устанавливали методами ИК, ЯМР ^1H и ^{13}C спектроскопии. Так, в ИК-спектрах этих соединений присутствуют интенсивные полосы поглощения при ~1610–1620 cm^{-1} , отвечающие валентным колебаниям кето-группы, сопряженной с двойной связью. Сама двойная связь проявляется в виде полосы средней силы в диапазоне ~1650–1680 cm^{-1} . Сложноэфирная группа обнаруживается по интенсивным полосам колебаний C=O и C-O-C при ~1730–1737 cm^{-1} и ~1200–1215 cm^{-1} . Валентные колебания NH-группы проявляются слабой полосой при ~3300–3420 cm^{-1} .

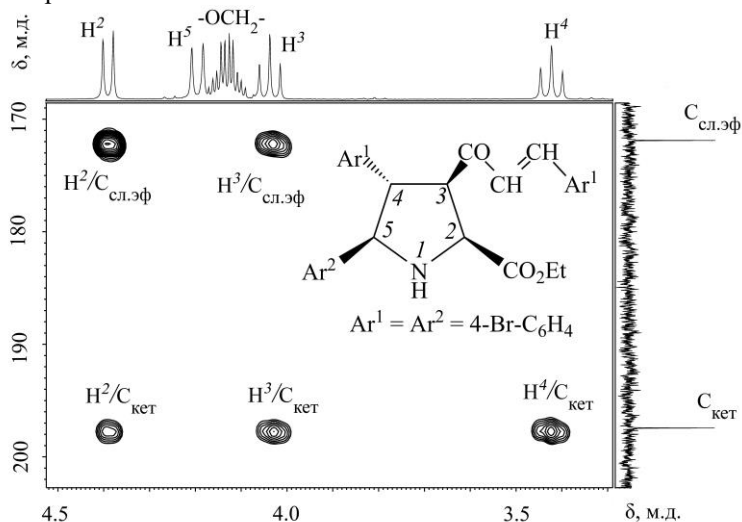


Рисунок 1. Фрагмент $^1\text{H} - ^{13}\text{C}$ НМВС спектра соединения **6c**

Ключевыми для определения региоселективности циклоприсоединения являются корреляции второго и третьего порядка между атомами углерода кетонной и сложноэфирной групп и протонами пирролидинового цикла (Рисунок 1). Так, наличие корреляции третьего порядка между углеродом кето-группы и протонами H^2 и H^4 , и второго порядка между тем же атомом углерода и протоном H^3 однозначно определяет положение кето-группы пирролидинового кольца. Кроме того следует отметить отсутствие корреляции между кето-группой и протоном H^5 , что было характерно для основного региоизомера.

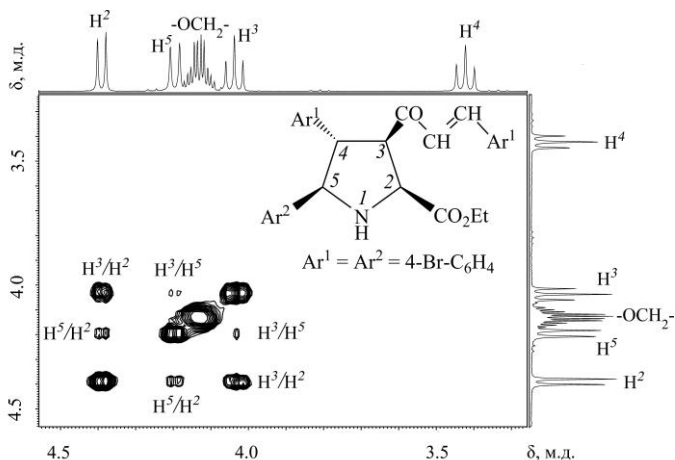


Рисунок 2 – фрагмент $^1\text{H} - ^1\text{H}$ NOESY спектра соединения **6c**

Пространственное строение устанавливали посредством NOESY-эксперимента (Рисунок 2). Взаимодействие H^3/H^2 указывает на *цис*-конфигурацию данной пары протонов. Еще два кросс-пика характеризуют относительное *цис*-расположение между парами протонов H^5-H^2 и H^3-H^5 соответственно, что надежно подтверждает конфигурацию данного соединения. Эти выводы подтверждаются из анализа взаимодействия *орто*-протонов арильных заместителей в положениях 4 и 5 между собой и с протонами пирролидинового цикла. Так, не наблюдается взаимодействия *орто*-протонов соседних арильных циклов, что говорит об их расположении по разные стороны пирролидинового цикла. Также для *орто*-протонов заместителя в положении 4 наблюдается взаимодействие с протонами H^3 , H^4 и H^5 , а для арила в положении 5 – с протонами H^4 и H^5 , что подтверждает выводы о строении данного соединения. Сигналы протонов *орто*-положения арильных заместителей определялись на основании $^1\text{H}-^{13}\text{C}$ НМВС спектра, как единственные сигналы ароматической части спектра, имеющие корреляции третьего порядка с углеродами C^4 и C^5 пирролидина.

Исходя из строения минорного региоизомера можно предположить, что он также, как и основной изомер, образуется в ходе согласованного 1,3-дипольного циклоприсоединения, через генерацию металлодиполя *син,син*-конфигурации и его *эндо*-подход к алкену при координации иона серебра в переходном состоянии с кислородом кето-группы.

Литература

1. Huisgen R. 1,3-Dipolar Cycloadditions. Past and Future // *Angewandte Chemie* 1963. V. 2, № 10. P. 565–598.

2. Breugst M., Reissig H.-U. The Huisgen Reaction: Milestones of the 1,3-Dipolar Cycloaddition // *Angewandte Chemie* 2020. V. 59, № 30. P. 12293–12307.
3. Schreiber S.L. Target-Oriented and Diversity-Oriented Organic Synthesis in Drug Discovery // *Science* 2000. V. 287, № 5460. P. 1964–1969.
4. Hashimoto T., Maruoka K. Recent Advances of Catalytic Asymmetric 1,3-Dipolar Cycloadditions // *Chem. Rev.* 2015. V. 115, № 11. P. 5366–5412.
5. Adrio J., Carretero J.C. Novel dipolarophiles and dipoles in the metal-catalyzed enantioselective 1,3-dipolar cycloaddition of azomethine ylides // *Chem. Commun* 2011. V. 47, P. 6784–6794.
6. Kuhnert M., Blum A., Steuber H. Privileged Structures Meet Human T-Cell Leukemia Virus-1 (HTLV-1): C₂-Symmetric 3,4-Disubstituted Pyrrolidines as Nonpeptidic HTLV-1 Protease Inhibitorset // *J. Med. Chem.* 2015. V. 58, № 11. P. 4845–4850.
7. Daly J.W., Spande T.F., Garraffo M. Alkaloids from Amphibian Skin: A Tabulation of Over Eight-Hundred Compounds // *J. Nat. Prod.* 2005. V. 68, № 10. P. 1556–1575.
8. Panday S.K. Advances in the chemistry of proline and its derivatives: an excellent amino acid with versatile applications in asymmetric synthesis // *Tetrahedron: Asymmetry* 2011. V. 22, № 20–22. P. 1817–1847.
9. Adrio J., Carretero J.C. Stereochemical diversity in pyrrolidine synthesis by catalytic asymmetric 1,3-dipolar cycloaddition of azomethine ylides // *Chem. Commun* 2019. V. 55, P. 11979–11991.
10. Shen C., Yang Y., Wei L. et al. Kinetic Resolution of Alkylidene Norcamphors via a Ligand-Controlled Umpolung-Type 1,3-Dipolar Cycloaddition // *iScience.* 2019. V. 11. P. 146–159.

© Калязин В.А., Безрукова Е.В., Кострюков С.Г., Маркушова Е.В., 2023

УДК 547.92

СИНТЕЗ β-НАФТИЛХЛОРАЦЕТАТА

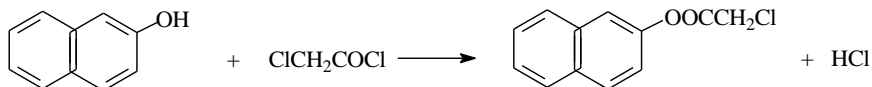
М.Ф. Кахарова¹, А.У. Чориев¹, М.Г. Абдуллаев², У.Э. Бахронов¹

¹*Каршинский государственный университет, г. Карши, Узбекистан*

²*Дагестанский государственный университет, г. Махачкала, Россия*

По данных литературных анализа показал, что многие ацильные производные β-нафтола обладают биологической активностью широкого спектра действия. Необходимо расширить круг ацильных производных β-нафтола для выявления наиболее эффективных в плане биологической активности представителей этого соединений. В качестве ацилирующих реагента были использованы хлорацетил хлорида. β-Нафтилхлорацетат синтезировали из β-нафтола и хлорацетилхлорида используемых в органическом синтезе, и в различных областях промышленности и сельского хозяйства [1]. В литературе не имеются сведения о хлорацетилировании тимола, поэтому учеными были изучены эти реакции в присутствии каталитических количеств кислот Льюиса. В ходе исследований были изучены направление реакций, зависимость состава и количества образующихся хлорацетил производных от природы и

количества катализатора, а также от температуры. В частности выявлены оптимальные условия проведения реакций хлорацетилирования тимола. При проведении хлорацетилирования тимола без катализатора в гептане в течение 24 часов при 99°C с выходом 93% был получен продукт О-хлорацетилирования β-нафтилхлорацетат:



Строение продукта было доказано ИК- и ¹H-ЯМР- спектрами. В ИК-спектре β-нафтилхлорацетата валентные колебания карбонильной группы дают пики при 1773 см⁻¹, связи С-О-С – при 1142 см⁻¹, связи =СН в ароматическом кольце при 3058 см⁻¹, связей С=С при 1599-1507 см⁻¹. Деформационные колебания группы двух соседних СН- групп в ароматическом кольце образуют частоты поглощения в области 861-809 см⁻¹. В ¹H ЯМР-спектре полученного β-нафтилхлорацетата имеются сигналы протонов метиленовых групп при 4,33 м.д. (2H, с., СН₂) и 7,47 м.д. (1H, с., 6-СН) подвергаются двойная связь С=С нафталинового кольца.

Литература

1. Садикова С.Б., Абдушукуров А.К., Чориев А.У. Хлорацетилирование гидрохинона и его эфиров кислотами Льюиса *Universum: Химия и биология* Российская Федерация. ООО "МЦНО" // №5(59). 2019. – С.52-56.

© Кахарова М.Ф., Чориев А.У., Абдуллаев М.Г., Бахронов У.Э., 2023

УДК 547.87

КАТАЛИТИЧЕСКИЕ ПОДХОДЫ К СИНТЕЗУ ПОЛИАЗАПОЛИЦИКЛОВ НА ОСНОВЕ ТЕТРААЗАДЕКАЛИНА

В.Ю. Кирсанов¹, Э.А. Рахимова², Е.Б. Рахимова¹

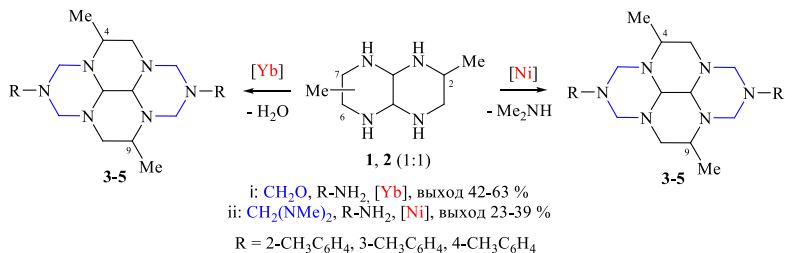
¹*Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН, Уфа, Россия*

²*Уфимский государственный нефтяной технический университет, Уфа, Россия*

Известно [1], что реакция 1,4,5,8-тетраазадекалина с метилакрилатом позволяет получить стереоизомерные тетразапергидропирены. Межмолекулярная циклизация *N,N*-бис(метоксиметил)-*N*-алкиламинов или рециклизация 1,3,5-трициклоалкил-1,3,5-триазинов с 1,4,5,8-тетраазадекалином в присутствии катализаторов приводит к гексазапергидропиренам [2]. Интерес к синтезу *N*-полициклов пергидропиренового ряда вызван возможностью их практического

использования в качестве соединений с противомикробной [3] и цитотоксической [4] активностью.

С учетом ранее полученных результатов в области синтеза полиазаполициклических соединений [2], мы изучили каталитическую гетероциклизацию изомерных 2,6(7)-диметил-1,4,5,8-тетраазадекалинов (**1**, **2**) с формальдегидом и изомерными толуидинами. Нами установлено, что взаимодействие толуидинов с формальдегидом и двукратным избытком региоизомерной смеси 2,6(7)-диметил-1,4,5,8-тетраазадекалинов (1:1) в присутствии в качестве катализатора $\text{YbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ приводит к селективному образованию 2,7-дизамещенных 4,9-диметил-2,3а,5а,7,8а,10а-гексаазапергидропиренов **3–5** с выходами 42–63% соответственно. В указанных условиях в качестве основного продукта реакции мы идентифицируем 4,9-изомер, полученный на основе 2,6-диметил-1,4,5,8-тетраазадекалина. 2,7-Диметил-1,4,5,8-тетраазадекалин в конденсации не участвует.



Также нами была изучена возможность использования тетраметилметандиамина в качестве синтетического эквивалента формальдегида в синтезе гексаазапергидропиренов. Мы обнаружили, что смесь 2,6(7)-диметил-1,4,5,8-тетраазадекалинов взаимодействует с тетраметилметандиамином и изомерными толуидинами в присутствии шестиводного хлорида Ni (II) с селективным образованием 2,7-дизамещенных 4,9-диметил-2,3а,5а,7,8а,10а-гексаазапергидропиренов **3–5** с незначительными выходами 23–39%.

В спектрах ЯМР полученных соединений **3–5** наблюдается спектральная картина, характерная для диметилзамещенного гексаазатетрациклического каркаса. Структура соединений подтверждается регистрацией молекулярных пиков в масс-спектрах высокого разрешения.

Таким образом, нами разработаны каталитические подходы к синтезу перспективных для практического применения 2,7-дизамещенных 4,9-диметил-2,3а,5а,7,8а,10а-гексаазапергидропиренов, основанные на гетероциклизации смеси изомерных 2,6(7)-диметил-1,4,5,8-тетраазадекалинов с формальдегидом или его синтетическим эквивалентом

тетраметилметандиамином и толуидинами в присутствии солей переходных металлов и редкоземельных элементов.

Работа выполнена в соответствии с планами научно-исследовательских работ ИНК УФИЦ РАН по темам «Мультикомпонентные каталитические реакции в синтезе циклических и ациклических гетероатомных соединений» (FMRS-2022-0079), «Природные и синтетические метаболиты, изучение механизмов их действия — перспективные лекарственные средства для медицины (FMRS-2022-0074). Структурные исследования соединений проведены в Центре коллективного пользования "Агидель" при ИНК УФИЦ РАН.

Литература

1. Antoine M., Bernard H., Kervarec N., Handel H. J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2, 2002, 3, 552.
2. Kirsanov V.Yu., Rakhimova E.B. Int. J. Mol. Sci., 2022, 23, 15484.
3. Rakhimova E.B., Kirsanov V.Yu., Meshcheryakova E.S., Khalilov L.M., Kutepov B.I., Ibragimov A.G., Dzhemilev U.M. Tetrahedron, 2017, 73, 6880.
4. Rakhimova E.B., Kirsanov V.Yu., Kuzmina U.Sh., Vakhitova Yu.V. Mendeleev Commun., 2023, 33, 64.

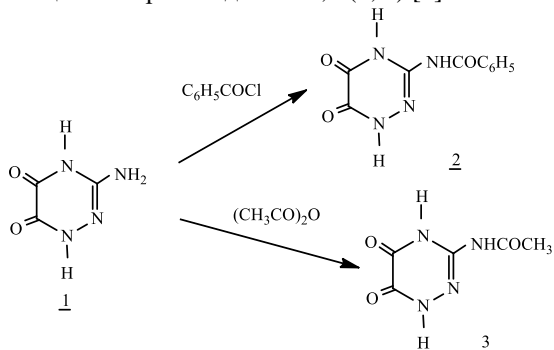
© Кирсанов В.Ю., Рахимова Э.А., Рахимова Е.Б., 2023

УДК 547.873

ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ 3-АМИНО-1,4,5,6-ТЕТРАГИДРО-1,2,4-ТРИАЗИНДИОНА-5,6

Д.Р. Кудаяров, М.А. Гарифуллина, Р.Р. Кудаярова
ФГБОУ ВО БГМУ Минздрава России, Уфа, Россия

Изучены некоторые химические превращения 3-амино-1,4,5,6-тетрагидро-1,2,4-триазиндиона-5,6 (1). Так, взаимодействием данного аминотриазина с хлористым бензоилом и ангидридом уксусной кислоты получены N-замещенные триазиндионы-5,6 (2, 3) [1]:



Полученное соединение 2 представляет собой бесцветное кристаллическое вещество, трудно растворимое в ДМСО, в толуоле. Соединение 3 белого цвета, трудно растворимое в ДМФА, в ДМСО. Строение полученных соединений 2 и 3 подтверждено спектральными методами: УФ-, ИК-, масс- и ЯМР ¹³С-спектрами и данными элементного анализа.

Литература

1. Кудаярова Р.Р. Синтез и исследование производных 1,4,5,6-тетрагидро-1,2,4-триазиндиона-5,6; автореф. дис. ... канд. хим. наук: 02.00.03. – Уфа, 2004. – 24 с.

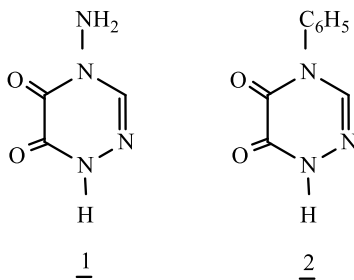
© Кудаяров Д.Р., Гарифуллина М.А., Кудаярова Р.Р., 2023

УДК 547.873

ПЕСТИЦИДНАЯ АКТИВНОСТЬ 1,4,5,6-ТЕТРАГИДРО-1,2,4-ТРИАЗИНДИОНОВ-5,6

Д.Р. Кудаяров, М.А. Гарифуллина, Р.Р. Кудаярова
ФГБОУ ВО БГМУ Минздрава России, Уфа, Россия

Установлена гербицидная активность 4-амино- (1) и 4-фенил-1,4,5,6-тетрагидро-1,2,4-триазиндионов-5,6 (2) [1]. С целью определения гербицидной активности 1,2,4-триазиндионов-5,6 отдельно высевали смесь одно- и двудольных сорняков. Одновременно с посевом вносили испытуемые соединения. По результатам исследований гербицидной активности в концентрации 500 мг/л соединения (1) и (2) ингибировали рост сорных растений на 69-92%.



Литература

1. Кудаярова Р.Р. Синтез и исследование производных 1,4,5,6-тетрагидро-1,2,4-триазиндиона-5,6; автореф. дис. ... канд. хим. наук: 02.00.03. – Уфа, 2004. – 24 с.

© Кудаяров Д.Р., Гарифуллина М.А., Кудаярова Р.Р., 2023

ПОЛУЧЕНИЕ И ПРОТИВОМИКРОБНАЯ АКТИВНОСТЬ
ПРОИЗВОДНЫХ 1,2,4-ТРИАЗИНДИОНА-5,6

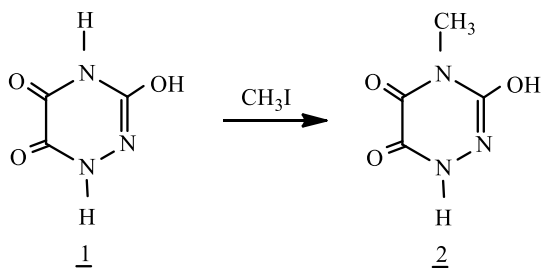
И.Р. Кудаярова, М.А. Гарифуллина, Р.Р. Кудаярова
ФГБОУ ВО БГМУ Минздрава России, Уфа, Россия

Целью исследования был синтез и исследование противомикробной активности производных 1,2,4-триазиндиона-5,6 в отношении ряда микроорганизмов.

Противомикробную активность соединений определяли методом «диффузии в агар» и двукратных серийных разведений в питательном бульоне. О степени противомикробной активности соединений судили по величине минимальной подавляющей рост бактерий концентраций (МПК, мг/мл).

Наибольшей активностью в отношении микроорганизмов *Staphylococcus aureus*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Shigellae spp.*, *Klebsiellae spp.*, *Escherichia coli*, *Serratia marcescens* обладает 3-гидрокси-4-метил-1,4,5,6-тетрагидро-1,2,4-триазиндион-5,6 (2).

Соединение 3-гидрокси-4-метил-1,4,5,6-тетрагидро-1,2,4-триазиндион-5,6 (2), представляющий собой кристаллическое вещество белого цвета, хорошо растворимое в воде, в спирте, в ДМФА был получен алкилированием 3-гидрокси-1,4,5,6-тетрагидро-1,2,4-триазиндиона-5,6 (1) йодистым метилом по атому азота в положении 4 [1]:



Литература

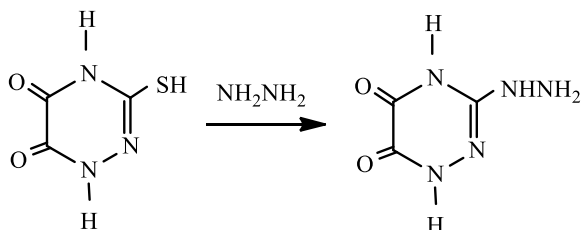
1. Кудаярова Р.Р. Синтез и исследование производных 1,4,5,6-тетрагидро-1,2,4-триазиндиона-5,6: автореф. дис. ... канд. хим. наук: 02.00.03. – Уфа, 2004. – 24 с.

© Кудаяров И.Р., Гарифуллина М.А., Кудаярова Р.Р., 2023

УДК 547.873

РЕАКЦИЯ ЗАМЕЩЕНИЯ МЕРКАПТОГРУППЫ
И.Р. Кудаярова, М.А. Гарифуллина, Р.Р. Кудаярова
ФГБОУ ВО БГМУ Минздрава России, Уфа, Россия

Взаимодействие 3-меркапто-1,4,5,6-тетрагидро-1,2,4-триазиндиона-5,6 с гидразином приводит к образованию 3-гидразино-1,4,5,6-тетрагидро-1,2,4-триазиндиона-5,6 [1]:



Полученный триазин представляет собой кристаллическое вещество белого цвета, растворимое в горячей воде и ограниченно растворимое в ДМСО, в толуоле, в бензоле. Строение полученного соединения подтверждено спектральными методами: УФ-, ИК-, масс- и ЯМР ¹³C-спектрами и данными элементного анализа.

Литература

1. Кудаярова Р.Р. Синтез и исследование производных 1,4,5,6-тетрагидро-1,2,4-триазиндиона-5,6: автореф. дис. ... канд. хим. наук: 02.00.03. – Уфа, 2004. – 24 с.

© Кудаяров И.Р., Гарифуллина М.А., Кудаярова Р.Р., 2023

УДК 547: 544.722.123

ИЗУЧЕНИЕ ЛИПОФИЛЬНОСТИ СОЕДИНЕНИЙ С КАРБАМАТНЫМ,
ИНДЕНОВЫМ, ИЗОКСАЗОЛЬНЫМ И ДИОКСОЦИНОВЫМ
ФРАГМЕНТАМИ

Э.Н. Кутлалиева^{1,2}, Е.А. Шустова¹, А.В. Великородов^{1,2}

¹Астраханский государственный медицинский университет, Астрахань,
Россия

²Астраханский государственный университет им. В.Н. Татищева,
Астрахань, Россия

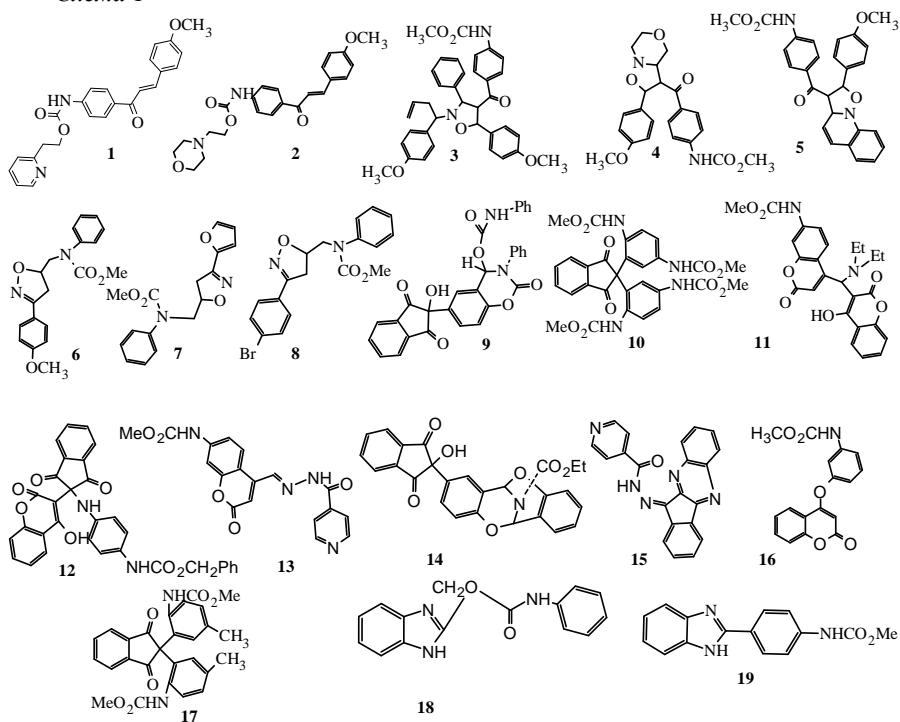
Роль липофильности в определении общего качества молекул-кандидатов на лекарственные средства имеет первостепенное значение, поскольку данная характеристика представляет собой наиболее

информативное физико-химическое свойство в медицинской химии [1,2]. Недавние разработки [3] предполагают, что, помимо определения доклинических свойств (абсорбция, распределение, метаболизм, элиминация и токсикология), соединения с оптимальным значением липофильности могут иметь повышенные шансы на успех в разработке новых лекарственных препаратов, поскольку этот параметр способствует растворимости и проницаемости через мембраны лекарственных средств, влияет на их метаболизм и фармакинетику, а также на фармакодинамический и токсикологический профиль.

Таким образом, мониторинг липофильности может существенно способствовать общему качеству лекарств-кандидатов на разных стадиях открытия.

Нами проводилось определение липофильности ($\log P$) соединений с карбаматным, изоксазольным, хинолиновым, имидазольным, инденовым и хроменовым фрагментами с помощью программы ACD/ChemSketch (схема 1):

Схема 1



В таблице 1 приведены значения $\log P$ исследованных соединений, в качестве стандарта использовали изониазид:

Таблица 1. Теоретические значения $\log P$

Соединение	$\log P$	Соединение	$\log P$
1	4.64 ± 0.44	11	5.10 ± 0.61
2	3.18 ± 0.52	12	5.97 ± 0.98
3	7.01 ± 0.68	13	1.93 ± 0.75
4	2.22 ± 0.65	14	5.46 ± 1.12
5	4.56 ± 0.65	15	2.61 ± 1.10
6	3.45 ± 1.08	16	4.26 ± 0.75
7	2.70 ± 1.08	17	5.39 ± 0.88
8	4.31 ± 0.68	18	3.16 ± 0.39
9	4.40 ± 0.99	19	3.23 ± 0.39
10	2.77 ± 0.96	изониазид	-0.89 ± 0.24

Исходя из полученных данных, можно сделать вывод, что соединения 1, 2, 4, 5-10, 13, 15, 16, 18, 19 являются перспективными для дальнейшего изучения биологической активности. Соединения 3, 11, 12, 14, 17 не согласовываются с правилом Липински [2], поскольку полученные значения липофильности $\log P$ больше пяти.

Литература

1. Arnott, J. A., & Planey, S. L. The influence of lipophilicity in drug discovery and design. Expert Opinion on Drug Discovery. 2012. Vol.7. №10. P.863–875.
2. Lipinski A., Lombardo F. //Advanced Drug Delivery Reviews.2001. №46. P. 3–26.
3. Ginex, T., Vazquez, J., Gilbert, E., Herrero, E. Lipophilicity in drug design: an overview of lipophilicity descriptors in 3D-QSAR studies. Future Medicinal Chemistry. 2019.

© Кутгалиева Э.Н., Шустова Е.А., Великородов А.В., 2023

УДК 547.841.5/66

ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ СЕЛЕКТИВНОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ 4,4-ДИМЕТИЛ-1,3-ДИОКСАНА НА МОНТМОРИЛЛОНИТЕ В ПРОТОЧНОМ РЕЖИМЕ

А.Х. Латыпов, Э.М. Яфаев, А.Ф. Шайхутдинова, А.Х. Фаттахов,
Р.Ф. Талипов

Уфимский университет науки и технологий, Уфа, Россия

Один из крупнотоннажных мономеров, изопрен, получают по реакции Принса на основе изобутилена/трет-бутанола и формальдегида [1]. На первой стадии реакция Принса приводит к образованию 4,4-диметил-1,3-диоксана (ДМД) и его последующим термокаталитическим разложением до изопрена. У представленного способа синтеза изопрена есть существенный

недостаток в виде образования большого количества побочных продуктов (пиранов, диолов и т. д.) [2]. Использование пористых материалов повышает селективность образования целевого ДМД [3,4].

Целью данной работы стал поиск оптимальной температуры по содержанию целевого ДМД для монтмориллонита в проточном режиме.

В нашей работе водный раствор реagens, содержащий 24% формальдегида, 5 % ортофосфорной кислоты и 35 % трет-бутанола пропускали через трубчатый реактор, содержащий монтмориллонит, в течение одного часа при давлении 10 атм и ОСПС 1,44 ч⁻¹.

Эксперименты показывают, что оптимальной по содержанию целевого ДМД и конверсия формальдегида является температура 150 °С (табл 1).

Таблица 1.

№ опыта	Температура, °С	Селективность образования ДМД, % масс.	Конверсия по формальдегиду, %	Выход ДМД, % масс.
1	100	67	37	24
2	110	73	44	30
3	120	74	44	33
4	130	73	52	38
5	140	73	59	43
6	150	72	69	49
7	160	69	73	50

Литература

1. Вачуро К.В., Мищенко Г.Л. Именные реакции в органической химии: справочник. М.: Химия, 1976. С. 329.
2. Дыкман А.С., Леонтьев П.Ю., Де Векки А.В. Химизм образования побочных продуктов производства 4,4-диметил-1,3-диоксана // Известия СПбГТИ(ТУ). 2014. 24. 50. С. 39-42.
3. Латыпов А.Х., Юмагузина О.И., Яковлева Я.А., Фаттахов А.Х. Синтез 4,4-диметил-1,3-диоксана по реакции Принса в присутствии силикагеля марки ШСМ в проточном режиме // Инновационные перспективы Донбасса: Материалы 8-й Международной научно-практической конференции, Донецк, 24–26 мая 2022 года. Том 4. – Донецк: Донецкий национальный технический университет, 2022. – С. 124-127.
4. Латыпов А.Х., Яфаев Э.М., Хайртдинова Р.Ф., Фаттахов А.Х., Талипов Р.Ф. Синтез 4,4-диметил-1,3-диоксана в присутствии модифицированного цеолита марки NaA в проточном режиме // Проблемы и достижения химии кислород- и азотсодержащих биологически активных соединений: Сборник тезисов VI Всероссийской молодежной конференции, Уфа, 17–18 ноября 2022 года. – Уфа: ФГБОУ ВО "УУНИТ", 2022. – С. 51.

© Латыпов А.Х., Яфаев Э.М., Шайхутдинова А.Ф.,
Фаттахов А.Х., Талипов Р.Ф., 2023

УДК 547.841.5/66

ЗАВИСИМОСТЬ СЕЛЕКТИВНОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ 4,4-ДИМЕТИЛ-1,3-ДИОКСАНА ОТ ДАВЛЕНИЯ НА МОНТМОРИЛЛОНИТЕ В ПРОТОЧНОМ РЕЖИМЕ

А.Х. Латыпов, Э.М. Яфаев, Р.Ф. Докучаева, А.Х. Фаттахов, Р.Ф. Талипов
Уфимский университет науки и технологий, Уфа, Россия

Один из крупнотоннажных мономеров, изопрен, получают по реакции Принса на основе изобутилена/трет-бутанола и формальдегида [1]. На первой стадии реакция Принса приводит к образованию 4,4-диметил-1,3-диоксана (ДМД) и его последующим термokatалитическим разложением до изопрена. У представленного способа синтеза изопрена есть существенный недостаток в виде образования большого количества побочных продуктов (пиранов, диолов и т. д.) [2]. Использование пористых материалов повышает селективность образования целевого ДМД [3,4].

Целью данной работы стал поиск оптимального давления по содержанию целевого ДМД на монтмориллоните в проточном режиме.

В нашей работе водный раствор регентов, содержащий 24% формальдегида, 5 % ортофосфорной кислоты и 35 % трет-бутанола пропускали через трубчатый реактор, содержащий монтмориллонит, в течение одного часа при температуре 120 °С и ОСПС 1,44 ч⁻¹.

Эксперименты показывают, что оптимальной по содержанию целевого ДМД является давление 10 атм (табл 1).

Таблица 1.

№ опыта	Давление, атм	Селективность образования ДМД, % масс.	Конверсия по формальдегиду, %	Выход ДМД, % масс.
1	2	73	33	24
2	5	72	41	29
3	10	74	50	37
4	15	74	43	32
5	20	75	41	30

Литература

1. Вачуро К.В., Мищенко Г.Л. Именные реакции в органической химии: справочник. М.: Химия, 1976. С. 329.
2. Дыкман А.С., Леонтьев П.Ю., Де Векки А.В. Химизм образования побочных продуктов производства 4,4-диметил-1,3-диоксана // Известия СПбГТИ(ТУ). 2014. 24. 50. С. 39-42.
3. Латыпов А.Х., Юмагузина О.И., Яковлева Я.А., Фаттахов А.Х. Синтез 4,4-диметил-1,3-диоксана по реакции Принса в присутствии силикагеля марки ШСМ в проточном режиме // Инновационные перспективы Донбасса: Материалы 8-й

Международной научно-практической конференции, Донецк, 24–26 мая 2022 года. Том 4. – Донецк: Донецкий национальный технический университет, 2022. – С. 124-127.

4. Латыпов А.Х., Яфаев Э.М., Хайртдинова Р.Ф., Фаттахов А.Х., Талипов Р.Ф. Синтез 4,4-диметил-1,3-диоксана в присутствии модифицированного цеолита марки NaA в проточном режиме // Проблемы и достижения химии кислород- и азотсодержащих биологически активных соединений: Сборник тезисов VI Всероссийской молодежной конференции, Уфа, 17–18 ноября 2022 года. – Уфа: ФГБОУ ВО "УУНиТ", 2022. – С. 51.

© Латыпов А.Х., Яфаев Э.М., Докучаева Р.Ф., Фаттахов А.Х., Талипов Р.Ф., 2023

УДК 547.757

ТРЕХКОМПОНЕНТНАЯ ГЕТЕРОЦИКЛИЗАЦИЯ ГЕТЕРОАУКСИНА, ФОРМАЛЬДЕГИДА И 1,2-ТИОЭТИЛАМИНОВ

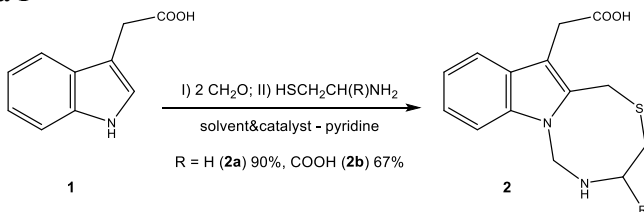
Д.В. Леонтьев, В.Р. Ахметова

Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН, Уфа, Россия

Известно, что серосодержащие соединения на основе ауксина (например, арбидол и его производные) обладают противовирусной активностью [1]. Расширение арсенала подобных соединений может быть полезным для лечения новых вирусных инфекций. Рациональным подходом к синтезу лекарственных соединений являются одnoreакторные реакции, проходящие по наименее затратному пути.

В настоящей работе изучена трехкомпонентная реакция циклотиметилирования в режиме *one-pot*. В качестве исходного субстрата выбран гетероауксин **1**, который имеет несколько реакционных центров, а в качестве тиометилирующего реагента – смесь «формальдегид-тиоамины», удобные для бифункционализации и гетероциклизации соединения **1** (схема 1):

Схема 1



Установлено, что первоначально необходимо смешивать субстрат **1** с формальдегидом и далее добавлять 1,2-тиоэтиламин. В результате происходит гетероциклизация с участием 1 и 2 положения молекул гетероауксина **1** с образованием трициклического конденсированного

гетероцикла **2**. Показано, что синтез продуктов **2** реализуется с хорошими выходами в пиридине.

Работа выполнена в рамках гос. задания – FMRS-2022-0079.

Литература

1. Ming-Zhi Zhang, Qiong Chen, Guang-Fu Yang. A review on recent developments of indole-containing antiviral agents. – European Journal of Medicinal Chemistry, 89 (2015) 421 – 441 pages.

© Леонтьев Д.В., Ахметова В.Р., 2023

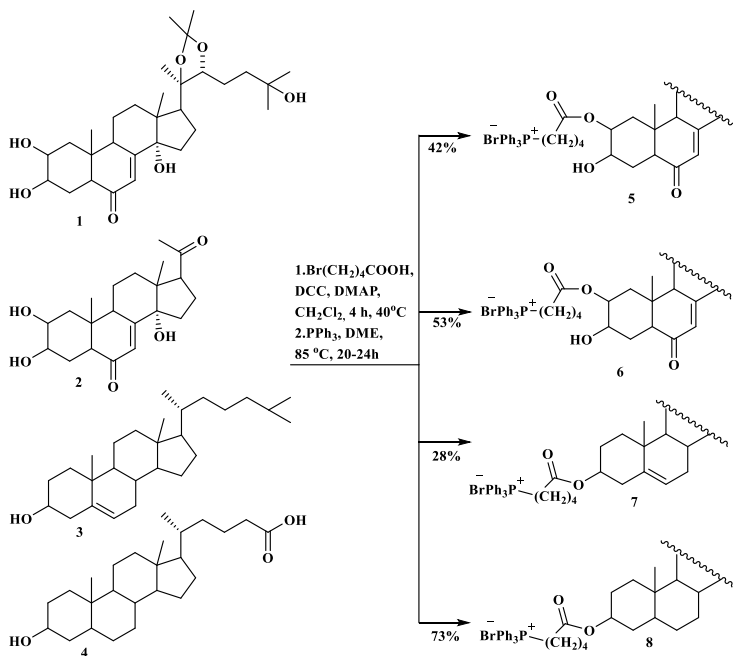
УДК 547.92.5+542.941

СИНТЕЗ ПРОИЗВОДНЫХ СТЕРОИДОВ С ТРИФЕНИЛФОСФОНИЕВЫМ КАТИОНОМ

Р.М. Лиманцева, Р.Г. Савченко

Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН, Уфа, Россия

Стероиды представляют собой многочисленную группу природных соединений, выполняющих роль биологических регуляторов в организме животных и человека. Направленная функционализация доступных стероидов позволяет синтезировать практически востребованные биологически активные соединения для медицинской химии [1,2]. Введение липофильного митохондриально-тропного катиона трифенилфосфония в органическое соединение дает возможность такого рода производным эффективно проникать в клетку [3]. С целью синтеза таргентных стероидных катионов нами впервые синтезированы трифенилфосфониевые соли производных природного фитоэкдистероида 20-гидроксиэдизона и 3 β -стероидов животного происхождения. Трифенилфосфониевые производные стероидов **5-8** были получены в двухстадийном синтезе через промежуточные бромиды, образующиеся при взаимодействии эквимольных количеств исследуемых стероидов **1-4** с 5-бромвалерьяновой кислотой в присутствии дициклогексилкарбодиимида в CH₂Cl₂ при 40 °С (схема). Структуры полученных соединений установлены на основании данных спектроскопии ЯМР, брутто-составы подтверждены наличием соответствующих молекулярных ионов в масс-спектрах высокого разрешения.



Литература

1. Rees H.N., Koolman J. Ed. Zooecdysteroids: structures and occurrence. In: Ecdysone – from chemistry to mode of action. Stuttgart : Georg Thieme. – 1989. – P. 28-38.
2. Lafont R., Horn D.H.S., Koolman J. Ed. Phytoecdysteroids: structures and occurrence. In: Ecdysone – from chemistry to mode of action. Stuttgart : Georg Thieme. – 1989. – P. 39-64.
3. Ross M.F., Kelso G.F., Blaikie F.H., James A.M., Cochemé H.M., et al. Lipophilic triphenylphosphonium cations as tools in mitochondrial bioenergetics and free radical biology. - Biochemistry (Moscow). – 2005. – V. 70. – P. 222-230.

© Лиманцева Р.М., Савченко Р.Г., 2023

УДК 547.724:547.571

РЕАКЦИЯ АЛКИЛИРОВАНИЯ В РЯДУ 3-АРИЛАМИНОМЕТИЛИДЕН-3*H*-ФУРАН-2-ТИОНОВ

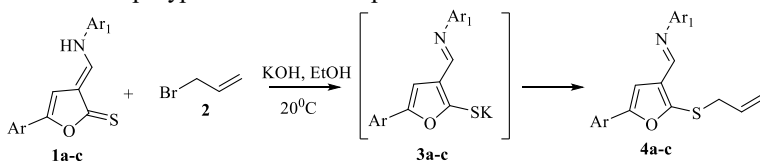
Ж.В. Мамлеева, А.С. Тихомолова, А.Ю. Егорова

Саратовский национальный исследовательский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского, Институт химии, Саратов, Россия

На сегодняшний день одной из актуальных задач органической химии является разработка методик синтеза, направленных на получение гетероциклических систем, проявляющих широкий спектр биологической

активности. Системы, включающие фуран-2-оновый фрагмент являются субъединицами многих фармацевтических препаратов и находят свое применение в медицине в качестве противоопухолевых агентов [1], а также в качестве интермедиатов в разработке ингибиторов ВИЧ [2], препаратов антиоксидантного [3], антибактериального [4] действия. Соединения, включающие енаминную составляющую проявляют высокую антипролиферативную активность в отношении линии раковых клеток вместе с ингибированием тирозинкиназ [5]. Анализ литературных данных показал, что фуран-2(3*H*)-тионы, содержащие в своей структуре аминотилиденовый фрагмент на сегодняшний день являются малоизученным классом соединений. Исследование реакционной способности данных соединений является актуальной задачей.

Нами впервые осуществлено *S*-алкилирование 3-ариламинотилиден-3*H*-фуран-2-тионов. Сущность разработанного метода заключается в одnoreакторном взаимодействии аминотилиденовых производных фуран-2(3*H*)-тионов **1a-c** с щелочью, протекающее с образованием промежуточной *S*-калиевой соли тиона **3a-c**, с последующей обработкой аллилбромидом **2**, что приводит к продуктам алкилирования **4a-c**. Данное превращение протекает в мягких условиях, при комнатной температуре в этиловом спирте.



Ar = C₆H₅, Ar₁ = 4-NO₂C₆H₄ (a), Ar = 4-BrC₆H₄, Ar₁ = 4-NO₂C₆H₄ (b), Ar = C₆H₅, Ar₁ = 3,5-Cl₂-C₆H₃ (c)

Строение полученных соединений охарактеризовано методами ИК- и ЯМР-спектроскопии. Доказательством в пользу полученных соединений служит наличие в ЯМР ¹H спектрах, зарегистрированных в ДМСО-*d*₆, ключевых сигналов ароматических протонов, синглетов экзоциклических протонов и винильных протонов 3*H*-фуран-2-тионового фрагмента и сигналы, отвечающие СН₂-группам.

Таким образом, нами разработаны условия для осуществления реакции алкилирования, протекающие по атому серы, в ряду ариламинотилиден-3*H*-фуран-2-тионов.

Литература

- 1 Abou-Elmagd, W.S.I.; Hashem, A.I. *J. Heterocycl. Chem.* **2015**, *1*(53), 202.
2. Jiang, S.; Tala, S.R.; Lu, H.; Zou, D.; Avan, I.; Ibrahim, T.S.; Abo-Dya, N.E.; Abdelmajied, A.; Debnath, A.K.; Katritzky, A.K. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2011**, *21*, 6895.
3. Mehta, D.K.; Das, R. *Int. J. Pharm. Sci. Res.* **2011**, *2*, 2959.
4. Donlawson, C.; Nweneka D.O.; Orié, K.; Okah, R. *Am. J. Anal. Chem.* **2020**, *11*, 280.
5. Mohareb, R.M.; Manhi, F.M.; Mahmoud, M.A.A.; Abdelwahab, A. *Med. Chem. Res.* **2020**.

© Мамлеева Ж.В., Тихомолова А.С., Егорова А.Ю., 2023

УДК 54.056

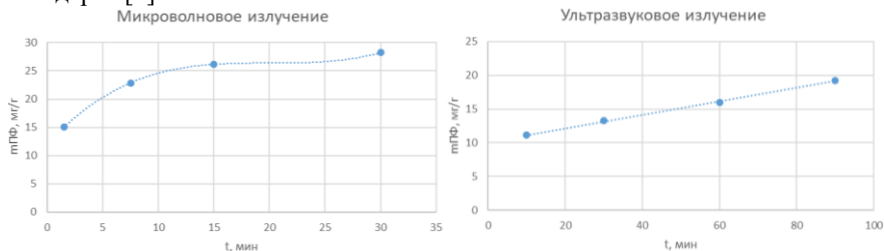
РАЗРАБОТКА МЕТОДА ВЫДЕЛЕНИЯ ПОЛИФЕНОЛОВ ИЗ КОСТОЧКИ ВИНОГРАДА СОРТА ИЗАБЕЛЛА

Д.Е. Медведева, О.И. Балакирева, А.В. Семенов

*Национальный исследовательский Мордовский государственный
университет, Саранск, Россия*

Наиболее эффективным и перспективным источником биологически активных веществ, в том числе и антиоксидантов, является вторичное растительное сырье, которое образуется в процессе переработки винограда. Наибольший объем от отходов производства вина составляют виноградные косточки, в которых содержатся полифенольные соединения, представленные проантоцинидинами, антоцианами, гликозидами флавонолов, катехинами, эфирами кумаровой кислоты и другими. Эти соединения представляют интерес как для лечения различных заболеваний, так и выступают в роли пищевых добавок [1]. В связи с этим целью работы является разработка оптимальной технологии выделения полифенольных соединений, обладающих антиоксидантной и антирадикальной активностью, из косточек винограда *Vitis vinifera* сорта “Изабелла”.

В данной работе была проведена экстракция полифенольных соединений из предварительно измельченных и обезжиренных виноградных косточек различными методами: мацерацией, экстракцией с использованием ультразвукового и микроволнового излучений 70 % этанолом. В каждом случае варьировали время экстракции. Полученные экстракты оценивались на общее содержание полифенольных соединений по колориметрическому методу Фолина-Чокальтеу с использованием галловой кислоты в качестве стандарта [2].



Установлено, что наиболее эффективная экстракция протекает с использованием микроволнового излучения в течение 30 минут, при этом общее содержание полифенольных соединений составляет 28,23 мг/г виноградных косточек в пересчете на галловую кислоту.

Литература

1. Vayupharp B., Laksanalamai V. Recovery of Antioxidants from Grape Seeds and its Application in Fried. *J. of Food Processing & Technology*. **2012**. 3(4), 1000152.

2. Librán C.M., Mayor L., M. Garcia-Castello E.M., Vidal-Brotons D. Polyphenol extraction from grape wastes: Solvent and pH effect. *Agricultural Sciences*. **2013**. 4(9B), 56-62.

© Медведева Д.Е., Балакирева О.И., Семенов А.В., 2023

УДК 547.772.1

СИНТЕЗ ГИДРОХРОМЕНО[4,3-С]ПИРАЗОЛОВ НА ОСНОВЕ ГИДРАЗИДОВ

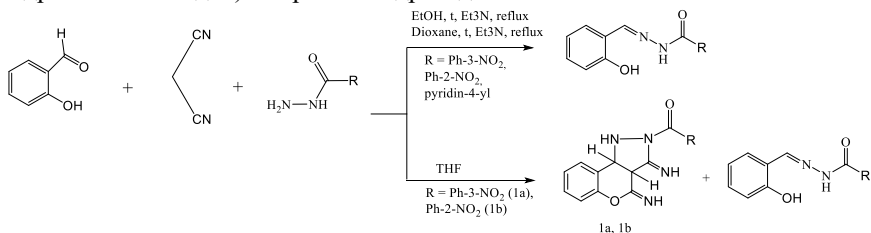
А.А. Мещерякова, К.А. Мелконян, Д.В. Видлацкая, В.В. Сорокин

ФГБОУ ВО «Саратовский национальный исследовательский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского», Саратов, Россия

Хроменопиразолы и их производные обладают широким спектром биологической активности, включая противоопухолевую, противомикробную, антиоксидантную и др. [1-3]. Введение дополнительных фармакофорных фрагментов в подобные системы возможен при использовании в синтезе гидразидов в качестве исходных N-нуклеофилов.

Ранее нами было описано получение хромено[4,3-с]пиразола путем трехкомпонентной конденсации гидразин гидрата, малонитрила и салицилового альдегида [4]. В продолжение нами изучена возможность синтеза систем ряда хромено[4,3-с]пиразолинов при использовании изониазида и нитробензгидразидов в различных условиях.

При кипячении малонитрила, салицилового альдегида и гидразидов в этаноле и диоксане с добавлением каталитических количеств триэтиламина в условиях трехкомпонентных и постадийных реакций преимущественно образуются основания Шиффа - N'-(2- гидроксбензилиден)R-гидразиды [5]. При использовании в качестве растворителя ТГФ и проведении трехкомпонентных реакций малонитрила, салицилового альдегида и о-, м-бензгидразидов при комнатной температуре образуются новые гидрохромено[4,3-с]пиразолы в смеси с основаниями Шиффа - N'-(2-гидроксбензилиден)-нитробензгидразидами.



Таким образом, условия реакции малонитрила, салицилового альдегида и гидразидов существенно влияют на направление и глубину протекания реакции.

Литература

1. Yin Y. et al. Design, synthesis and biological evaluation of novel chromeno [4, 3-c] pyrazol-4 (2H)-one derivates containing sulfonamido as potential PI3K α inhibitors //Bioorganic & Medicinal Chemistry. – 2019. – Т. 27. – №. 11. – С. 2261-2267.
2. Renuka N., Kumar K.A. Synthesis and biological evaluation of fused pyrans bearing coumarin moiety as potent antimicrobial agents //Philippine Journal of Science. – 2015. – Т. 144. – №. 1. – С. 91-96.
3. Hamdi N. et al. A rapid access to new coumarinyl chalcone and substituted chromeno [4, 3-c] pyrazol-4 (1 H)-ones and their antibacterial and DPPH radical scavenging activities //Medicinal Chemistry Research. – 2011. – Т. 20. – С. 522-530.
4. Мещерякова А. А., Борисова С.В., Абдуллаева С.Ч., Кочуков А.С., Неумоина К.С., Ивонин М.А., Сорокин В.В. Синтез конденсированных соединений ряда хроменопиразола, хроменопиридопиримидина, пиридопиримидина //Пути и формы совершенствования фармацевтического образования. Актуальные вопросы разработки и исследования новых лекарственных средств. – 2022. – С. 353-356.
5. dos Santos P.V.P. et al. Promising Ag (I) complexes with N-acylhydrazones from aromatic aldehydes and isoniazid against multidrug resistance in tuberculosis //Journal of Molecular Structure. – 2021. – Т. 1234. – С. 130193.

© Мещерякова А.А., Мелконян К.А., Видлацкая Д.В., Сорокин В.В., 2023

УДК 547.85

СИНТЕЗ 4-ХЛОРФЕНИЛКАРБОКСИМЕТИЛЕН РОДАНИДА

С.К. Мирзаева, А.У. Чориев, А.К. Абдушукуров, М.Г. Абдуллаев

Каршинский государственный университет, г. Карши, Узбекистан

Эфиры родановой кислоты применяется в качестве репеллента против насекомых. На основе раньше разработанной методики получения сложных эфиров [1], взаимодействием солей кислот с орто-, мета- и пара-хлорфенилхлорацетатами, были получены орто-, мета- и пара-хлорфенилхлорацетатовые эфиры замещенных кислот с высоким выходом.

Как известно, в реакциях нуклеофильного замещения первичных алкилгалогенидов часто используют апротонные растворители. Для изученных нами реакций были использованы апротонные растворители как диметилформамид и диметилсульфоксид, которые хорошо растворяют соли карбоновых кислот.

Проведены реакции калиевой соли родановой кислоты с 4-хлорфенилхлорацетатом в диметилсульфоксиде (ДМСО) и диметилформамиде (ДМФА). Опыты проводились путём кипячения реакционной смеси с различной продолжительностью. Самый высокий выход 4-хлорфенилкарбоксиметилена роданида составил 80%. Проведение реакций в растворе диметилформамида дает более высокие выходы по сравнению с реакциями в ДМСО. Как известно, биполярные апротонные растворители (ДМСО, ДМФА, ТГФ, ацетон, диоксан), облегчают реакцию

бимолекулярного нуклеофильного замещения в алкилгалогенидах за счёт сольватации катиона солей карбоновых кислот этими растворителями.

В ИК спектре 4-хлорфенилкарбоксиметилен роданида: в области 1599 см⁻¹ наблюдается сильное поглощение, характерное для дизамещенного ароматического кольца, при 3071 см⁻¹ наблюдается слабое поглощение, характерное для дизамещенного ароматического кольца, в области 1470 см⁻¹ наблюдается средний максимум поглощения, характерный для дизамещенного ароматического кольца. В области 2900 см⁻¹ сильное поглощение соответствует СН₃-группе, при 1380- 1450 см⁻¹наблюдается слабые и средние максимумы поглощения. В ПМР-спектрах имеются сигналы, в 7,4 м.у для протонов в 4,5 положениях ароматического ядра при 7,58 м.у для протонов 1,4 положениях ароматического ядра.

Литература

1. Чориев А.У., Хамраева З.Б., Тохирова С.О., Абдушукуров А.К. Синтез 4-метоксифенилхлорацетата и 4-хлорфенилхлорацетата и его реакции с диэтилдитиокарбамат натрия и дифенилтиокарбазонами // Universum: химия и биология, - 2017. - № 5 (35). - С. 32-35.

© Мирзаева С.К., Чориев А.У., Абдушукуров А.К., Абдуллаев М.Г., 2023

УДК 691.175

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ В ПРОГРАММЕ STATISTICA 13 РЕАГЕНТА НА ОСНОВЕ АКРИЛАМИДА И ЯБЛОЧНОЙ КИСЛОТЫ

А.Р. Музафарова, И.Н. Куляшова, А.Д. Бадикова, К.М. Банкина,
А.Д. Афоина, Н.В. Ермолаева

*Уфимский государственный нефтяной технический университет, г. Уфа,
Россия*

Буровой раствор является неотъемлемым элементом технологии бурения и выполняет ряд важных функций, обеспечивающих высокие технико-экономические показатели, безаварийность, снижение себестоимости бурения. Применение буровых растворов, свойства которых не соответствуют данным геологическим условиям, обычно приводит к осложнениям различного рода и авариям.

В связи с этим за последние годы разработана целая гамма сложных по составу буровых растворов, приготовленных из высококачественного сырья и обработанных различными химическими реагентами [1].

Для получения реагента, обладающего широким спектром свойств, применяют реагенты акрилового ряда [2].

В связи с этим целью работы был синтез вещества на основе акриламида и яблочной кислоты и определение условий проведения процесса [3].

При помощи программного обеспечения STATICA была проведена обработка математического моделирования. В качестве отклика рассматривали показатель фильтрации полученного реагента в процессе синтеза. Исследование графиков зависимостей показало, что благоприятными условиями для получения лучших показателей являются использование исходных реагентов акриламида, яблочной кислоты и в количестве вещества 2 моль; 2 моль соответственно (рис 1).

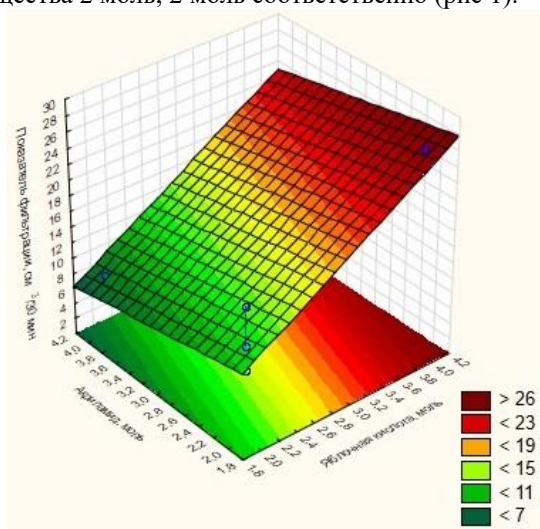


Рисунок 1. Зависимость показателя фильтрации от соотношения количества вещества акриламида и яблочной кислоты

Литература

1. Кудайкулова Г.А. Буровые глинистые растворы: Учеб. пособие. – Алматы: КазНТУ, 2003. С 137.
2. Wang Y, Zhao F (2006) The synthetic method of a kind for oil displacement. China Patent 00,129,383.4, 27 Sept 2006.
3. Куляшова, И. Н. Модифицирование лигносульфоната натрия синтезированным олигомером на основе акриламида и лимонной кислоты / И. Н. Куляшова, А. Д. Бадикова, А. Р. Сафина Башкирский химический журнал. - 2022. – Т. 29. - № 2. - С.48-52.

© Музафарова А.Р., Куляшова И.Н., Бадикова А.Д., Банкина К.М.,
Афоина А.Д., Ермолаева Н.В., 2023

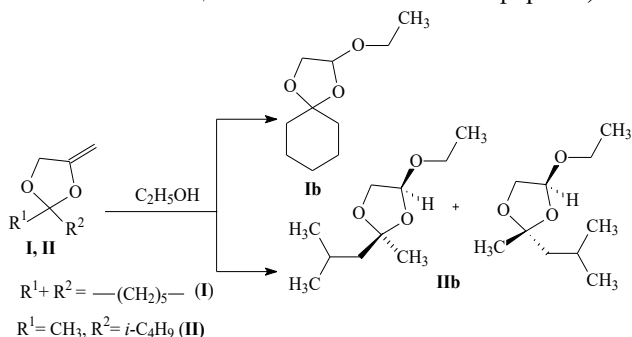
УДК 547.464.7

ПРИСОЕДИНЕНИЕ ЭТАНОЛА К 2,2-ДИЗАМЕЩЕННЫМ-4-МЕТИЛЕН-1,3-ДИОКСОЛАНАМ

А.И. Мусин, В.А. Войнов, Ш.Ш. Джумаев, Ю.Г. Борисова, Г.З. Раскильдина
ФГБОУ ВО Уфимский государственный нефтяной технический университет, Уфа, Россия

Ранее [1-3] было показано, что в присутствии кислотных катализаторов линейные и циклические спирты, а также фенолы хемо- и региоселективно присоединяются к линейным виниловым эфирам различного строения.

Нами был выполнен синтез ацеталей **Ib**, **IIb**, полученных присоединением этанола к циклическим виниловым эфирам **I**, **II**.



Образование алкоксипроизводных **Ib**, **IIb** с выходами 55-60% было достигнуто при 0-5°C с использованием в качестве кислотного катализатора катионита КУ-2-8. Отметим, что протонные и апротонные кислоты стимулируют экзотермическое разрушение 1,3-диоксоланового цикла с образованием исходных кетонов R^1R^2CO , что существенно снижает выход целевых алкоксипроизводных **Ib**, **IIb**.

«Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки России в сфере научной деятельности, номер для публикаций FEUR — 2022-0007 «Нефтехимические реагенты, масла и материалы для теплоэнергетики».

Литература

1. Опарина Л.А., Высоцкая О.В., Степанов А.В., Гусарова Н.К., Трофимов Б.А. // Журнал органической химии. 2012. Т. 48. № 9. С. 1166-1171.
2. Опарина Л.А., Колыванов Н.А., Гусарова Н.К., Сапрыгина В.Н. // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. 2018. Т. 8. № 1(24). С. 19-34.
3. Oparina L.A., Kolyvanov N.A., Ganina A.A., D'yachkova S.G. // Petroleum Chemistry. 2020. Т. 60. № 1. С. 134-139.

© Мусин А.И., Войнов В.А., Джумаев Ш.Ш., Борисова Ю.Г., Раскильдина Г.З., 2023

УДК 547.8

СИНТЕЗ ТЕТРАГИДРОПИРИДИНА И ГЕКСАГИДРОИМИДАЗО[1,2-А]ПИРИДИНА НА ОСНОВЕ 2-[(2-АМИНОЭТИЛ)АМИНО]ЭТАНОЛА

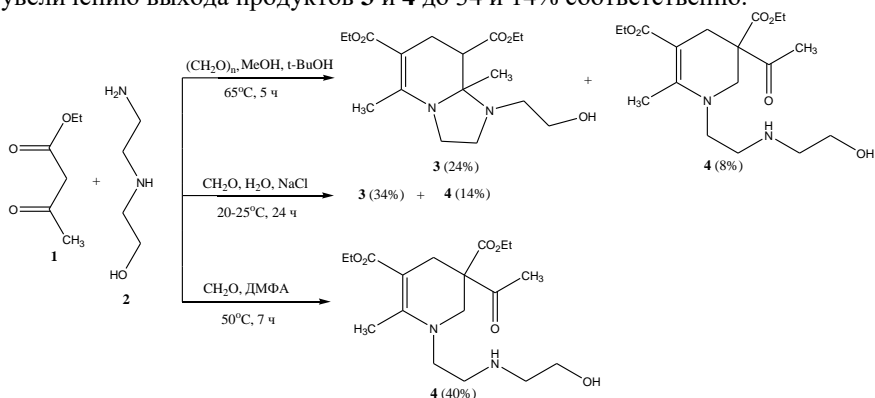
А.Р. Мухамедьярова¹, Н.Н. Гибадуллина², Ю.С. Зимин¹

¹Уфимский университет науки и технологий, Уфа, Россия

²Уфимский Институт химии Российской академии наук, Уфа, Россия

Азотистые гетероциклы ряда тетрагидропиридина и гексагидроимидазо[1,2-а]пиридина признаны важными составляющими многих природных и синтетических соединений, многие из которых обладают интересными биологическими и фармакологическими свойствами. Многокомпонентные реакции остаются одним из лучших методов для получения за одну стадию соединений, содержащих сложное разнообразие функциональных групп.

Нами показан одnoreакторный многокомпонентный синтез 1,2,3,4-тетрагидропиридина и гексагидроимидазо[1,2-а]пиридина с использованием различных условий. Реакция ацетоуксусного эфира **1** с амином **2** и параформом в метаноле при кипячении в течение 5 часов дает смесь продуктов - гексагидроимидазо[1,2-а]пиридина и тетрагидропиридина с выходами 24 и 8% соответственно. Проведение конденсации СН-кислоты **1** с 2-[(2-аминоэтил)амино]этанолом (**2**) и формальдегидом в воде в присутствии хлорида натрия при комнатной температуре приводит к увеличению выхода продуктов **3** и **4** до 34 и 14% соответственно.



Селективный синтез производного 1,2,3,4-тетрагидропиридина **4** с выходом 40% был осуществлен взаимодействием соединения **1** с водным раствором формальдегида и амином **2** в ДМФА при 50°C .

Работа выполнена по теме № 122031400260-7 государственного задания УФИХ РАН.

© Мухамедьярова А.Р., Гибадуллина Н.Н., Зимин Ю.С., 2023

УДК 547.885

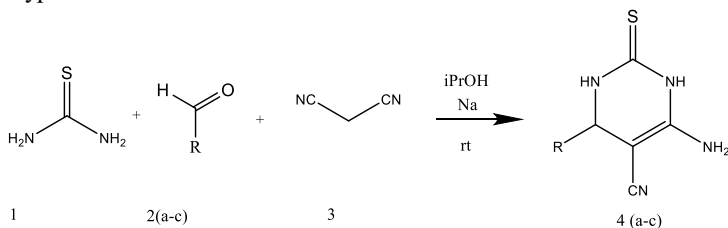
СИНТЕЗ НОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ 6-АМИНО-4-АРИЛ-2-ТИОКСО-
1,2,3,4-ТЕТРАГИДРОПИРИМИДИНКАРБОНИТРИЛОВ И ИХ
ФОСФОЛИРИРОВАНИЕ

Н.А. Носова, Д.М. Егоров

*Санкт-Петербургский государственный технологический институт
(технический университет), Санкт-Петербург, Россия*

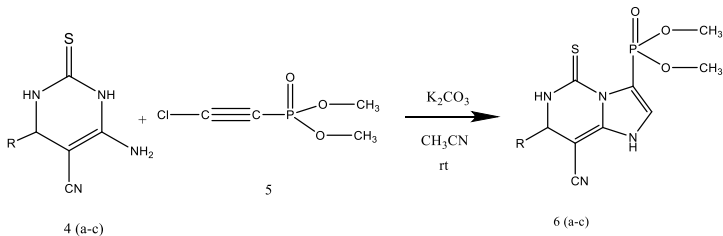
Производные дигидропиримидинов активно изучаются в качестве перспективных компонентов лекарственных препаратов, так как проявляют широкий спектр биологической активности. В литературе представлены обширные результаты исследования их в качестве противоопухолевых, противовирусных и противомикробных препаратов.

Трёхкомпонентной реакцией тиомочевины (1), ароматического альдегида (2) и малонитрила (3) в изопропиловом спирте с металлическим натрием был получен ряд производных 6-амино-4-арил-2-тиоксо-1,2,3,4-тетрагидропиримидинкарбонитрила (4(a-c)). Синтез проходил при комнатной температуре в течение 24 часов.



R=4-C₄H₈N-Ph (a); 3,4-(CH₃O)₂-Ph (b); 4-iC₃H₇-Ph (c);

Взаимодействием соединений (4(a-c)) с диметилхлорацетиленфосфонатом (5) были получены соответствующие производные диметил (8-циано-7-арил-5-тиоксо-1,5,6,7-тетрагидроимидазоло[1,2-c]пиримидин-3-ил) фосфонат (6(a-c)). Реакцию проводили при комнатной температуре в течение 8-16 часов в присутствии эквивалента карбоната калия в безводном ацетонитриле. Выход продукта до 70%.



R=4-C₄H₈N-Ph (a); 3,4-(CH₃O)₂-Ph (b); 4-iC₃H₇-Ph (c);

Строение полученных соединений установлено по данным ЯМР-спектроскопии на ядрах ^1H , ^{13}C , ^{31}P .

Работа выполнена в рамках базовой части государственного задания Министерства образования (№ 785.00.X6019) с использованием оборудования ИЦ СПбГИ (ТУ).

© Носова Н.А., Егоров Д.М., 2023

УДК 676.16

КАРБОКСИМЕТИЛИРОВАНИЕ ДРЕВЕСИНЫ, ОБРАБОТАННОЙ ГРИБАМИ

О.В. Ольховатских, В.И. Маркин

Алтайский Государственный университет, Барнаул, Россия

Одним из актуальных направлений химической переработки растительного сырья, которое с каждым годом вызывает все больший интерес у исследователей всего мира, является химическое модифицирование древесины без предварительного разделения на отдельные компоненты в полимерные композиции.

Древесина, делигнифицированная под действием мицелия гриба, имеет увеличенную внутреннюю поверхность целлюлозных волокон. Реакционная способность целлюлозного компонента такого полуфабриката повышена за счет разрыхления надмолекулярной структуры и, как следствие, увеличения доступности реакционноспособных групп. Поэтому такой полуфабрикат может быть использован для получения функциональных производных без предварительной активации.

Цель исследования – изучить продуктов карбоксиметилирования древесины после ее обработки мицелием гриба *Lentinula edodes* и оценить их ростостимулирующую активность.

В качестве исходного сырья использована древесина берёзы. Берёзовые опилки обработаны мицелием *Lentinula edodes* в течение одного и трех месяцев. Далее проведен сравнительный анализ исходной древесины и древесины, обработанной грибами. Результаты исследования представлены в таблице 1.

Проведено карбоксиметилирование исследуемых образцов суспензионным способом. В качестве растворителя использован изопропиловый спирт. Щелочная обработка (ЩО) гидроксидом натрия проведена при температурах 60 и 80 С в течение 1–3 ч. Стадия карбоксиметилирования (КМ) проводилась в одинаковых для всех образцов условиях – при температуре 60°C в течение 1 ч. Все полученные образцы исследованы на растворимость в воде, на процентное содержание карбоксиметильных групп, карбоксиметиллигнина, карбоксиметилцеллюлозы. Все полученные результаты сведены в таблицы 2–4.

Для исследования ростостимулирующей активности были взяты образцы 3 и 6 карбоксиметилированной древесины берёзы (табл. 2), образцы 1 и 6

карбоксиметилированной древесины берёзы, обработанной грибами в течение 1 месяца (табл. 3) и образцы 3 и 6 карбоксиметилированной древесины берёзы, обработанной в течение 3 месяцев (табл. 4). Данные образцы были выбраны вследствие их лучшей растворимости в воде.

В качестве прорастиваемых семян для изучения ростстимулирующей активности полученных веществ использованы семена гороха. Семена гороха проверены на полновесность замачиванием в 3 % растворе хлорида натрия. Далее обработаны 1% раствором перманганата калия и замочены в растворах карбоксиметилированных продуктов. В конце установленного времени проращивания (5 суток) проводили измерение длины главного корня и подсчет боковых отростков.

Таблица 1. Состав древесины берёзы и древесины берёзы, обработанной грибами *Lentinula edodes*

Образец	Зольность, %	Влажность, %	Содержание целлюлозы, %	Содержание лигнина, %
Древесина берёзы	1,6	5,5	43,56	28,9
– обработанная <i>Lentinula edodes</i> 1 месяц	4,3	6,4	42,2	34,8
– обработанная <i>Lentinula edodes</i> 3 месяца	5,8	7,4	29,8	29,5

Таблица 2. Состав и свойства карбоксиметилированной древесины берёзы

Продолжительность ЩО, ч	Температура ЩО, °С	КМГ, %	Растворимость, %	Содержание КМЦ, %	Содержание КМЛ, %
1	60	20,5	61,4	22,6	9,3
2	60	21,4	62,4	21,3	9,4
3	60	20,1	66,5	25,3	9,0
1	80	23,7	62,9	23,3	8,4
2	80	22,1	65,3	25,1	6,8
3	80	22,0	66,9	25,7	8,9

Таблица 3. Состав и свойства карбоксиметилированной древесины берёзы, обработанной мицелием *Lentinula edodes* (срок обработки 1 месяц)

Продолжительность ЩО, ч	Температура ЩО, °С	КМГ, %	Растворимость, %	Содержание КМЦ, %	Содержание КМЛ, %
1	60	25,9	70,0	31,3	9,1
2	60	20,6	65,6	24,2	4,6
3	60	16,8	67,5	32,0	11,5
1	80	21,2	74,0	14,6	5,5
2	80	19,0	76,0	13,6	3,8
3	80	21,7	78,2	16,9	4,9

Таблица 4. Состав и свойства карбоксиметилированной древесины берёзы, обработанной мицелием *Lentinula edodes* (срок обработки 3 месяца)

Продолжительность ЩО, ч	Температура ЩО, °С	КМГ, %	Растворимость, %	Содержание КМЦ, %	Содержание КМЛ, %
1	60	25,7	72,9	11,5	2,8
2	60	28,2	77,2	16,7	2,6
3	60	26,9	79,6	17,8	2,2
1	80	31,0	78,1	13,4	1,6
2	80	29,1	81,3	17,2	1,8
3	80	27,8	85,3	19,2	1,2

© Ольховатских О.В., Маркин В.И., 2023

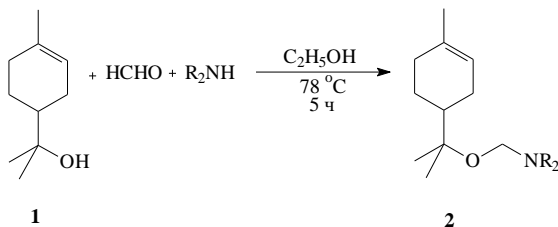
УДК 54

ОСНОВАНИЯ МАННИХА НА ОСНОВЕ α -ТЕРПЕНИОЛА

Ш.М. Охиров, Д.И. Батиева, Э.Р. Латыпова, Р.Ф. Талипов

ФГБОУ ВО «Уфимский университет науки и технологии», г. Уфа, Россия

С целью получения азотсодержащих производных на основе α -терпениола (**1**) была проведена конденсация последнего по Манниху с вторичными аминами в присутствии формальдегида. В результате получены соединения (**2**): диэтил {[1-метил-1-(4-метилциклогекс-3-ен-1-ил)этокси] метил} амин (**a**), дибутил {[1-метил-1-(4-метилциклогекс-3-ен-1-ил)этокси] метил} амин (**b**), диизопропил {[1-метил-1-(4-метилциклогекс-3-ен-1-ил)этокси] метил} амин (**c**). Соединения (**2a-c**), согласно программе Pass Online, могут проявлять различные виды биологической активности (табл. 1) при их низкой токсичности, рассчитанной на основе программы Gusar Online.



R₂NH; R = Et(**a**), Bu(**b**), i-Pr(**c**)

Схема 1. Реакция Манниха с участием α -терпениола (**1**), формальдегида и вторичных аминов

Таблица 1. Фармакологическая активность соединений (**2a-c**)

Соединение	Спектр биологической активности	Pa ¹
2a	Лечение рака предстательной железы	0,80

¹ Pa – вероятность наличия у соединения активности на основании его структуры.

2b	Лечения рака предстательной железы	0,76
	Лечения рака легких	0,73
2c	Лечения рака крови	0,80
	Ингибитор химозина	0,81

© Охиров Ш.М., Батиева Д.И., Латыпова Э.Р., Талипов Р.Ф., 2023

УДК 547.3

ОСНОВАНИЯ МАННИХА НА ОСНОВЕ 3-ГИДРОКСИТЕТРАГИДРОФУРАНА

Ш.М. Охиров, А.И. Исхакова, Э.Р. Латыпова, Р.Ф. Талипов
ФГБОУ ВО «Уфимский университет науки и технологий», Уфа, Россия

Однореакторной реакцией Манниха 3-гидрокситетрагидрофурана (**1**) с вторичными аминами в присутствии формальдегида впервые получены соединения (**2**): 1[(тетрагидрофуран-3-илоксо)метил]пиперидин (**2a**), 4[(тетрагидрофуран-3-илоксо)метил]морфолин (**2b**), 1-фенил-2-[(тетрагидрофуран-3-илоксо)метил]пирозолидин-3-он (**2c**). Соединения (**2a-c**), согласно программе Pass Online, могут проявлять различные виды биологической активности (табл. 1) при их низкой токсичности, рассчитанной на основе программы GusaG Online.

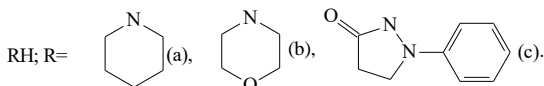
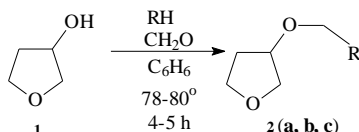


Схема 1. Реакция Манниха с участием 3-гидрокситетрагидрофурана (**1**), формальдегида и вторичных аминов

Таблица 1. Фармакологическая активность соединений (**2a-c**)

Соединение	Спектр биологической активности	Pa
2a	Противовирусный (ВИЧ)	0,700
2b	Противовирусный	0,947
	Лечение фобических расстройств	0,838
2c	Противовирусный	0,604

Pa – вероятность наличия у соединения активности на основании его структуры.

© Охиров Ш.М., Исхакова А.И., Латыпова Э.Р., Талипов Р.Ф., 2023

УДК54

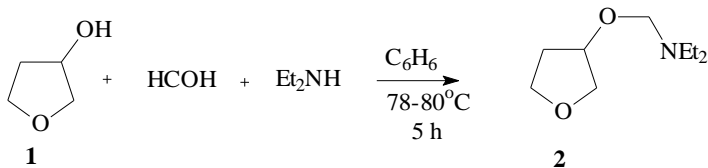
СИНТЕЗ И ЦИТОТОКСИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОСНОВАНИЯ МАННИХА НА ОСНОВЕ 3-ГИДРОКСИТЕТРАГИДРОФУРАНА

Ш.М. Охиров¹, Д.В. Ишметова², Э.Р. Латыпова¹, В.А. Вахитов²,
Р.Ф. Талипов¹

¹ФГБОУ ВО «Уфимский университет науки и технологий», г. Уфа, Россия.
²Институт биохимии и генетики Российской академии наук, г.Уфа, Россия

Ранее с целью получения азотсодержащих производных на основе доступных соединений была проведена конденсация 3-гидрокситетрагидрофурана **1** по Манниху с диэтиламином в присутствии формальдегида. В результате получили диметил[(тетрагидрофуран-3-илоксо)метил]амин **2**, который, согласно программе Pass Online, может проявлять противоопухлевые свойства.

Было проведено исследование цитотоксических свойств полученного соединения на клеточных линиях условно-нормального (НЕК293) и опухолевого (НТС-116, МСF-7, А549, НерG2) происхождения с помощью МТТ-метода *in vitro*. Клетки инкубировали с соединением в течение 48 часов. Концентрация его составила 1, 10 и 100 мкМ. Согласно полученным данным диметил[(тетрагидрофуран-3-илоксо)метил]амин **2** не проявляет токсических свойств в отношении исследованных клеточных линий.



© Охиров Ш.М., Ишметова Д.В., Латыпова Э.Р.,
Вахитов В.А., Талипов Р.Ф., 2023

УДК 54

ОКИСЛЕНИЕ ТРИТЕРПЕНОВЫХ ЦИКЛОГЕКСАНОНОВ ПО БАЙЕРУ- ВИЛЛИГЕРУ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ДЕЗИНФИЦИРУЮЩЕГО СРЕДСТВА «ARVICID НУК-15»®

А.А. Подсолихина¹, В.А. Выдрина², М.П. Яковлева², Г.Ю. Ишмуратов²

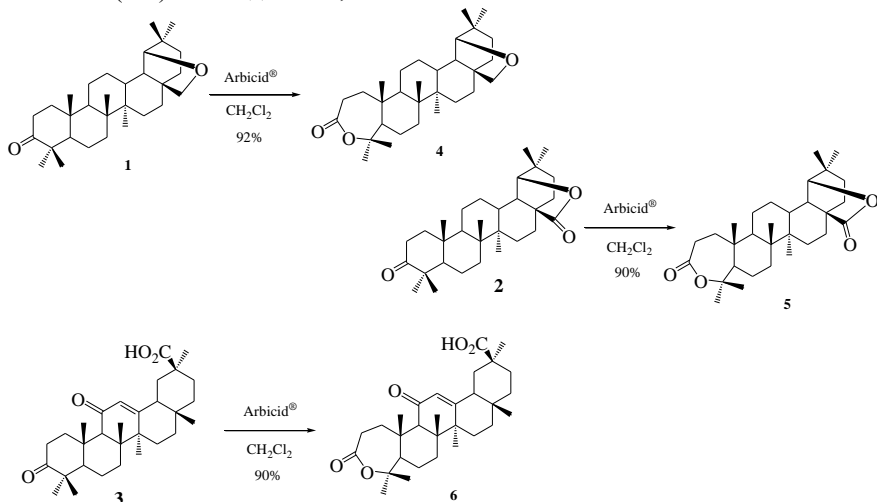
¹Уфимский университет науки и технологий, Уфа, Россия

²Уфимский Институт химии УФИЦ РАН, Уфа, Россия

Препараты надуксусной кислоты (НУК) находят широкое применение как высокоэффективные биоразлагаемые и экологически безопасные антимикробные дезинфектанты, высокоэффективные антисептические средства на предприятиях пищевой и перерабатывающей промышленности,

сельского хозяйства, на объектах ветнадзора, в различных организациях коммунального хозяйства, общественного питания, торговли и на транспорте. Представляют собой стабилизированные концентраты на основе перекиси водорода и надуксусной кислоты, в зависимости от концентрации выделяют марки НУК-15 (13-17% AsO_3H , 16-20% H_2O_2) и НУК-5 (5% AsO_3H , 16-23% H_2O_2).

Нами предлагается использовать НУК-15 как источник надуксусной кислоты в реакции Байера-Виллигера. Для этого применяли препарат «Arbucid НУК-15» производства группы компаний «Ижсинтез-Химпром» (г. Ижевск). Окисление тритерпеновых кетонов аллобетулона (**1**) и 28-оксоаллобетулона (**2**) и 3-кетоглицирретовой кислоты (**3**) проходит за 48 ч при комнатной температуре с образованием соответствующих семичленных лактонов (**4-6**) с выходами 92, 90 и 87% соответственно.



© Подсолихина А.А., Выдрина В.А., Яковлева М.П., Ишмуратов Г.Ю., 2023

УДК 547.833.562

СИНТЕЗ СТРУКТУРНОГО АНАЛОГА ТЕТРАГИДРОИЗОХИНОЛИНОВЫХ АЛКАЛОИДОВ НА ОСНОВЕ HERNANDIAL

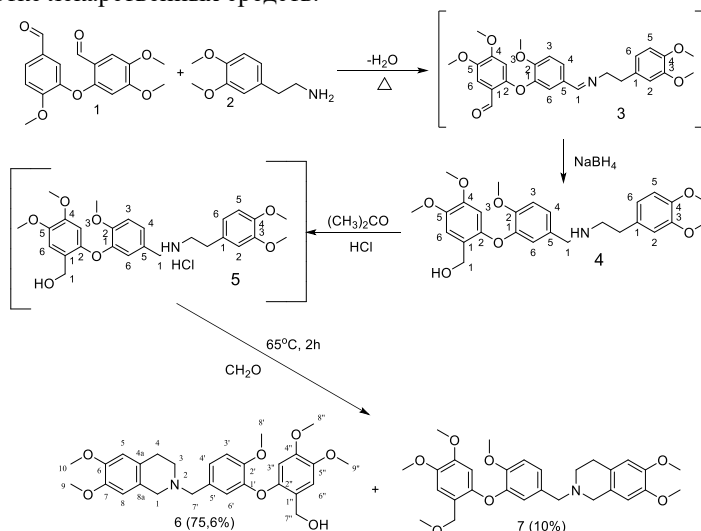
Г.В. Ремезова¹, И.М. Сахаутдинов²

¹Уфимский Университет Науки и Технологий, Уфа, Россия

²Уфимский Институт химии УФИЦ РАН, Уфа, Россия

На сегодняшний день одни из ведущих противоопухолевых соединений создаются на основе бисбензилтетрагидроизохинолинового скелета [1].

Также интересны структуры диарилловых эфиров, ведь они являются распространенными компонентами многих природных биоактивных соединений, таких как ванкомицин[2], тейкопланин[3] и пиперазиномицин[4]. В этой связи весьма актуально использование биологически активного природного соединения в качестве вещества-платформы для создания модифицированных структур с улучшенной биологической активностью, что является выгодной стратегией при разработке лекарственных средств.



Нами был осуществлен синтез аналога 6 тетрагидроизохинолиновых алкалоидов на основе доступного природного диарилового эфира 1 (hernandial). Структура полученного соединения подтверждена спектральными методами анализа.

Работа выполнена при финансовой поддержке госзадания № 122031400278-2 с использованием оборудования Центра коллективного пользования «Химия» Уфимского института химии УФИЦ РАН.

Литература

1. Junjie Lan, Ning Wang, Lan Huang, Yazhou Liu, Xiaopan Ma, Huayong Lou, Chao Chen, Yibin Feng, Weidong Pan // J. Lan et al. / European Journal of Medicinal Chemistry 127 (2017) 554e566 <http://dx.doi.org/10.1016/j.ejmech.2017.01.008>
2. Zhu J., Expert Opin. Ther. Pat. 1999, 9, 1005
3. Barna J.C. J., Williams D. H., J. Am. Chem. Soc. 1984, 106, 4895.
4. Kaneda M., Tamai S., Nakamura S., Hirata T., Kushi Y., Suga T., J. Antibiot. 1982, 35, 1137.

© Ремезова Г.В., Сахаутдинов И.М., 2023

СТЕРЕОСЕЛЕКТИВНЫЙ ОДНОРЕАКТОРНЫЙ СИНТЕЗ
 ФУНКЦИОНАЛЬНО ЗАМЕЩЕННЫХ ОЛИГОМЕРОВ ГЕКСЕНА-1,
 КАТАЛИЗИРУЕМЫЙ ХИРАЛЬНЫМИ КОМПЛЕКСАМИ Zr

Е.А. Рязанова¹, О.В. Мухамадеева², П.В. Ковязин²

¹Уфимский университет науки и технологии, Уфа, Россия

²Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН, Уфа, Россия

Повышенный интерес к димерам и олигомерам алкенов обусловлен многочисленными областями применения данных продуктов в промышленности и в лабораторной практике [1-4]. Среди известных методов получения димеров и олигомеров алкенов высоким потенциалом к развитию и использованию в лабораторной практике и промышленности остается металлоценовый катализ. Использование каталитических систем на основе η^5 - комплексов металлов IV подгруппы в сочетании с алюминий- и борсодержащими активаторами (т.н. гомогенный одноцентровый металлоценовый катализ) позволяет осуществлять трансформации алкенов с высокой конверсией, хемо-, регио- и стереоселективностью. В связи с этим разработка каталитических систем на основе металлоценов для получения новых практически важных олигомерных продуктов, востребованных в различных областях, в том числе при получении биологически активных соединений, является важной и актуальной задачей.

В представленной работе реализуется идея хемо- и стереоселективного синтеза функционально замещенных олигомеров алкенов в присутствии хиральных цирконоценов, алюминийорганических соединений и активатора $[\text{CPh}_3][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ (схема 1).

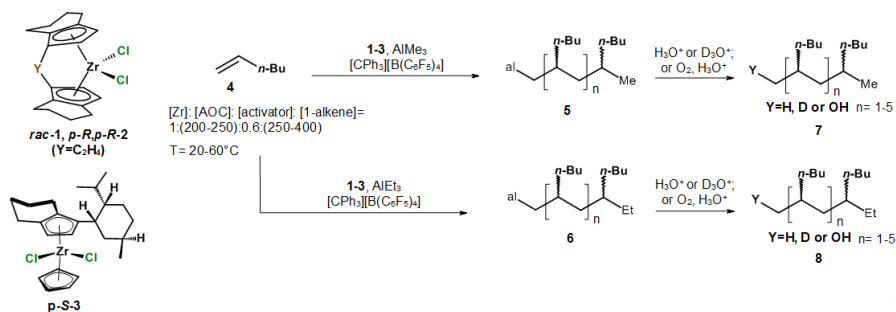


Схема 1. Реакция олигомеризации терминальных алкенов в присутствии комплексов **1-3**, АОС и активатора $[\text{CPh}_3][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$

Установлено, что наибольшей активностью, хемо- и стереоселективностью в направлении образования олигомеров со стартовой Me- или Et- группой (**5,6**) (выход 65-70%, >99%*de*, <95%*ee*), содержащих в своем составе алюминийорганическую функцию, обладают системы на основе конформационно жесткого *ansa*-комплекса Zr (**1,2**), AlR₃ (R= Me, Et) и [CPh₃][B(C₆F₅)₄] при соотношении [Zr]:[AlR₃]:[B]:[гексен-1]=1:(200-250):0.6:250. Реакция, катализируемая смешанным C₁- симметричным комплексом *p*-**S-3**, проходила с образованием Me- или Et- замещенных олигомеров **5,6** с выходом 50-71% за 72 часа реакции с меньшей диастереоселективностью 50-60%*de*.

Энантиоселективность реакций оценивались с помощью ЯМР ¹H и ¹⁹F спектроскопии МТРА-производных спиртов **7,8** (схема 2).

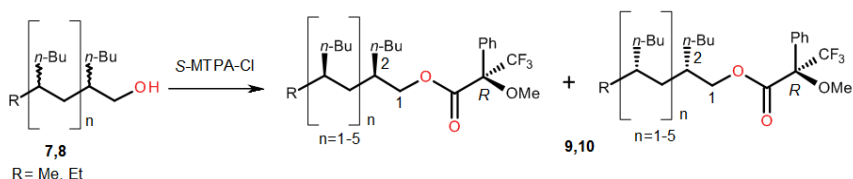


Схема 2. Синтез МТРА-эфиров функционально замещенных олигомеров.

В спектрах ЯМР ¹H соединений **9,10** наблюдалось диастереомерное расщепление сигналов протонов при C₁ атоме в области 3.9-4.3 м.д. В спектрах ЯМР ¹⁹F происходило удвоение сигналов CF₃- групп МТРА фрагмента в области -71.3÷ -71.5 м.д.

Таким образом, комплексы с жесткой геометрией *rac*-, *p*-*R*-, *p*-*R*-[C₂H₄(η⁵-C₉H₁₀)₂]ZrCl₂ в сочетании с борсодержащим активатором [Ph₃C][B(C₆F₅)₄] проявляют более высокую селективность в направлении олигомеризации и обеспечивает высокую диа- и энантиоселективность процесса по сравнению с катализатором *p*-**S-3**. Разработанные каталитические системы позволяют получать новые продукты – энантиомерно обогащенные функционализированные олигомеры алкенов, которые могут быть востребованы в синтезе биологически активных соединений и химии материалов.

Работа выполнена в рамках государственного задания Института нефтехимии и катализа УФИЦ РАН (№FRMS-2022-0081).

Литература

1. Parfenova L.V. Intramolecular mobility of η⁵-ligands in chiral zirconocene complexes and the enantioselectivity of alkene functionalization by organoaluminum compounds/ arfenova L.V., Zakirova I.V., Kovyazin P.V., Istomina G.P., Khalilov L.M., Dzhemilev U.M., Karchevsky S.G. / Dalton Transactions. 2016. T. 45. № 32. С. 12814-12826.

2. Murayama T. Single-step construction of the anti-deoxypropionate motif from propylene: Formal total synthesis of the cuticular hydrocarbons isolated from *Antitroglus parvulus*/T. Murayama, K. Nozaki/Angew. Chem. Int. Ed. 2018, 57, 11394–11398.
3. Ota Y. One-step catalytic asymmetric synthesis of all-syn deoxypropionate motif from propylene: Total synthesis of (2R,4R,6R,8R)-2,4,6,8-tetramethyldecanoic acid/ Yusuke Ota, Toshiki Murayama, Kyoko Nozaki/PNAS, 2016, 113 (11) 2857-2861.
4. Nifant'ev I. Fair Look at Coordination Oligomerization of Higher α -Olefins/ Пля Нифант'ев, Р.Ивченко/ Polymers.2020,12,1082.

© Рязанова Е.А., Мухамадеева О.В, Ковязин П.В., 2023

УДК 547.326

**ЭФФЕКТИВНЫЙ СИНТЕЗ ОПТИЧЕСКИ ЧИСТЫХ МОНО- И
БИЯДЕРНЫХ МАКРОЦИКЛИЧЕСКИХ ПОЛИЛАКТОНОВ ИЗ
КАСТОРОВОГО МАСЛА И СЕБАЦИНОВОЙ КИСЛОТЫ**

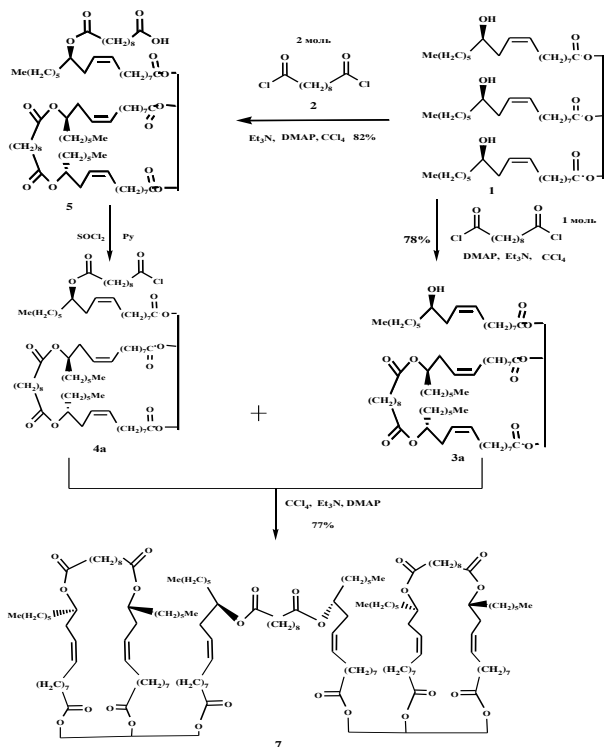
**К.М. Сайтов, Н.И. Медведева, М.П. Яковлева, И.С. Назаров,
Г.Ю. Ишмуратов**

Уфимский Институт химии УФИЦ РАН, г. Уфа, Россия

Аннотация. Исследовано внутри- и межмолекулярное взаимодействие касторового масла с 1 и 2 мольными количествами дихлорангидрида себациновой кислоты с последующим синтезом макроциклического биядерного полилактона.

Ключевые слова: касторовое масло, себациновая кислота, реакция конденсации, макроциклические моно- и биядерные полилактоны.

Предложен эффективный синтез оптически чистых макроциклических моно- и биядерных полилактонов, основанный на конденсации касторового масла с дихлорангидридом себациновой кислоты, взятых в соотношениях 1:1 или 1:2, в кипящем CCl_4 в присутствии Et_3N и катализатора ДМАП. Реакционные смеси представляют собой продукты 1.2- и/или 1.3-присоединения, соотношения которых определить не удалось ни спектральными методами, ни хроматомасс-спектрометрией.



Работа выполнена при финансовой поддержке программы РАН по теме «Направленный синтез низкомолекулярных биорегуляторов на основе селективных превращений липидов, терпеноидов и стероидов» (№ госрегистрации 122031400275-1).

© Сайтов К.М., Медведева Н.И., Яковлева М.П., Назаров И.С., Ишмуратов Г.Ю., 2023

УДК 547.318+547.327

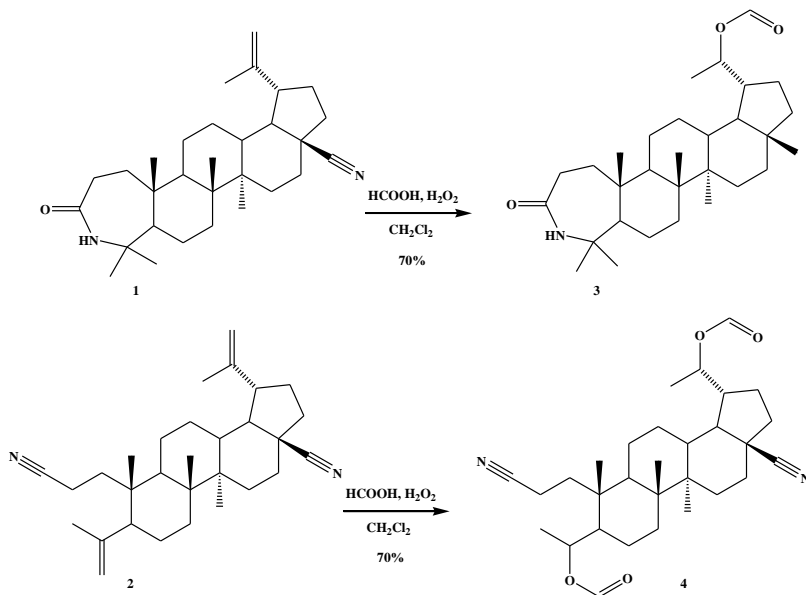
ХЕМОСЕЛЕКТИВНЫЙ СИНТЕЗ ФОРМИЛЬНЫХ МОНО- И ДИ-НОР-АНАЛОГОВ АЗОТСОДЕРЖАЩИХ ПРОИЗВОДНЫХ БЕТУЛИНА
Р.Р. Саяхов, Н.И. Медведева, М.П. Яковлева, Т.Р. Нугуманов, И.С. Назаров, Г.Ю. Ишмуратов

Уфимский Институт химии УФИЦ РАН, Уфа, Россия

Аннотация. Впервые получены формильные моно- и динорпроизводные на основе азотсодержащих производных бетулина при использовании избытка надмуравьиной кислоты в хлористом метиле.

Ключевые слова: бетулин, норпроизводные, формиаты, надмуравьиная кислота, окисление.

Разработана хемоселективная окислительная методика превращения азотсодержащих производных бетулина – 3-А-гомо-3-А-аза-17-циано-20(29)- лупена (**1**) и 2,17-дициано-3,4-секо-4(23),20(29)-лупадиена (**2**) – в соответствующие потенциально фармакологически активные формильные моно- (**3**) и ди- (**4**) -нор-аналоги, основанные на их обработке при комнатной температуре большим избытком надмуравьиной кислоты в хлористом метиле.



Работа выполнена при финансовой поддержке программы РАН по теме «Направленный синтез низкомолекулярных биорегуляторов на основе селективных превращений липидов, терпеноидов и стероидов» (№ госрегистрации 122031400275-1).

© Саяхов Р.Р., Медведева Н.И., Яковлева М.П., Нугуманов Т.Р.,
Назаров И.С., Ишмурастов Г.Ю., 2023

УДК 54

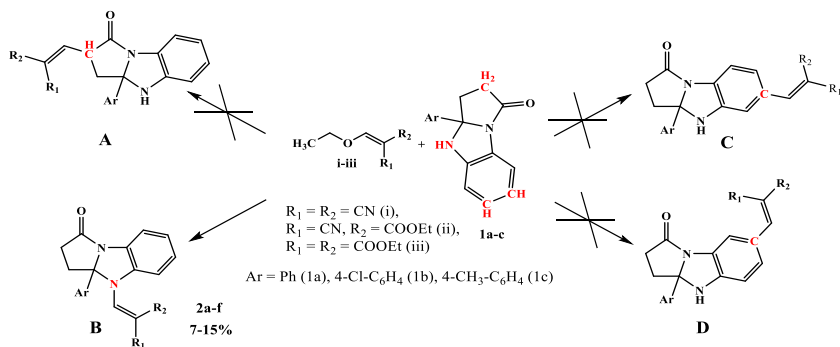
РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ПИРРОЛОБЕНЗОИМИДАЗОЛОНОВ С
ЭЛЕКТРОФИЛЬНЫМИ РЕАГЕНТАМИ РЯДА
ЭТОКСИМЕТИЛЕНМАЛОНАТА

А.Е. Скляр, В.С. Гринев

ФГБОУ ВО «Саратовский национальный исследовательский
государственный университет имени Н.Г. Чернышевского», Саратов,
Россия

Полигетероциклические соединения, содержащие пирролидоновый фрагмент, обладают значительным синтетическим потенциалом. Наличие нескольких реакционных центров открывает возможности для их функционализации и создания обширной библиотеки новых соединений, которые находят применение в сельском хозяйстве и медицине. [1]

Ранее были изучено алкилирование и ацилирование пирролобензоимидазолонов, в которых атака электрофила проходила по вторичной аминогруппе. [2] В продолжении этих исследований нами впервые проведены реакции пирролобензоимидазолонов с электрофильными реагентами ряда этоксиметиленмалонатов, что привело к образованию N-производных 2a-f с выходами 7-15%.



В спектрах ЯМР ¹N продуктов 2a-f пропадает сигнал NH протона и появляется синглет винильного протона =CH при 8.14 м.д. Двумерные спектры ЯМР HMBC и NOESY также подтверждают образование N-изомера. (Рис.1)

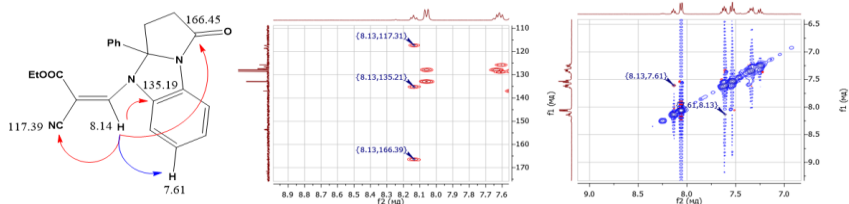


Рис. 1 Корреляции в спектрах ЯМР HMBC и NOESY для соединения 2b

Для объяснения низких выходов полученных продуктов, нами были проведены квантово-химические расчеты для моделей продуктов как в вакууме, так и в этаноле (рис. 2). Исходя из расчетов, термодинамически существует однозначно предпочтительный продукт, а именно C7-замещенное производное. С другой стороны, данные спектров ЯМР позволяют сделать вывод об образовании N-изомера. Мы полагаем, что N-изомер является кинетически контролируемым продуктом, который образуется в первую очередь.

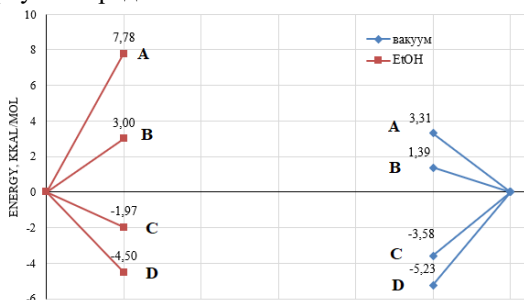


Рис. 2 Относительные энергии (ккал/моль) образования продукта в реакции 1a с этоксиметиленмалоннитрилом (i)

Полученные результаты расчетов подтверждают невыгодную атаку нуклеофилов, направленную на NH-центр, о чем свидетельствуют низкие выходы и сложности синтеза. Дальнейшее исследование направлено на определение оптимальных условий протекания реакции образования целевого N-изомера и его модификации.

Литература

1. Wu S. et al. Organocatalytic [3+2] cycloaddition of oxindole-based azomethine ylides with 3-nitrochromenes: a facile approach to enantioenriched polycyclic spirooxindole-chromane adducts // *Organic & Biomolecular Chemistry*. 2018. Т. 16. №. 5. С. 807-815.
2. Grinev V.S., Egorova A.Y. Electrophilic reactions as methods of modification of pyrrolbenzimidazolones and pyrroloquinazolinones // *Chemistry of Hetero-cyclic Compounds*. 2020. Т. 56. С. 923-929.

© Скляр А.Е., Гринев В.С., 2023

УДК 547.785.51+547.859

НОВЫЕ ПОДХОДЫ К ПОСТРОЕНИЮ ГИДРИРОВАННЫХ
ПРОИЗВОДНЫХ ПИРИМИДО[1,2-а]БЕНЗИМИДАЗОЛА

М.Ю. Смольяникова¹, Ю.Г. Трбунских¹, Д.Ю. Вандышев¹,
Т.Н. Хмелевская²

¹ Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия

² Воронежский государственный медицинский университет им. Н.Н.
Бурденко, Воронеж, Россия

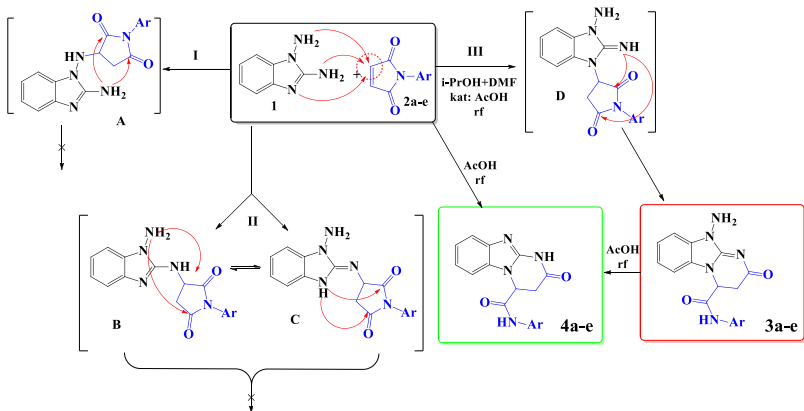
Стресс - неотъемлемая часть нашей повседневной жизни. Ключевую роль в интеграции различных нейроэндокринных, вегетативных и поведенческих реакций на стресс играет кортикотропин-рилизинг-гормон (CRF) [1], нарушения работы которого связаны с психическими расстройствами и нейродегенеративными заболеваниями. Свои физиологические функции CRF выполняет через три подтипа рецепторов, включая CRF₁ – перспективную мишень для лечения стрессовых расстройств. Согласно результатам лабораторных испытаний [2], было показано, что отключение данного рецептора снижает тревожно-подобное поведение и ухудшение реакций на стресс.

На сегодняшний день изучено несколько низкомолекулярных антагонистов CRF₁ рецептора, прошедших различные клинические испытания, в основу которых положен пиразольный и пиридиновый циклы [3]. Однако, полноценно доказать свою пользу как антагонисты CRF₁, не удалось. Предполагается, что ключевой причиной этого является такие параметры как logP и logD, показатели которых для обнаруженных ФАВ далеки от идеальных [4]. Установлено, что оптимальными в этом отношении являются производные 3,4-дигидропиримидо[1,2-а]бензимидазола и их аналогов [5].

Существует несколько подходов к построению 3,4-дигидропиримидо[1,2-а]бензимидазольной матрицы [6-8]. Недостатками описанных синтетических процедур являются многостадийность, использование дорогостоящих или труднодоступных катализаторов и/или реагентов. В связи с чем поиск оптимальных методов синтеза 3,4-дигидропиримидо[1,2-а]бензимидазолов является актуальной задачей.

Нами было изучено взаимодействие 1,2-диаминоимидазола **1** с N-арилмалеимидами **2**. Обладая тремя неэквивалентными нуклеофильными центрами, данная молекула в зависимости от условий может приводить к образованию региоизомерных систем, конденсированных с пяти-, шести- или семичленными циклами. Установлено, что в ходе кипячения исходных реагентов в смеси изопропилового спирта с диметилформамидом (3:1) и добавлением каталитических количеств уксусной кислоты образуются 10-амино-2-оксо-N-арил-2,3,4,10-тетрагидропиримидо[1,2-а]бензимидазол-4-

карбоксамиды **3а-е**. Выход конечных соединений составляет 80-90% и не зависит от природы заместителя в арильном фрагменте арilmалеимидов. Предположительный механизм данного взаимодействия кратко приведен на схеме.



В ходе замены используемой смеси растворителей на чистую уксусную кислоту данное взаимодействие приводило к образованию продуктов дезаминирования - 2-оксо-N-арил-1,2,3,4-тетрагидропиримидо[1,2-*a*]бензимидазол-4-карбоксамидов **4а-е**. Аналогичные продукты образуются в ходе часового кипячения **3** в уксусной кислоте.

Все полученные соединения подтверждены данными ЯМР¹H, ЯМР¹³C, NOESY и масс-спектрологии. Протекание реакций контролировалось электроспрей-масс-спектрометрического (ESI-MS) метода в сочетании с жидкостной хроматографией (LC).

Работа выполнена при поддержке гранта Президента РФ для государственной поддержки молодых российских ученых – кандидатов наук (проект МК-4978.2022.1.3).

Литература

1. W. Vale, J. Spiess, C. Rivier, J. Rivier, *Science*, 1981, 213, 1394–1397.
2. G.W. Smith, J.M. Aubry, F. Dellu, *Neuron.*, 1998, 20, 1093–1102.
3. V. Coric, H.H. Feldman, D.A. Oren, *Depress Anxiety.*, 2010, 27, 417–425.
4. M.J. Waring, *Expert Opin Drug Discov.* 2010, 5, 235–248.
5. T. Kojima, M. Mochizuki, T. Takai, Y. Hoashi, S. Morimoto, M. Seto, K. Aso, *Bioorg. Med. Chem.*, 2018, 26(9), 2229–2250.
6. A. Moussa, A. Rahmati, *ChemistryOpen*, 2021, 10(8), 764-774.
7. X. Yangxi, L. Luo Yuan, S. Shaofa, W. Zijun, L. Ming, J. Di, W. Jian, *Org. Lett.*, 2020, 22(2), 391–394.
8. A.O. Kharaneko, *Rus. J. Org. Chem.*, 2018, 54(9), 1363–1368.

УДК 661.124

СИНТЕЗ 2,4,5-ТРИБРОМ-1-(ТИЕТАНИЛ-3)ИМИДАЗОЛА

М.Р. Султанова¹, Я.М. Сахибгареева²

¹Уфимский государственный нефтяной технический университет, г. Уфа, Россия

²Башкирский государственный медицинский университет, г. Уфа, Россия

Имидазолы – это класс органических соединений с кольцевой структурой, состоящей из пяти атомов, которая содержит два атома азота. Эти соединения имеют широкий спектр применений и являются чрезвычайно актуальными в настоящее время [1].

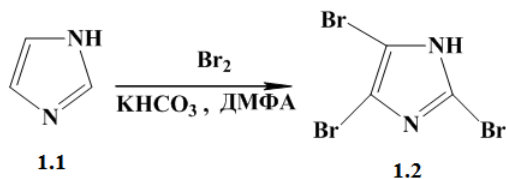
Одной из главных областей применения имидазолов является фармацевтическая промышленность [2]. Имидазолы используются как структурные фрагменты в различных лекарствах, таких как антибиотики, антигипертензивные средства, противоопухолевые средства и антикоагулянты. Они также применяются в синтезе биологически активных веществ и в химии общего назначения.

Синтез производных имидазолов – сложный и многоступенчатый процесс, который может быть осуществлен различными способами. В данной работе рассмотрим метод синтеза 2,4,5-трибром-1-(тиетанил-3)имидазола [3].

Синтез реализуется в несколько стадий.

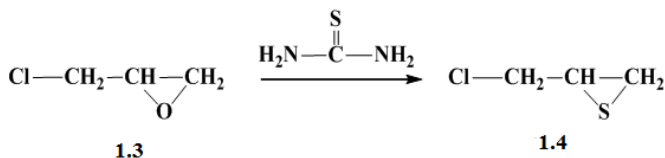
При взаимодействии имидазола (1.1) с раствором Br₂ в диметилформамиде в присутствии калия гидрокарбоната получили 2,4,5-трибромимидазол (1.2) с выходом 63% (схема 1).

Схема 1



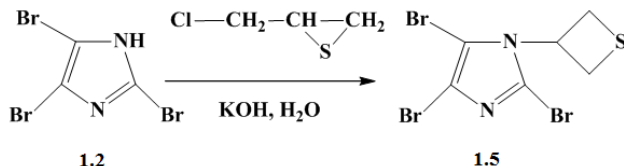
Взаимодействие 2-хлорметилоксирана (1.3) с тиомочевинной при 20 °С в среде этанола приводит к образованию 2-хлорметилтиириана (1.4) с выходом 58% (схема 2).

Схема 2



Для получения 2,4,5-трибром-1-(тиетанил-3)имидазол (1.5) проводим реакцию соединения 2,4,5-трибромимидазола (1.2) с 2-хлорметилтираном (1.4) в присутствии раствора щелочи гидроксида калия. В результате реакции получается 2,4,5-трибром-1-(тиетанил-3)имидазол (1.5), где выход основного компонента составляет более 51% (схема 3).

Схема 3



Синтез производных имидазолов – сложный и многоступенчатый процесс, который может быть осуществлен различными способами. Важно отметить, что синтез имидазолов является очень важным направлением в химии и имеет большой потенциал в различных областях науки и промышленности.

Литература

1. Cryan J.F., Mombereau C., Vassout A. The tail suspension test as a model for assessing antidepressant activity: Review of pharmacological and genetic studies in mice // *Neurosci. Biobehavior. Rev.* – 2005. – Vol. 29, № 4-5. – P. 571-625.
2. Almasirad A, Tabatabai S, Faizi M, Kebriaeezadeh A, Mehrabi N, Dalvandi A, et al. Synthesis and anticonvulsant activity of new 2-substituted-5-[2-(2-fluorophenoxy)phenyl]-1,3,4-oxadiazoles and 1,2,4-triazoles // *Bioorganic & medicinal chemistry letters.* – 2004. – Vol. 14(24). – P. 6057-6059.
3. Мокрушин В.С., Нифонтов В.И., Пушкарева З.В., Офицеров В.И. Синтез аналогов 5(4)-амино-4(5)-имидазолкарбоксамидов // *Химия гетероциклических соединений* – 1971. - № 10. – С. 1421-1422.

© Султанова М.Р., Сахибгареева Я.М., 2023

УДК 661.124

СИНТЕЗ 4,5-ДИБРОМ-1-(ТИЕТАНИЛ-3)-2-ЭТОКСИИМИДАЗОЛА

М.Р. Султанова¹, Я.М. Сахибгареева²

¹Уфимский государственный нефтяной технический университет, г. Уфа, Россия.

²Башкирский государственный медицинский университет, г. Уфа, Россия.

Имидазолы являются химическими соединениями, которые имеют гетероциклическую структуру. Эти соединения широко используются во многих областях, включая фармацевтику, агрохимию и материаловедение.

Актуальность исследований в области имидазолов определяется как их большим потенциалом в различных приложениях, так и необходимостью более глубокого понимания их свойств.

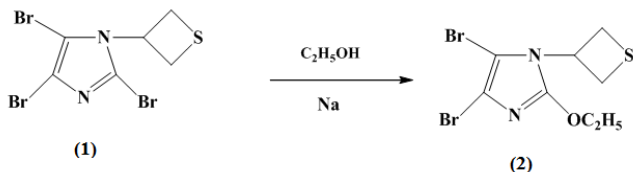
Среди наиболее важных областей, в которых имидазолы могут найти применение, является фармацевтическая индустрия. Некоторые имидазолы уже используются в лекарствах, таких как ланрезол и нитразепам. Однако, наиболее важным преимуществом имидазолов является их большая биологическая активность, что делает их перспективными кандидатами для разработки новых лекарственных средств [1-3].

Синтез производных имидазола является весьма сложной задачей. Рассмотрим метод получения 4,5-дибром-1-(тиетанил-3)-2-этоксиимидазола на основе 2,4,5-трибром-1-(тиетанил-3)имидазола на основе реакции нуклеофильного замещения.

Определено, что действие избытка алкоголятов натрия в количестве три моля на соединение (1), происходит замещение брома во втором положении. Бром в четвертом и пятом положениях сохраняется.

При взаимодействии 2,4,5-трибром-1-(тиетанил-3)имидазола (1) с этанолом в присутствии трехкратного избытка металлического натрия, в течении 9-ти часов образуется 4,5-дибром-1-(тиетанил-3)-2-этоксиимидазол (2). Полученный продукт отделяют осаждением водой (схема 1).

Схема 1



В заключение, актуальность имидазолов в настоящее время связана с их широким спектром применений и большим потенциалом в различных областях. Исследования в этой области будут продолжаться, что позволит улучшить понимание свойств имидазолов и их применения в индустрии в будущем.

Литература

1. Cryan J.F., Mombereau C., Vassout A. The tail suspension test as a model for assessing antidepressant activity: Review of pharmacological and genetic studies in mice // *Neurosci. Biobehavior. Rev.* – 2005. – Vol. 29, № 4-5. – P. 571-625.
2. Фокин А.В., Коломиец А.Ф. Химия тиранов. – М.: Химия, 1978. – 38 с.
3. Тюренкова Г.Н., Беднягина Н.П. Методы получения химических реактивов и препаратов. – М.: Химия, 1967. – Вып. 15. – 173 с.

© Султанова М.Р., Сахибгареева Я.М., 2023

УДК 661.124

СВОЙСТВА 4,5-ДИБРОМ-1-(ТИЕТАНИЛ-3)-2-ЭТОКСИИМИДАЗОЛА

М.Р. Султанова¹, Я.М. Сахибгареева²

¹ Уфимский государственный нефтяной технический университет, г. Уфа, Россия.

² Башкирский государственный медицинский университет, г. Уфа, Россия.

Имидазолы – это гетероциклические соединения, которые широко используются в многих областях, включая медицину. Их множественные свойства позволяют использовать их в качестве противовоспалительных, антибактериальных, антимикробных и антимиотических средств. В этой статье рассмотрим основные применения имидазолов в медицине [1-3].

Противовоспалительные свойства. Имидазолы обладают противовоспалительными свойствами и используются в лечении заболеваний, связанных с воспалением, таких как ревматоидный артрит и воспалительные заболевания кожи. Например, один из имидазолов, такой как имидазолпиразин, используется в качестве противовоспалительного препарата, который блокирует синтез простагландинов, вещества, которые вызывают воспаление в тканях.

Антибактериальные свойства. Имидазолы также обладают антибактериальными свойствами. Некоторые из них используются для борьбы с бактериальными инфекциями, такими как инфекции мочевых путей и инфекции дыхательных путей. Например, один из имидазолов, как ихтион, используется для лечения инфекции *Helicobacter pylori*, бактерии, которая вызывает язвы желудка и двенадцатиперстной кишки.

Антимикробные свойства. Имидазолы также обладают антимикробными свойствами и используются для борьбы с инфекциями, вызываемыми микроорганизмами. Например, один из имидазолов, как миконазол, используется для лечения грибковых инфекций, таких как кандидоз и аспергиллез.

Антимиотические свойства. Имидазолы также обладают антимиотическими свойствами и используются для лечения многих видов злокачественных опухолей, таких как меланома, лейкемия и рак мочевого пузыря. Одним из примеров имидазолов, применяемых в онкологии, является нелфинавир, который используется для лечения вич-инфекции и имеет противомикробный эффект.

Имидазолы также используются в качестве антикоагулянтов и антиаритмических средств. Кроме того, они могут быть использованы в качестве антидепрессантов и успокоительных средств.

В работе исследована острая токсичность 4,5-дибром-1-(тиетанил-3)-2-этоксимидазола с использованием программы GUSAR.

В таблице 1 представлены результаты прогноза острой токсичности для крыс 4,5-дибром-1-(тиетанил-3)-2-этоксиимидазола.

Таблица 1. Прогноз острой токсичности для крыс в системе Gusar Online

Путь введения			
Внутри-брюшинный LD ₅₀ (мг/кг)	Внутривенный LD ₅₀ (мг/кг)	Пероральный LD ₅₀ (мг/кг)	Подкожный LD ₅₀ (мг/кг)
422,700	100,000	144,500	672,700

В результате проведенного прогноза установлено, что 4,5-дибром-1-(тиетанил-3)-2-этоксиимидазол относится к IV классу токсичности.

В заключение, имидазолы являются важными соединениями для медицинской промышленности благодаря их многообразным фармакологическим свойствам. Потенциальные терапевтические применения этих соединений продолжают исследоваться и развиваться, что позволит усовершенствовать лечение многих заболеваний в будущем.

Литература

1. Тюренкова Г.Н., Беднягина Н.П. Методы получения химических реактивов и препаратов. – М.: Химия, 1967. – Вып. 15. – 173 с.
2. Almasirad A, Tabatabai S, Faizi M, Kebriaeezadeh A, Mehrabi N, Dalvandi A, et al. Synthesis and anticonvulsant activity of new 2-substituted-5-[2-(2-fluorophenoxy)phenyl]-1,3,4-oxadiazoles and 1,2,4-triazoles // Bioorganic & medicinal chemistry letters. – 2004. – Vol. 14(24). – P. 6057-6059.
3. Мокрушин В.С., Нифонтов В.И., Пушкарева З.В., Офицеров В.И. Синтез аналогов 5(4)-амино-4(5)-имидазолкарбоксамидов // Химия гетероциклических соединений – 1971. - № 10. – С. 1421-1422.

© Султанова М.Р., Сахибгареева Я.М., 2023

УДК 547.824, 542.91, 548.737

СИНТЕЗ И МОДИФИКАЦИЯ ИМИДОВ МЕТИЛОВОГО ЭФИРА МАЛЕОПИМАРОВОЙ КИСЛОТЫ

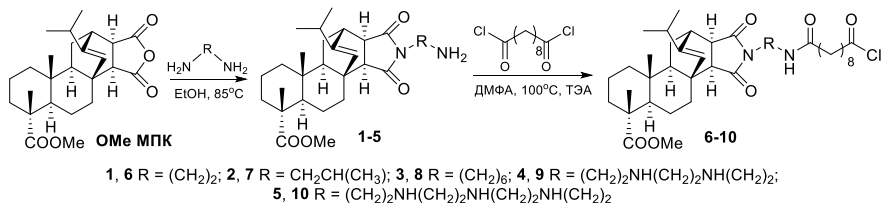
А.В. Терехова¹, А.А. Смирнова², Е.В. Третьякова²

¹Уфимский университет науки и технологий, Уфа, Россия

²Уфимский институт химии УФИЦ РАН, Уфа, Россия

Одним из способов усиления фармакологических свойств соединений природного происхождения является их модификация новыми функциональными группами, обладающими улучшенными механизмами связывания с различными ферментами. Производные биогенных

полиаминов и двухосновных карбоновых кислот известны в качестве лекарственных препаратов и биологически активных веществ [1,2].



Полиаминные производные малеопимаровой кислоты **1-5** получены в результате введения длинноцепочечных диаминов (1,2-этилендиамин, 1,2-диаминопропан, 1,6-диаминогексан, триэтилентетрамин, тетраэтиленпентамин) в ангидридное кольцо метилмалеопимарата. Реакцию проводили при кипячении в этаноле при мольном соотношении реагентов 1:3. Выход соединений **1-5** составил 85-90%. Дальнейшее наращивание цепи с образованием соединений **6-10** осуществлено хлорангидридным методом в результате взаимодействия имидов метилмалеопимарата **1-5** с дихлоридом сацининовой кислоты в диметилформамиде при 100°C в присутствии каталитического количества триэтиламина. В результате получены новые производные **6-10** с выходами 68-79% после очистки методом колоночной хроматографии.

Строение синтезированных соединений подтверждено данными ЯМР спектроскопии и масс-спектрометрии.

Работа выполнена по теме Госзадания № 1021062311392-9-1.4.1.

Литература

1. Mustafavi S.H., Naghdi Badi H., Şekara A. Acta Physiol. Plant. 2018, 40, 102.
2. Schulte B.C., Wu W., Rosen T. J Drugs Dermatol. 2015, 14(9), 964–968.

© Терехова А.В., Смирнова А.А., Третьякова Е.В., 2023

УДК 546.26:547.867.4

СИНТЕЗ КОНДЕНСИРОВАННЫХ МОРФОЛИНОВЫХ АДДУКТОВ ФУЛЛЕРЕНА C₆₀ В ПРИСУТСТВИИ АЦЕТАТА СВИНЦА (IV)

З.Н. Фазлетдинова, З.С. Кинзябаева

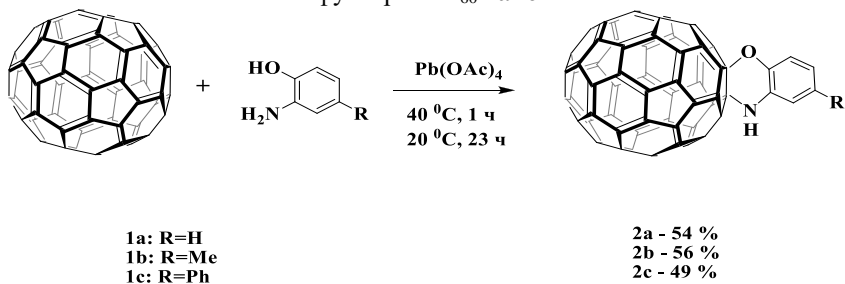
*Институт нефтехимии и катализа Уфимского Федерального
Исследовательского Центра РАН, Уфа, Россия*

Исследования по синтезу гетероциклических аддуктов фуллере́на вызывают большой интерес в синтетической органической химии [1]. Ранее нами был разработан селективный сонохимический способ синтеза

морфолиновых аддуктов фуллерена C_{60} в реакциях с аминспиртами, в том числе биогенными аминами (2-аминоэтанол, 2-амино-1-фенилэтанол, норадrenalин и адреналин) в смешанном растворителе (толуол/ДМФА) при комнатной температуре на воздухе [2]. Представленная работа является продолжением этих исследований и посвящена изучению взаимодействия аминофенолов (2-аминофенол, 2-амино-4-метилфенол, 2-амино-4-фенилфенол) с фуллереном C_{60} . Однако, реакция 2-аминофенола **1a** с фуллереном C_{60} в среде толуол:ДМФА = 5:1 (объемное соотношение) при комнатной температуре на воздухе при воздействии ультразвука (22 кГц, 40 Вт) не приводит к ожидаемому морфолиновому аддукту фуллерена, т.к. происходит сонохимическое разложение исходного **1a**.

Нами разработан новый метод синтеза ранее неизвестных конденсированных морфолиновых аддуктов фуллерена C_{60} **2a–c** (Схема 1) в присутствии $Pb(OAc)_4$. В реакциях фуллерена с 2-аминофенолом **1a**, 2-амино-4-метилфенолом **1b** и 2-амино-4-фенилфенолом **1c** в присутствии $LiOH$ и $Pb(OAc)_4$ при мольном соотношении C_{60} :**1a–c**: $LiOH$: $Pb(OAc)_4$ =1:10:10:2.4 при температуре $40^\circ C$ в среде толуол:Et₂O = 5:1 (объемное соотношение) в течение 1 часа и дальнейшем перемешивании на магнитной мешалке при комнатной температуре в течение 23 часов получены циклоаддукты **2a–c** с выходами 54, 56 и 49 % соответственно.

Схема 1. Синтез конденсированных морфолиновых аддуктов фуллерена C_{60} **2a–c**



Литература

- Verner R.F., Benvegnu C. Handbook on Fullerene: Synthesis, Properties & Applications. Hauppauge: Nova Science Pub Inc. – 2012. – P. 548.
- Kinzyabaeva Z. S., Sabirov D. Sh. New sonochemical reactions of the C_{60} fullerene with amino alcohols yielding morpholine – C_{60} adducts // Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures. – 2022. – V.30. – P.1134 – 1141.

© Фазлетдинова З.Н., Кинзябаева З.С., 2023

НОВЫЕ ОПТИЧЕСКИ ЧИСТЫЕ СУЛЬФОНЫ 2(5*H*)-ФУРАНОНА,
СОДЕРЖАЩИЕ ТЕРПЕНОВЫЙ ФРАГМЕНТ: СИНТЕЗ
И БИОЛОГИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ

А.М. Хабибрахманова, И.С. Шарафутдинов, Р.Г. Фаизова, Л.З. Латыпова,
О.А. Лодочникова, Е.Ю. Трizza, А.Р. Каюмов, А.Р. Курбангалиева
Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань, Россия

Данная работа посвящена синтезу, изучению строения и биологической активности хиральных сульфонов 5-ментилокси- и 5-борнилоксифуранонов.

На первом этапе из 3,4-дигалоген-5-гидрокси-2(5*H*)-фуранонов и терпеновых спиртов в условиях кислотного катализа получены 5-ментилокси- и 5-борнилоксифураноны в виде смеси двух диастереомеров, из которой выделены образцы индивидуальных (*S*)-стереоизомеров. Далее при взаимодействии последних с арилтиолами в присутствии Et₃N получены оптически активные тиоэфиры с SR группой в 4 положении γ -лактонного цикла. В реакциях окисления арилтиоэфиров избытком раствора H₂O₂ в уксусной кислоте выделены хиральные сульфоны ряда 2(5*H*)-фуранона. Строение продуктов доказано методами спектроскопии ИК, ЯМР и методом РСА, состав подтвержден данными метода масс-спектрометрии высокого разрешения [1].

Оценены антимикробные свойства синтезированных гетероциклов в отношении грамположительных и грамотрицательных бактерий в сравнении с активностью монотерпеновых спиртов и некоторых антимикробных препаратов. Наиболее активное соединение – сульфон 5(*S*)-(1-борнилокси)-2(5*H*)-фуранона – проявило выраженную активность в отношении клеток *Staphylococcus aureus* и *Bacillus subtilis* с минимальной подавляющей концентрацией 8 мкг/мл. Кроме того, в концентрациях 0.4–0.5 мкг/мл данный сульфон вдвое повышал эффективность гентамицина и амикацина против *S. aureus*. Обработка модельной инфицированной кожной раны у крысы сочетанием гентамицин – активный сульфон ускоряла бактериальную деконтаминацию и улучшала заживление раны [1].

Работа выполнена при финансовой поддержке Программы стратегического академического лидерства Казанского (Приволжского) федерального университета («Приоритет–2030»).

Литература

1. Khabibrakhmanova A.M., Faizova R.G., Lodochnikova O.A., Zamalieva R.R., Latypova L.Z., Trizna E.Y., Porfiriyev A.G., Tanaka K., Sachenkov O.A., Kayumov A.R., Kurbangalieva A.R. // *Molecules*. – 2023. – Vol. 28. – Art. № 2543.

© Хабибрахманова А.М., Шарафутдинов И.С., Фаизова Р.Г., Латыпова Л.З., Лодочникова О.А., Трizza Е.Ю., Каюмов А.Р., Курбангалиева А.Р., 2023

СИНТЕЗ И ИДЕНТИФИКАЦИЯ ТРИФЕНИЛВИСМУТА

Д.К. Четверикова, Е.А. Строганова

*ФГБОУ ВО «Оренбургский государственный университет», Оренбург,
Россия*

Металлоорганические соединения находят широкое применение в различных областях практической деятельности и науки. В частности, висмуторганические соединения исследуются в связи с возможностью их потенциального использования в качестве лекарственных, биологически активных препаратов, обладающих меньшей токсичностью в сравнении с комплексами тяжелых металлов [1–3]. Некоторые органические соединения висмута используются в качестве катализаторов и реагентов в органическом синтезе [4, 5]. Синтез новых комплексов этого металла и изучение их физико-химических свойств являются важной и актуальной задачей.

Однако в настоящее время в органический синтез вовлечено крайне ограниченное число наиболее доступных производных висмута: трифенилвисмут, пентафенилвисмут, тозилат и трифторацетат тетрафенилвисмута, карбонат, дихлорид, диацетат трифенилвисмута. Это обусловлено, прежде всего, тем, что ряд известных устойчивых висмуторганических соединений, которые в своем большинстве являются арильными производными, действительно немногочислен.

Между тем для некоторых висмутсодержащих комплексов обнаружены практически важные свойства, такие как сверхпроводимость или полупроводимость. В этой связи одной из фундаментальных проблем химии непереходных металлов является синтез устойчивых арильных соединений висмута, что существенно раздвинет границы их использования в различных областях химии.

Многие реакции с участием висмуторганических соединений протекают селективно. Некоторые системы, содержащие трифенилвисмут, также являются высокоэффективными окисляющими реагентами.

Соединения висмута общей формулы Ar_3Bi синтезируют, как правило, из галогенидов висмута (III) [1].

Наиболее важным методом синтеза металлоорганических соединений через диазосоединения является метод двойных диазониевых солей или диазометод Несмеянова, заключающийся в разложении двойных солей арилдиазонийгалогенидов и галогенидов тяжелых металлов металлическими порошками в среде ацетона или этилацетата [2].

Метод открыт в 1929 г. на примере ртутноорганических соединений. В последующие годы он был распространен на синтез металлоорганических соединений олова, свинца, таллия, висмута, мышьяка и сурьмы [3].

Механизм реакций диазосоединений, приводящих к синтезу металлоорганических веществ, и, в частности, механизм реакции Несмеянова до конца не выяснен, несмотря на наличие ряда исследований по этому вопросу. Широкая применимость диазометода дала возможность получать разнообразные металлоорганические соединения (ртути, олова, свинца, сурьмы, мышьяка, висмута), содержащие в ароматическом ядре различные функциональные группы. Механизм реакции неясен; поскольку, однако, реакции образования металлоорганических соединений олова, мышьяка, сурьмы протекают лишь в растворителях с малой диэлектрической постоянной (в ацетоне, этилацетате, но не в спирте и не в воде), очевидно, что процесс происходит с гомолитическим разрывом связей.

Дальнейшим видоизменением диазометода Несмеянова является прямое воздействие хлористого диазония на металлы, серу и теллур [4].

По методу Несмеянова был синтезирован в лабораторных условиях трифенилвисмут. В качестве восстановителя использовалась пыль висмута. Данный образец был получен путём взаимодействия оксида висмута с гидразингидратом.

Синтез проводился в спиртовой среде взаимодействием солянокислого фенилгидразина с хлоридом висмута в установке, состоящей из трёхгорлой круглодонной колбы, прямого холодильника для выхода азота, установленного термометра для контроля температуры системы и компрессора, обеспечивающего постоянный приток воздуха для протекания и ускорения реакции. После завершения процесса осадок был отфильтрован на воронке Бюхнера, дважды промыт бензолом, как хорошим растворителем. Бензол был отогнан методом простой перегонки, осадок проанализирован методом ИК-спектроскопии.

Согласно результатам спектрального анализа, осадок представляет собой трифенилвисмут.

Литература

1. Шарутин В.В. Синтез, строение и применение арильных соединений висмута // Вестник ЮУрГУ. Серия: Химия. – 2020. №3.
2. Реутов О.А. Теоретические проблемы органической химии // Изд. МУ, Москва. – 1956.
3. Темникова Т.А. Курс теоретических основ органической химии // Л. От. Госхимиздата. – 1962. – 948 с.
4. Серрей А. Именные реакции в органической химии // Гос. н.-т. изд. хим. лит. – 1962.

© Четверикова Д.К., Строганова Е.А., 2023

СИНТЕЗ 2-ИЗОПРОПИЛ-5-МЕТИЛФЕНИЛХЛОРАЦЕТАТА

А.У. Чориев, А.К. Абдушукуров, М.Н. Жураева, З.К. Хасанова

Каршинский государственный университет, г. Карши, Узбекистан

Хлорацетилфенолы применяют для получения разнообразных продуктов, используемых в органическом синтезе, и в различных областях промышленности и сельского хозяйства. Сочетание атома галоида, ароматической группы, а также эфирного кислорода и отсутствие взаимной конкуренции позволяют проводить с ними по стадийные реакции. Благодаря сказанному указанные соединения обладают большими синтетическими возможностями. Из-за высокой биологической активности хлорацетилфенолы успешно применяются в сельском хозяйстве (пестициды) и медицине (лекарственные и зооветеринарные средства, фармацевтические препараты). При проведении хлорацетилирования монометилового эфира пирокатехина без катализатора в гептане в течение 24 часов при 99°C с выходом 94% был получен продукт О-хлорацетилирования 2-изопропил-5-метилфенилхлорацетат. Хлорацетилфенолы являются промежуточными продуктами при важных органических синтезах и вещества, синтезируемые на их основе проявляют высокую биологическую активность [1].

В целях более глубокого изучения реакций ацилирования фенолов и их производных были проведены реакции хлорацетилирования фенолов.

Синтез 2-метоксифенилхлорацетата. В круглодонной колбе, снабженную трубкой для отведения хлороводорода и обратным холодильником растворяют в 50 мл гептана 0,01 моль тимола, после полного растворения тимола к раствору приливают 0,01 моль хлорацетилхлорида, полученная реакционную смесь нагревают 24 часа. Окончание реакция определяют прекращением выделения хлороводорода. Реакционную смесь промывают 30 мл воды и экстрагируют 55 мл этилацетата. Этилацетат отгоняют водяным насосом. Выход реакции 94%.

Строение продукта было доказано ИК- и ¹H-ЯМР-спектрами.

ИК-спектре: $\nu_{as} CH_2 = 2920 \text{ см}^{-1}$, $\nu_s CH_2 = 2850 \text{ см}^{-1}$, $\nu_{C=O} = 1720 \text{ см}^{-1}$, $\nu_{C=C} = 1602 \text{ см}^{-1}$, $\delta_{CH} = 854 \text{ см}^{-1}$ (1,4-замещенных бензола), $\delta_{CH} = 1070 \text{ см}^{-1}$ (1,3-замещенных бензола).

¹H-ЯМР спектре: (ДМСО, СНС1₃, ГМДС, δ , м.д.) $\delta = 8,0-8,5$ м.д. (ArH мультиплет), $\delta = 5,3$ м.д. (2H OCH₂) (синглет).

Литература

1. Чориев А.У., Юсупова Ф.З. Реакция динатрийфталата с метоксифенилхлорацетатами // Universum: химия и биология, - 2019. - № 5 (59). - С. 56-59.

© Чориев А.У., Абдушукуров А.К., Жураева М.Н., Хасанова З.К., 2023

УДК 54.062

ПЕРОКСИДНАЯ АНТИБАКТЕРИАЛЬНАЯ АКТИВНОСТЬ РАЗЛИЧНЫХ ВИДОВ БАШКИРСКОГО МЕДА

Ю.Ш. Шайхитдинова, М.М. Канчурина, Р.Ф. Талипов
Уфимский университет науки и технологий, Уфа, Россия

Одной из глобальных проблем человечества является выработка резистентности микроорганизмов к антибактериальным препаратам. Поэтому на сегодняшний день поиск альтернативных методов лечения бактериальных инфекций является актуальной задачей. Одним из решений данной задачи является использование башкирского меда в качестве природного антибиотика для лечения бактериальных инфекций. Для этого необходимо изучить его пероксидную антибактериальную активность.

В исследовании участвовали сборно-цветочный, гречишный, донниковый и подсолнечниковый меда в количестве 44 образцов из различных природно-сельскохозяйственных зон Республики Башкортостан. Используя ферментативный метод сопряженный со спектрофотометрией [1] количественно определили содержание пероксида водорода (ПВ) в каждом образце меда. В сборно-цветочном меде количество ПВ варьирует в диапазоне от 0 до 93,71 мг/кг•ч, гречишном меде - от 4,86 до 191,28 мг/кг•ч, в подсолнечниковым – от 48,57 до 101,98 мг/кг•ч, в донниковым – от 5,59 до 36,76 мг/кг•ч.

Таким образом, наибольшее количество ПВ образуется в растворе гречишного меда, по сравнению с ним в растворах сборно-цветочного и подсолнечникового меда содержание ПВ примерно два раза меньше. Меньше всего ПВ образуется в растворе донникового меда.

Литература

1. Rückriemen J. Carbonyl Compounds in Manuka Honey: Antibacterial Activity, Reactions and Metabolic Transit, dissertation, Doctor rerum naturalium, Dresden, 2018, 258 p.

© Шайхитдинова Ю.Ш., Канчурина М.М., Талипов Р.Ф., 2023

УДК 547.841.5/66

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА СЕЛЕКТИВНОСТЬ ОБРАЗОВАНИЯ 4,4-ДИМЕТИЛ-1,3-ДИОКСАНА В ПРИСУТСТВИИ СИНТЕТИЧЕСКОГО ЦЕОЛИТА МАРКИ Н-MOR В ПРОТОЧНОМ РЕЖИМЕ

А.Ф. Шайхутдинова, Р.Ф. Докучаева, А.Х. Латыпов, А.Х. Фаттахов,
Р.Ф. Талипов

Уфимский университет науки и технологий, Уфа, Россия

По одному из основных современных методов изопрен, который является мономером для производства синтетического каучука, получают на основе

изобутилена/трет-бутанола и формальдегида. Первая стадия такого процесса (реакция Принса [1]) приводит к образованию 4,4-диметил-1,3-диоксана (ДМД). У представленного способа синтеза изопрена есть существенный недостаток в виде образования большого количества побочных продуктов (пиранов, диолов и т. д.) [2]. Использование пористых материалов повышает селективность образования целевого ДМД [3,4].

Целью данной работы стал поиск оптимальной температуры по содержанию целевого ДМД для цеолита марки H-MOR в проточном режиме.

В нашей работе водный раствор реagens, содержащий 24% формальдегида и 35 % трет-бутанола пропускали через трубчатый реактор, содержащий цеолит марки H-MOR, в течение одного часа с ОСПС 2,88 ч⁻¹ при давлении 10 атм.

Эксперименты показывают, что оптимальной по содержанию целевого ДМД является температура 150 °С (табл 1).

Таблица 1.

№ опыта	Температура, °С	Селективность образования ДМД, % масс.	Конверсия по формальдегиду, %	Выход ДМД, % масс.
1	100	13	34	4
2	110	26	36	9
3	120	41	39	16
4	130	56	46	26
5	140	65	57	37
6	150	74	70	52
7	160	65	83	54

Литература

1. Вачуро К.В., Мищенко Г.Л. Именные реакции в органической химии: справочник. М.: Химия, 1976. С. 329.
2. Дыкман А.С., Леонтьев П.Ю., Де Векки А.В. Химизм образования побочных продуктов производства 4,4-диметил-1,3-диоксана // Известия СПбГТИ(ТУ). 2014. 24. 50. С. 39-42.
3. Латыпов А.Х., Юмагужина О.И., Яковлева Я.А., Фаттахов А.Х. Синтез 4,4-диметил-1,3-диоксана по реакции Принса в присутствии силикагеля марки ШСМ в проточном режиме // Инновационные перспективы Донбасса: Материалы 8-й Международной научно-практической конференции, Донецк, 24–26 мая 2022 года. Том 4. – Донецк: Донецкий национальный технический университет, 2022. – С. 124-127.
4. Латыпов А.Х., Яфаев Э.М., Хайртдинова Р.Ф., Фаттахов А.Х., Талипов Р.Ф. Синтез 4,4-диметил-1,3-диоксана в присутствии модифицированного цеолита марки NaA в проточном режиме // Проблемы и достижения химии кислород- и азотсодержащих биологически активных соединений: Сборник тезисов VI Всероссийской молодежной конференции, Уфа, 17–18 ноября 2022 года. – Уфа: ФГБОУ ВО "УУНиТ", 2022. – С. 51.

© Шайхутдинова А.Ф., Докучаева Р.Ф., Латыпов А.Х., Фаттахов А.Х., Талипов Р.Ф., 2023

ВЛИЯНИЕ ОСПС НА СЕЛЕКТИВНОСТЬ ОБРАЗОВАНИЯ 4,4-ДИМЕТИЛ-1,3-ДИОКСАНА В ПРИСУТСТВИИ СИНТЕТИЧЕСКОГО ЦЕОЛИТА МАРКИ H-MOR В ПРОТОЧНОМ РЕЖИМЕ

А.Ф. Шайхутдинова, Р.Ф. Докучаева, А.Х. Латыпов, А.Х. Фаттахов,
Р.Ф. Талипов

Уфимский университет науки и технологий, Уфа, Россия

По одному из основных современных методов изопрен, который является мономером для производства синтетического каучука, получают на основе изобутилена/трет-бутанола и формальдегида. Первая стадия такого процесса (реакция Принса [1]) приводит к образованию 4,4-диметил-1,3-диоксана (ДМД). У представленного способа синтеза изопрена есть существенный недостаток в виде образования большого количества побочных продуктов (пиранов, диолов и т. д.) [2]. Использование пористых материалов повышает селективность образования целевого ДМД [3,4].

Целью данной работы стал поиск оптимальной скорости подачи сырья в реактор проточного типа смесь реагентов, содержащий цеолит марки H-MOR.

В нашей работе водный раствор реагентов, содержащий 24% формальдегида и 35 % трет-бутанола пропускали через трубчатый реактор, содержащий цеолит марки H-MOR, в течение одного часа с разным объемом скорости подачи сырья (ОСПС) при давлении 10 атм и температуре 160 °С.

Эксперименты показывают, что оптимальной по содержанию целевого ДМД является ОСПС 2,88 ч⁻¹(табл 1).

Таблица 1.

№ опыта	ОСПС, ч ⁻¹	Селективность образования ДМД, % масс.	Конверсия по формальдегиду	Выход ДМД, % масс.
1	1,44	65	77	50
2	2,88	74	70	52
3	4,32	67	57	38
4	5,76	62	51	32

Литература

1. Вачуро К.В., Мищенко Г.Л. Именные реакции в органической химии: справочник. М.: Химия, 1976. С. 329.
2. Дыкман А.С., Леонтьев П.Ю., Де Векки А.В. Химизм образования побочных продуктов производства 4,4-диметил-1,3-диоксана // Известия СПбГТИ(ТУ). 2014. 24. 50. С. 39-42.
3. Латыпов А.Х., Юмагузина О.И., Яковлева Я.А., Фаттахов А.Х. Синтез 4,4-диметил-1,3-диоксана по реакции Принса в присутствии силикагеля марки ШСМ в проточном режиме // Инновационные перспективы Донбасса: Материалы 8-й Международной научно-

практической конференции, Донецк, 24–26 мая 2022 года. Том 4. – Донецк: Донецкий национальный технический университет, 2022. – С. 124-127.

4. Латыпов А.Х., Яфаев Э.М., Хайрутдинова Р.Ф., Фаттахов А.Х., Талипов Р.Ф. Синтез 4,4-диметил-1,3-диоксана в присутствии модифицированного цеолита марки NaA в проточном режиме // Проблемы и достижения химии кислород- и азотсодержащих биологически активных соединений: Сборник тезисов VI Всероссийской молодежной конференции, Уфа, 17–18 ноября 2022 года. – Уфа: ФГБОУ ВО "УУНиТ", 2022. – С. 51.

© Шайхутдинова А.Ф., Докучаева Р.Ф., Латыпов А.Х.,
Фаттахов А.Х., Талипов Р.Ф., 2023

УДК: 547.979.733

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ АМИНОПРОИЗВОДНЫХ
АРИЛПОРФИРИНОВ С ИМИДАЗОЛИЕВЫМИ ИОННЫМИ
ЖИДКОСТЯМИ В ВОДНО-ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

М.В. Шиловская, И.В. Новиков, Т.А. Агеева, М.Е. Матис

*Ивановский государственный химико-технологический университет,
Иваново, Россия*

Порфирины – уникальные соединения, привлекающие внимание исследователей как ключевое звено в создании функциональных материалов различного назначения. Но, стоит заметить, что из-за своей особой структуры они практически нерастворимы в воде, это вызывает ряд трудностей при работе с ними и ограничивает их области применения. Решением этой проблемы может послужить разработка систем «порфирин – ионная жидкость».

С целью поиска условий растворимости тетрапирольных макрогетероциклов в водных средах было проведено экспериментальное исследование взаимодействия аминопроизводных арилпорфиринов и имидазолиевых ионных жидкостей в бинарных растворителях этанол – хлороформ и в водных средах. Для этого применялись следующие спектральные методы: электронная спектроскопия в УФ, видимой и ближней ИК областях; флуоресцентная спектроскопия.

В результате проведения экспериментов обнаружено, что при образовании комплексов «порфирин – ионная жидкость» происходит изменение положения полосы Sore и Q полос в электронных спектрах поглощениях макрогетероциклических соединений. Установлено, что количество ионной жидкости влияет на растворимость порфиринов. Изучены зависимости влияния количества и положения заместителей в фенильном кольце тетрафенилпорфирина на растворимость в водных растворах имидазолиевых ионных жидкостей.

Методом флуоресцентной спектроскопии показано, что при переходе таких систем из среды органических растворителей в водную, из-за

частичной агрегации порфирина, происходит тушение флуоресценции (рис. 1). Однако фотохимические свойства порфиринов в таких системах сохраняются.

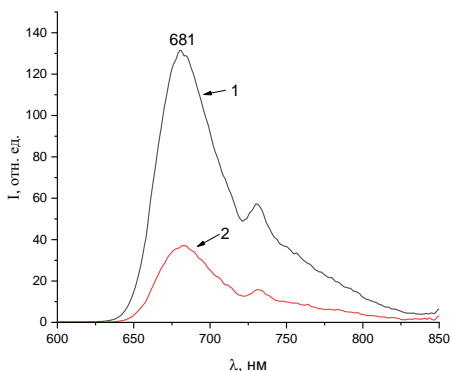


Рис. 1. Спектры флуоресценции тетра(*n*-аминофенил)-порфирина: 1 – в среде органический растворителей; 2 – в водной среде

Исходя из полученных результатов, можно сказать, что имидазолиевые ионные жидкости могут быть использованы для создания водорастворимых систем на основе синтетических порфиринов и это открывает новые возможности применения порфиринов различных структур.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (грант № 22-23-01076).

© Шиловская М.В., Новиков И.В., Агеева Т.А., Матис М.Е., 2023

УДК 54

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА СЕЛЕКТИВНОСТЬ ОБРАЗОВАНИЯ 4,4-ДИМЕТИЛ-1,3-ДИОКСАНА СИЛИКАГЕЛЯ МАРКИ АСКГ В ПРОТОЧНОМ РЕЖИМЕ

Р.Н. Ямалетдинов, В.А. Баязов, А.Х. Латыпов, А.Х. Фаттахов, Р.Ф. Талипов
Уфимский Университет Науки и Технологий, Уфа, Россия

Увеличивающийся с каждым годом объем промышленного использования резинотехнических изделий обуславливает необходимость повышения рентабельности производства синтетического каучука, а значит, изопрена. 4,4-диметил-1,3-диоксан - ключевой полупродукт «диоксанового» метода синтеза изопрена-мономера, который получают по реакции Принса с участием изобутилена или трет-бутанола в условиях кислотного катализа [1]. Использование пористых материалов повышает селективность образования целевого ДМД [2, 3].

Целью данной работы стала проверка влияния силикагеля марки АСКГ на селективность образования 4,4-диметил-1,3-диоксана (ДМД) в проточном режиме.

В нашей работе водные раствор регентов, содержащий 23% формальдегида, 5% фосфорной кислоты и 35 % трет-бутанола пропускали через трубчатый реактор, заполненный силикагелем марки АСКГ, в течение одного часа с ОСПС $0,72 \text{ ч}^{-1}$ при давлении 10 атм.

Эксперименты показывают, что оптимальной по содержанию целевого ДМД и конверсии формальдегида является температура $140 \text{ }^\circ\text{C}$ (табл 1).

Таблица 1.

№ Опыта	Температура, $^\circ\text{C}$	Содержание ДМД в реакционной смеси, % масс	Конверсия по формальдегиду, %	Выход ДМД от теоретического, % масс
1	110	74	24	18
2	120	74	34	25
3	130	75	48	36
4	140	68	65	44
5	150	56	75	42

Литература

1. Огородников С.К., Идлис Г.С.// Производство изопрена, Л.: Химия, 1973., с. 295-296.
2. Беденко С.П., Дементьев К. И., Третьяков В. Ф., Максимов А. Л. Реакция принса на гетерогенных катализаторах // Нефтехимия, 2020, Том 60, №4, с 433-441.
3. Латыпов А.Х., Юмагужина О.И., Яковлева Я.А., Фаттахов А.Х. Синтез 4,4-диметил-1,3-диоксана по реакции Принса в присутствии силикагеля марки ШСМ в проточном режиме // Инновационные перспективы Донбасса: Материалы 8-й Международной научно-практической конференции, Донецк, 24–26 мая 2022 года. Том 4. – Донецк: Донецкий национальный технический университет, 2022. – С. 124-127.

© Ямалетдинов Р.Н., Баязов В.А., Латыпов А.Х., Фаттахов А.Х., Талипов Р.Ф., 2023

УДК 547.841.5/66

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА СЕЛЕКТИВНОСТЬ ОБРАЗОВАНИЯ 4,4-ДИМЕТИЛ-1,3-ДИОКСАНА В ПРИСУТСТВИИ ПОРИСТОГО СТЕКЛА

Э.М. Яфаев, В.А. Баязов, Р.Н. Ямалетдинов, А.Х. Латыпов, А.Х. Фаттахов
Уфимский университет науки и технологий, Уфа, Россия

Изопрен является одним из важнейших мономеров в крупнотоннажном производстве как синтетического каучука, так и эластомеров и смол. В основе получения изопрена лежит термокаталитическое разложение 4,4-диметил-1,3-диоксана (ДМД), который синтезируют из изобутилена/трет-

бутанола и формальдегида по реакции Принса в присутствии фосфорной кислоты [1].

В большинстве литературы приведены способы получения ДМД в стационарном или проточном режиме в присутствии различных пористых материалов [2, 3]. Однако работ с использованием интернах материалов мало [4].

Целью данной работы стал поиск оптимальной температуры по содержанию целевого ДМД в присутствии пористого вспененного стекла в качестве со-катализатора в проточном режиме.

В нашей работе водные раствор регентов, содержащий 24% формальдегида, 5% фосфорной кислоты и 35 % трет-бутанола пропускали через трубчатый реактор, заполненный пористым стеклом, в течение одного часа с ОСПС $1,44 \text{ ч}^{-1}$ при давлении 10 атм.

Эксперименты показывают, что оптимальной по содержанию целевого ДМД является температурой $150 \text{ }^\circ\text{C}$ (табл 1).

Таблица 1

№ опыта	Температура, $^\circ\text{C}$	Селективность образования ДМД, % масс.	Конверсия по формальдегиду, %	Выход ДМД, % масс.
1	100	45	25	11
2	110	58	24	14
3	120	65	34	22
4	130	66	38	26
5	140	68	49	33
6	150	75	64	48
7	160	58	72	42

Литература

1. Огородников С.К., Идлис Г.С. // Производство изопрена, Л.: Химия, 1973., 296 с.
2. Беденко С.П., Дементьев К.И., Третьяков В.Ф., Максимов А.Л. Реакция принса на гетерогенных катализаторах // Нефтехимия, 2020, том 60, № 4, с. 433–441.
3. Латыпов А.Х., Яфаев Э.М., Хайртдинова Р.Ф., Фаттахов А.Х., Талипов Р.Ф. Синтез 4,4-диметил-1,3-диоксана в присутствии модифицированного цеолита марки NaA в проточном режиме // Проблемы и достижения химии кислород- и азотсодержащих биологически активных соединений: Сборник тезисов VI Всероссийской молодежной конференции, Уфа, 17–18 ноября 2022 года. – Уфа: ФГБОУ ВО "УУНиТ", 2022. – С. 51.
4. Латыпов А.Х., Юмагужина О.И., Яковлева Я.А., Фаттахов А.Х. Синтез 4,4-диметил-1,3-диоксана по реакции Принса в присутствии силикагеля марки ШСМ в проточном режиме // Инновационные перспективы Донбасса: Материалы 8-й Международной научно-практической конференции, Донецк, 24–26 мая 2022 года. Том 4. – Донецк: Донецкий национальный технический университет, 2022. – С. 124-127.

© Яфаев Э.М., Баязов В.А., Ямалетдинов Р.Н., Латыпов А.Х., Фаттахов А.Х., 2023

ЭФФЕКТИВНЫЙ СИНТЕЗ НОВЫХ С-3 ПРОПАРГИЛЬНЫХ
ПРОИЗВОДНЫХ КАМФОРЫЗ.Ю. Яхина², Р.Р. Губайдуллин¹¹ *Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН, Уфа, Россия*² *Уфимский университет науки и технологий, Уфа, Россия*

Камфора входит в состав многих эфирных масел и обладает широким спектром биологической активности, что привлекает внимание химиков-синтетиков и способствует интенсивным исследованиям по ее функционализации [1–3].

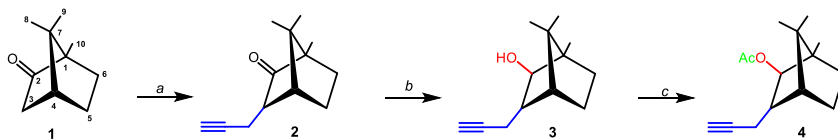
Производные камфоры могут оказаться полезными и с точки зрения их практического использования, и в качестве промежуточных соединений в тонком органическом синтезе. Большинство способов функционализации и модификации камфоры и ее производных сопровождаются изменением скелета молекул. В связи с этим актуальны исследования, направленные на разработку эффективных подходов и новых синтетических методов для получения полусинтетических производных камфоры, с сохранением бицикло[2.2.1]гептанового фрагмента, проявляющих высокую биологическую активность. Ранее нами был разработан метод синтеза С-2 пропаргильных производных тритерпенов [4]. Мы предположили, что реакции α -алкилирования пропаргилбромидом енолятов металлов, генерированных из 3-кето тритерпеноидов под действием сильного основания $\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2\text{-Et}_3\text{B}$ будут применимы для модификации камфоры. На сегодняшний день о производных камфоры, содержащих легко функционализируемые алкинильные заместители при С-3 атоме углерода, в литературе не сообщалось.

В качестве исходного субстрата мы использовали камфору **1** с которой была проведена селективная реакция алкилирования в присутствии $\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2\text{-Et}_3\text{B}$ в 1,2-диметоксиэтаноле (DME) при комнатной температуре. Реакция за короткий период времени (2 ч.) привела к соединению **2** с выходом 70% (Схема 1).

Восстановлением кетогруппы соединения **2** с использованием NaBH_4 в присутствии $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ получено гидроксипроизводное **3** (Схема 1). Реакция завершается в течении 1 часа и выход целевого соединения составляет 75%. Далее соединение **3** в классических условиях ацетилирования трансформировано в соответствующий ацетат **4**.

Полученные соединения представляют собой перспективные реакционноспособные строительные блоки для синтеза новых биологически активных соединений камфоры.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 21-13-00169)



Реагенты и условия: а, $\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2\text{-Et}_3\text{B}$, пропаргил бромид, DME; б, NaBH_4 , $\text{CeCl}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, MeOH-THF, -30°C ; в, CH_3COCl , пиридин, DMAP, THF.

Схема 1. Синтез C-3 пропаргильных производных камфоры

Литература

1. da Silva E. et al. Synthesis and Biological Activities of Camphor Hydrazone and Imine Derivatives // *Sci. Pharm. Switzerland*, 2015. Vol. 84, № 3. P. 467–483.
2. Shokova E.A., Kim J.K., Kovalev V. V. Camphor and its derivatives. Unusual transformations and biological activity // *Russ. J. Org. Chem.* 2016. Vol. 52, № 4. P. 459–488.
3. Oreshko V. V et al. Synthesis and Antiviral Properties of Camphor-Derived Iminothiazolidine-4-Ones and 2,3-Dihydrothiazoles // *Molecules*. 2022. Vol. 27, № 15. P. 4761.
4. Spivak A. Y. et al. Effective synthesis of novel C(2)-propargyl derivatives of betulinic and ursolic acids and their conjugation with β -d-glucopyranoside azides via click chemistry // *Tetrahedron*. Elsevier Ltd, 2016. Vol. 72, № 9. P. 1249–1256.

© Яхина З.Ю., Губайдуллин Р.Р., 2023

СЕКЦИЯ
«АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ»

УДК 543.552

АНАЛИТИЧЕСКИЕ ВОЗМОЖНОСТИ СЕНСОРА НА ОСНОВЕ
ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННОГО ФУЛЛЕРЕНА ПРИ
ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ ЛЕВОФЛОКСАЦИНА

И.А. Абрамов, С.И. Гайнанова

Уфимский университет науки и технологий, Уфа, Россия

Антибиотики – одна из важнейших биоактивных и химиотерапевтических групп соединений. Однако в результате чрезмерного их употребления в лечебных и ветеринарных целях, а также в пищевой промышленности, возникает риск прямых токсических эффектов, аллергических реакций. Сложившаяся ситуация требует разработки чувствительных и селективных методов для анализа антибиотиков в целях мониторинга их использования, общественного здравоохранения и разработки новых лекарственных средств [1]. Особое место занимает вольтамперометрический анализ, отвечающий не только требованиям по чувствительности и селективности, но и обладающий высокой экспрессностью и простотой проведения.

В нашем исследовании разработан сенсор на основе стеклоуглеродного электрода (СУЭ), модифицированного функционализированным фуллереном (С60) для определения антибиотика из группы фторхинолонов - левофлоксацина (Лев). Для улучшения аналитических характеристик сенсора был выбран восстановленный оксид графена (ВОГ), свойства которого в качестве углеродсодержащей подложки хорошо изучены [2]. Так как Лев содержит в своей структуре оптически активный атом углерода, предполагалось, что сенсор, содержащий хиральный селектор в чувствительном слое, будет селективно взаимодействовать с антибиотиком через различные межмолекулярные взаимодействия [3].

В ходе исследования проанализированы четыре производных фуллерена: S/R-2-хлоро-N-(1-фенилэтил)ацетамид фуллерена (S/R-C60AA) и S/R-N,N'-бис(1-фенилэтил)малонамид фуллерена (S/R-C60MA). Первоначально было проведено квантово-химическое моделирование взаимодействий молекул селектора и аналита с помощью программы HyperChem с предварительной оптимизацией структур полуэмпирическим методом AM1. Полученные результаты показали, что наилучшим связыванием с молекулами антибиотика обладают селекторы с S-конфигурацией оптического центра (S-C60AA 20.9 ккал/моль, R-C60AA 19.3 ккал/моль, S-C60MA 25.8 ккал/моль, R-C60MA 24.9 ккал/моль). Подобные закономерности наблюдались в случае регистрации вольтамперограмм в 0.5 мМ растворе Лев. Количество хиральных центров не влияло на распознавание Лев, поскольку токи пика на СУЭ/ВОГ/S-C60AA и СУЭ/ВОГ/S-C60MA были практически одинаковыми.

Количественное определение Лев проводилось с использованием сенсора СУЭ/ВОГ/S-C60AA методом дифференциально-импульсной вольтамперометрии.

Изучалась зависимость тока пика окисления Лев от концентрации в диапазоне от $1.0 \cdot 10^{-6}$ до $5.0 \cdot 10^{-4}$ М. При построении калибровочного графика наблюдаются две линейные зависимости в диапазонах $1.0 \cdot 10^{-6} - 3.0 \cdot 10^{-5}$ и $3.0 \cdot 10^{-5} - 5.0 \cdot 10^{-4}$ М, описываемые уравнениями $i_p = 82.14 C + 0.17$ ($R^2 = 0.999$) и $i_p = 58.71 C + 5.69$ ($R^2 = 0.9997$), соответственно. Предел обнаружения и количественного определения рассчитаны по $3S_b/m$ и $10S_b/m$ критериям, что составило $3.7 \cdot 10^{-8}$ М и $1.2 \cdot 10^{-7}$ М, соответственно. Определение Лев в моче, плазме крови и таблетках осуществлялось методом введено-найденно, относительное стандартное отклонение составило 0.4-3.5%.

Исследование показало, что фуллерен является сильным центром π - π стэкинга, что препятствует взаимодействию селектора и аналита, поэтому в дальнейшем планируется синтезировать заместитель, пространственно отдаленный от молекулы фуллерена, с целью обеспечения селективного взаимодействия. Тем не менее, разработанный сенсор имеет хорошие аналитические характеристики и пригоден для определения Лев в реальных образцах.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда №22-73-00073, <https://rscf.ru/project/22-73-00073/>.

Литература

1. G. Evtugyn, A. Porfireva, G. Tsekenis, V. Oravczova, T. Hianik, Electrochemical aptasensors for antibiotics detection: recent achievements and applications for monitoring food safety, *Sens.* 22 (2022) 3684.
2. L. Zagitova, Y. Yarkaeva, V. Zagitov, S. Gainanova, V. Maistrenko, Voltammetric chiral recognition of naproxen enantiomers by N-tosylproline functionalized chitosan and reduced graphene oxide based sensor, *J. Electroanal. Chem.* 922 (2022) 116744.
3. S.A. Torosyan, Y.N. Biglova, V. V. Mikheev, Z.T. Khalitova, F.A. Gimalova, M.S. Miftakhov, Synthesis of fullerene-containing methacrylates, *Mendeleev Commun.* 22 (2012) 199–200.

© Абрамов И.А., Гайнанова С.И., 2023

УДК 544.543

РАЗРАБОТКА МЕТОДИКИ НАНЕСЕНИЯ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ КАРКАСОВ НА ВНУТРЕННЮЮ ПОВЕРХНОСТЬ КАПИЛЛЯРНЫХ КОЛОНОК

И.И. Андреева, Ю.Ю. Гайнуллина

ФГБОУ ВО «Уфимский университет науки и технологий», Уфа, Россия

На сегодняшний день существует много коммерческих капиллярных колонок. Однако, они дорогие. Поэтому, разработка новых более доступных капиллярных колонок является актуальной задачей для аналитической химии. На сегодняшний день имеется незначительная часть работ, где изучается класс металлоорганических каркасов (соединений) (МОС). Последние представляют собой кристаллические пористые материалы с четко определёнными полостями. Такие поверхности привлекают внимание химиков из – за их разнообразного

применения: химии «хозяин – гость», молекулярном распознавании, разделении, катализе, зондировании и доставке лекарств. В связи с этим, исследование такого класса соединений в капиллярной хроматографии является актуальной задачей. В данной работе разработана методика нанесения монокристалла $[\{Cu_{12}(trz)_8\} * 4 Cl * 8 H_2O]_n$ на внутреннюю часть капиллярных колонок. Рентгеновская кристаллография показывает, что данное соединение представляет собой бесконечную трехмерную структуру с хиральной тетрагональной пространственной группой $I4_122$.

Капиллярную колонку предварительно обработали: промыли 1 М раствором NaOH в течение 2 часов, деионизированной водой в течение 1 ч, а затем 0,1 моль HCl в течение 2 ч и снова промывали деионизированной водой до тех пор, пока вода не будет иметь pH нейтральный. Затем капиллярную колонку сушили продувкой азота при 100 °C в течение 6 часов.

Для подтверждения того, что МОС был нанесен на внутреннюю поверхность капилляра, методом растровой электронной микроскопии были исследованы полученные образцы исходной колонки и нанесенным материалом. Анализ показал, что аморфная структура поверхности капилляра перешла в поликристаллическое состояние. По двум срезам на концах полученного образца, установлено, что нанесение было проведено равномерно, так как толщина их была равной.

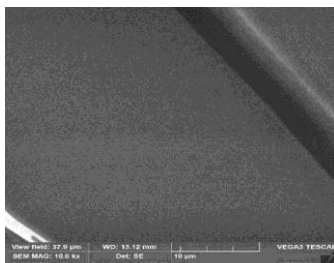


Рис. 1. РЭМ – изображение колонки без МОС (структура аморфная, никаких сколов и вкраплённых частиц не имеются)



Рис. 2. РЭМ – изображение колонки с МОС (наличие многоступенчатого скола)

© Андреева И.И., Гайнуллина Ю.Ю., 2023

ТОНКОСЛОЙНАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ В АНАЛИЗЕ МОЛОЧНОЙ ПРОДУКЦИИ

И.И. Андреева, Ю.Ю. Гайнуллина

ФГБОУ ВО «Уфимский университет науки и технологий», Уфа, Россия

Метод тонкослойной хроматографии (ТСХ) – аналитический метод, отличающийся от других простотой, высокой экономичностью и универсальностью. Тонкослойная хроматография – оперативный метод хроматографии для анализа всех классов химических соединений, приобрела высокое значение в качестве экспресс – метода анализа и широко используется в науке, промышленности, фармации и ветеринарии, в центрах стандартизации и метрологии. Исследования показали, что с помощью метода ТСХ можно получить важную информацию о характере метаболизма углеводов в биологических жидкостях при патологических состояниях организма. На сегодняшний день метод ТСХ является универсальным методом анализа пищевых продуктов и природного сырья.

В настоящей работе исследованы образцы молочных продуктов на содержание в них ионов металлов. Согласно ГОСТу предельно допустимое содержание ионов металлов меди, железа, кобальта и никеля в молоке должны быть: 0,5; 3,0; 0,2 и 0,1 мг/мл соответственно. В данной работе показаны возможности использования метода тонкослойной хроматографии для исследования минерального состава молока. В качестве объектов исследования выступили образцы молока фирмы «Простоквашино» и «Сава – молоко».

В данной работе для исследования проб молока были использованы пластины Силуфол – алюминиевая фольга, на которую нанесён специальный силикагель. Исследуемые образцы в количестве 50 мл нагревали в фарфоровой чашке и упаривали до объёма 5 мл. Далее определяли стартовую линию на пластине на расстоянии 1,5 см от нижнего края пластины и наносили на нее капиллярами исследуемые пробы диаметром 5 мм на расстоянии 15 мм. В ходе эксперимента было установлено, что каждую порцию исследуемого объекта необходимо наносить на пластину 3 раза при этом концентрация должна быть различной. К тому же, каждую последующую порцию необходимо добавлять только после полного высыхания предыдущей. В работе использовали следующие системы: 25% раствор аммиака, 10 % раствор хлорида железа и хлорида меди, а также 10% раствор сульфата кобальта и гексациано-II-феррата калия. В качестве растворителей выступали этанол и разбавленная вдвое соляная кислота для ионов железа и меди; ацетон и 3 Н. соляная кислота (9:1) для ионов кобальта и никеля.

С помощью тонкослойной хроматографии удалось установить, что образцы молока фирмы «Простоквашино» и «Сава – молоко» содержат в своём составе ионы железа, кобальта, никеля и меди в пределах нормы, что соответствует требованиям ГОСТ 31450-13 о химическом составе молока.

ВЛИЯНИЕ ПРОЦЕССА ДЕКАТИОНИРОВАНИЯ НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГРАНУЛИРОВАННОГО ЦЕОЛИТА Na-ZSM-5 ВЫСОКОЙ СТЕПЕНИ КРИСТАЛЛИЧНОСТИ

Ю.Р. Ахсанова¹, И.Р. Галиев¹, Б.И. Кутепов²

¹ Уфимский университет науки и технологий, Уфа, Россия

² Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН, Уфа, Россия

Цеолит ZSM-5 в H-форме является активным компонентом современных промышленных катализаторов алкилирования бензола этиленом в этилбензол. Обычно цеолит ZSM-5 синтезируют в Na-форме в виде высокодисперсных кристаллов из силикаалюмогидрогелей при 150-170⁰C в течение 48-72 часов. В процессе алкилирования бензола этиленом в этилбензол цеолит ZSM-5 используют в гранулированном виде. Для этого из Na-формы ионным обменом в водном растворе сульфата аммония с последующей термообработкой при 530-540⁰C получают H-форму, которую обычно формуют в гранулы со связующим материалом. В качестве связующего материала при приготовлении катализаторов используют, в основном, гидроксид алюминия со структурой бемита (AlOOH), который на стадии термообработки переходит в γ -Al₂O₃. Содержание связующего материала составляет не менее 20%мас. Полученные гранулы катализатора представляют собой механическую смесь кристаллов цеолита и частиц связующего материала. При этом сохраняются недостатки, обусловленные микропористой структурой цеолитов, не позволяющей эффективно осуществлять каталитические превращения молекул соединений, размеры которых превышают диффузионный радиус входных окон цеолита. Кроме того, микропористая структура цеолита в ряде каталитических процессов вызывает увеличение времени пребывания реагирующих молекул внутри каналов кристаллов цеолита и ускоренной дезактивации катализатора в результате его закоксовывания.

В ИНК УФИЦ РАН разработаны способы приготовления гранулированного цеолита ZSM-5 в Na-форме со степенью кристалличности 92-95% и иерархической пористой структурой, гранулы которого представляют единые сростки, в том числе и наноразмерных кристаллов.

Целью данного исследования было получение и изучение химического и фазового составов, характеристик пористой структуры и кислотности H-формы цеолита ZSM-5, гранулы которого представляют собой единые сростки кристаллов (H-ZSM-5_h).

В результате проведенных исследований установлено, что для приготовления цеолита H-ZSM-5_h необходимо не менее 3-х обменных обработок. При этом, из цеолита полностью удаляются катионы Na⁺, степень кристалличности и характеристики пористой структуры цеолита не

изменяются, появляются сильные кислотные центры, концентрация которых достигает 300 мкмоль/г.

© Ахсанова Ю.Р., Галиев И.Р., Кутепов Б.И., 2023

УДК 543.94

РАЗРАБОТКА ГЕТЕРОГЕННОГО ХЕМИЛЮМИНЕСЦЕНТНОГО
МЕТОДА ОПРЕДЕЛЕНИЯ ФЕРМЕНТАТИВНОЙ АКТИВНОСТИ
НИКИРУЮЩЕЙ ЭНДОНУКЛЕАЗЫ N.BST9 I

П.А. Бай, А.М. Соловьев, С.А. Курзеев, И.Ю. Сахаров

*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
химический факультет, Москва, Россия*

Никирующие эндонуклеазы (никазы) — это ДНК-модифицирующие ферменты, катализирующие специфическое расщепление фосфордиэфирных связей одной цепи в двухцепочечных молекулах ДНК. Их используют для различных целей, например, для клонирования и выделения генов, создания мутаций в ДНК, диагностирования генетических заболеваний, в генной терапии и т.д.

Метод определения ферментативной активности N.Bst9 I, разработанный нами, состоит из двух стадий: (1) гомогенная реакция гидролиза ДНК-субстрата никлирующей эндонуклеазой и (2) количественное определение продуктов гидролиза в гетерогенной среде. В данном методе в качестве субстрата использовали два комплементарных друг другу олигонуклеотида, меченных биотином на 5'-концах. При взаимодействии со стрептавидином, предварительно сорбированным в лунках микропланшета субстрат-дуплекс иммобилизуется за счёт формирования биотин-стрептавидинового комплекса, при этом вторая биотиновая метка субстрата остается свободной для участия в детектирующей системе. В присутствии никазы одна из цепей ДНК-дуплекса расщепляется с образованием двух продуктов, каждый из которых несет на себе биотин. При иммобилизации такие продукты не несут на себе биотина, способного взаимодействовать с детектирующей системой. Таким образом, при увеличении концентрации никазы N.Bst9 I должно понижаться количество биотиновых меток вблизи поверхности планшета. Для оценки количества иммобилизованного биотина использовался конъюгат стрептавидина с полипероксидазой хрена (СТ-пПХ), где молярное соотношение равнялось 1:80. Ферментативная активность ПХ конъюгата измерялась с применением реакции усиленной хемилюминесценции. Такая амплификация сигнала делала нашу детектирующую систему чрезвычайно чувствительной.

В процессе работы были найдены оптимальные условия определения никазы N.Bst9I. Показано, что рН оптимум лежит в диапазоне от 8.2 до 8.5. Найден оптимум по концентрации хлорида калия, равный 100 мМ. Найдено,

что замена хлорида калия на хлорид натрия не влияет на активность никазы N.Bst9I. Изучен эффект температуры реакционного раствора на ферментативную активность никазы N.Bst9I; температурный оптимум равен 55 °С. Построение зависимости хемилюминесцентного сигнала от концентрации исследуемого фермента позволило получить калибровочную кривую для определения каталитически активной никазы. Предел обнаружения N.Bst9 I составил 0,2 U/мл.

© Бай П.А., Соловьев А.М., Курзеев С.А., Сахаров И.Ю., 2023

УДК 543.544

ИЗУЧЕНИЕ СПОСОБНОСТИ К ХИРАЛЬНОМУ РАСПОЗНАВАНИЮ MOF НА ОСНОВЕ МЕДИ И ГИДРАТА 3-АМИНО-1Н-1,2,4-ТРИАЗОЛ-5-КАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ

К.С. Баландина, Ю.Ф. Шарафутдинова, В.Ю. Гуськов
Уфимский университет науки и технологий, Уфа, Россия

Многие биохимические процессы, протекающие в живом организме, являются ассиметрическими, отсюда организм человека, также являющийся хиральным, специфичен по отношению к лекарственным препаратам, которые проявляют оптические свойства. Например, если один энантиомер оказывает лечебный эффект, то второй может вызывать негативное воздействие на организм. Однако проблема выделения оптически чистых веществ их рацемических смесей до конца не решена. Вследствие этого разработка новых хиральных неподвижных остается актуальной задачей в химии.

На сегодняшний день все существующие хиральные неподвижные фазы основываются на молекулярном механизме хирального распознавания по Даванкову. На таких фазах распознавание происходит за счет трехточечного взаимодействия хирального селектора с энантиомером. Такие неподвижные фазы обладают низкой селективностью и низкими рабочими концентрациями, поэтому их применение в препаративной хроматографии ограничено.

Однако хиральность не ограничивается молекулярным уровнем, она существует и на надмолекулярном уровне. Ранее было установлено, что гомохиральные энантиоморфные кристаллы, полученные в режиме созревания Виедмы способны к хиральному распознаванию и разделению. Они показали разделение в области высоких концентраций. Но такие неподвижные фазы обладают низкой удельной поверхностью. Поэтому представляет интерес переход к поверхностям, способным образовывать надмолекулярные хиральные структуры с большой удельной площадью.

Ранее был синтезирован хиральный MOF из ахиральных соединений. Хиральность возникает за счет того, что правые поры имеют размер 14 Å, а левые – 4.9Å, левые поры малы, и молекулы органических веществ неспособны проникнуть в такие поры.

В работе синтезирован и изучен MOF $[\{Cu_{12}(trz)_8\} \cdot 4 Cl \cdot 8 H_2O]_n$. Способность к хиральному распознаванию изучалась методом газовой хроматографии. В качестве тест-сорбатов были использованы энантиомеры лимонена.

Показано, что неподвижная фаза способна к хиральному распознаванию энантиомеров лимонена. Наибольшая селективность достигала значения 1.42 при температуре 150 °С. Различие подтверждалось статистическим анализом значений адсорбции методом t-критерия. Изотермы аппроксимировались уравнением Дубина-Радушкевича, которое применяется для описания микропористых сорбентов. Однако неподвижная фаза была нестабильна: со временем селективность падала до 1.1, затем селективность исчезла. Такое поведение может быть связано либо с нестабильностью хиральных пор, либо с тем, что энантиомеры лимонена, проникнув глубоко в поры сорбента не могут десорбироваться в режиме газовой хроматографии.

Таким образом, была создана хиральная неподвижная фаза на основе меди, которая показала способность к хиральному распознаванию.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 19-73-10079)

© Баландина К.С., Шарафутдинова Ю.Ф., Гуськов В.Ю., 2023

УДК 54

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ ТЕХНОГЕННОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ В ВИДЕ ПЛЁНОК НА ГРАНИЦЕ ВОДА-ВОЗДУХ

М.Ю. Воробьева^{1,2}, Б.К. Зуев^{1,3}, Д.В. Философов^{2,3}

¹ *Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук (ГЕОХИ РАН), Москва, Россия*

² *Международная межправительственная организация Объединенный институт ядерных исследований (ОИЯИ), Дубна, Россия*

³ *Государственное образовательное учреждение высшего образования Московской области Международный университет природы, общества и человека “Дубна”, Дубна, Россия*

На поверхности раздела между средами вода – воздух протекают большинство важнейших биологических и химических процессов. Поверхностный микрослой представляет собой такую поверхность раздела [1]. В ряде случаев, в результате техногенной деятельности человека этот

микрослой содержит в себе большое количество нефтепродуктов. Присутствие их в виде пленки отрицательно сказывается на протекающие в водоеме процессы, а также на развитие высшей водной растительности и микрофитов. Актуальной аналитической задачей является разработка методов анализа плёнок на поверхности воды. Нами предлагается подход, основанный на использовании гранул сорбента для сбора нефтяной пленки с водной поверхности с последующим определением общего количества сорбированного органического вещества методом окситермографии [2]. Для реализации эксперимента в качестве органических веществ, моделирующих плёнку на водной поверхности взяты минеральное масло фирмы «ОйлРайт» марки М-8В-20W и нефть Аригольского месторождения, сорбентом служил оксид алюминия (размер пор 60 А°). На созданную модельную нефтяную плёнку наносили гранулы сорбента. По прошествии определенного времени, сорбент извлекали и анализировали методом окситермографии. Сущность метода заключается в программируемом высокотемпературном (до 650°С) окислении органического вещества в потоке атмосферного воздуха и количественном определении молекулярного кислорода, затраченного на это окисление. Производился линейный нагрев гранул сорбента. Время программируемого нагрева составляло 900 секунд. Кривые окисления – окситермограммы. На окситермограмме по оси ординат – потребление кислорода при окислении реагента с поверхности и пор сорбента. По оси абсцисс представлен промежуток времени, при котором происходит окисление. На окситермограммах (Рис.1) - положительные пики, площади которых характеризуют количество кислорода, затраченного на окисление вещества, находящегося в образце. Все спектры в диапазоне 200-900 секунд обработаны деконволюцией по методу Гаусса-Лоренца. Анализ кривых окисления указывает на различия в содержании разнородного фракционного состава веществ техногенного происхождения в виде плёнок на водной поверхности. Для моторного масла – преобладание низкомолекулярных соединений, имеющих сравнительно низкие температуры окисления – не превышающие 220°С (рис.1-А). Окситермограмма нефти имеет четыре пика: первый – соответствует температуре окисления низкокипящих фракций (100-120°С – черная кривая), остальные пики соответствуют окислению парафинов ($\approx 150^{\circ}\text{C}$ – оранжевая кривая), нафтенов (200-300°С – синяя кривая) и ароматических углеводородов ($\approx 650^{\circ}\text{C}$ – зеленая кривая) (рис.1-Б).

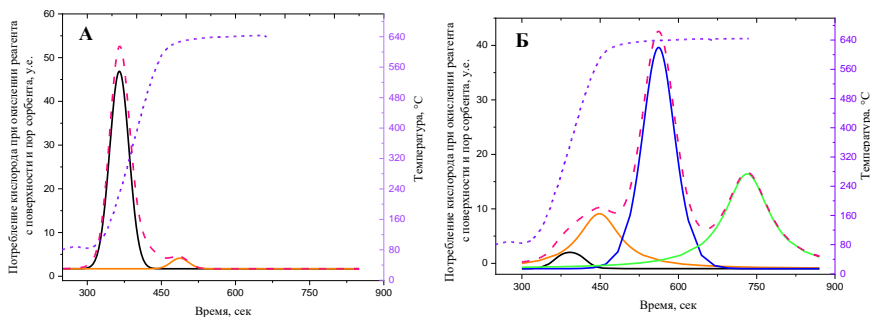


Рис. 1. Оксистермограммы с деконволюцией спектров во временной интервал, где происходит окисление: моторного масла (А) и нефти Аригольского месторождения (Б) с поверхности и пор сорбента.

Фиолетовая прерывистая кривая – распределение температуры во времени.

В результате исследований показана возможность реализации сорбционного подхода с применением метода оксистермографии к качественному определению состава органических веществ техногенного происхождения в виде плёнок на границе вода-воздух.

Литература

1. Зуев Б.К., Чудинова В.В., Коваленко В.В., Ягов В.В. Условия формирования химического состава морского поверхностного микрослоя воды и особенности анализа органического вещества в нём. *Геохимия*, 2001. №7.773-784.
2. Зуев Б.К. Способ и устройство для определения концентраций органических веществ в жидкой пробе. Патент № 2166753 приоритет от 12.05.1998.

© Воробьева М.Ю., Зуев Б.К., Философов Д.В., 2023

УДК 543.552

РАСПОЗНАВАНИЕ ЭНАНТИОМЕРОВ ПРОПРАНОЛОЛА НА МОДИФИЦИРОВАННОМ ТРИТЕРПЕНОИД-ОКСИДОМ ГРАФЕНА ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОМ СЕНСОРЕ

С.И. Гайнанова, И.А. Абрамов

Уфимский университет науки и технологий, г. Уфа, Россия

Пропранолол принадлежит классу β -адреноблокаторов. Его наиболее часто назначают для лечения различных сердечно-сосудистых заболеваний, таких как гипертония, стенокардия, аритмия сердца и инфаркт миокарда [1]. В отличие от S-изомера, R-пропранолол не является β -блокатором, но обладает мембраностабилизирующей активностью, схожей с активностью местных анестетиков, что проявляется в побочном действии препарата пропранолола. Поэтому одной из основных задач электрохимического анализа является создание экспрессных и относительно недорогих методик по распознаванию и

определению энантиомеров пропранолола. Широкое распространение для решения этих задач получили энантиоселективные вольтаметрические сенсоры [2].

В настоящее время проводится разработка нового вольтамперометрического сенсора на основе гибридного материала тритерпеноид-оксид графена для распознавания энантиомеров пропранолола.

Ковалентная функционализация углеродных наночастиц является эффективным подходом для создания сенсоров с требуемыми аналитическими и операционными характеристиками. С помощью метода циклической вольтамперометрии установлено, что при модифицировании стеклоуглеродного электрода (СУЭ) бетулоновой кислотой (Бет) поверхность частично блокируется и наблюдается самый низкий аналитический сигнал S-пропранолола (15.4 ± 0.5 мА). При нанесении оксида графена (ОГ) на поверхность СУЭ с последующим его электрохимическим восстановлением, ток пика значительно увеличивается (195 ± 4 мА). Это объясняется электродокаталитическими свойствами оксида графена. При использовании в качестве хирального селектора ковалентно-функционализированного бетулоновой кислотой оксида графена (ОГ-Бет: 182 ± 4 мА) ток пика увеличивается в 4.5 раза по сравнению с немодифицированным электродом (СУЭ: 40 ± 1 мА). Далее было изучено влияние времени выдерживания СУЭ/ОГ-Бет в 0.1 мМ растворе пропранолола на аналитический сигнал. Наибольшие токи пика окисления наблюдаются при выдерживании 30 секунд, что использовалось в дальнейших экспериментах. Распознавание энантиомеров пропранолола с использованием СУЭ/ОГ-Бет проводилось в режиме дифференциально-импульсной вольтамперометрии, коэффициент энантиоселективности (I_S/I_R) при этом составил 1.3. Таким образом, разработанный сенсор на основе оксида графена ковалентно-функционализированного бетулоновой кислотой может быть использован для распознавания энантиомеров пропранолола. В дальнейшем исследование будет направлено на подбор оптимальных условий регистрации аналитического сигнала и количественный анализ энантиомеров пропранолола в реальных образцах с различным содержанием мешающих соединений.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 21-13-0016922-73-00073, <https://rscf.ru/project/21-13-00169/>.

Литература

1. Sidelnikov A.V., Maistrenko V.N., Zilberg R.A., Yarkaeva Yu.A., Khamitov E.M. An enantioselective voltammetric sensor for the recognition of propranolol stereoisomers // J. Analyt. Chem. 2017. V. 72. № 5. Pp. 574 – 581.
2. Яркаева Ю. А., Кабирова Л. Р., Проворова Ю. Р., Зильберг Р. А., Гилева Н. Г. Энантиоселективное распознавание пропранолола на стеклоуглеродном электроде, модифицированном циклодекстринами // Доклады Башкирского университета. 2017. Т. 2. №3. С.375–379.

© Гайнанова С.И., Абрамов И.А., 2023

УДК 543.552

ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЛИНКОМИЦИНА С ПРИМЕНЕНИЕМ СЕНСОРА НА ОСНОВЕ ОКСИДА ГРАФЕНА И ПОЛИАРИЛЕНФТАЛИДА С МОЛЕКУЛЯРНЫМИ ОТПЕЧАТКАМИ

Д.А. Дымова, Г.Ф. Константинова, Я.Р. Абдуллин, Ю.А. Яркаева

Уфимский университет науки и технологий, Уфа, Россия

Основным и наиболее распространенным подходом к модификации электродов при создании сенсоров для определения антибиотиков является использование полимеров с молекулярными отпечатками (ПМО) [1]. Разработка ПМО для модифицирования электродов в вольтамперометрии включает несколько ключевых этапов: полимеризацию или осаждение полимера; удаление темплата (обычно растворителем или электрохимическим способом); инструментальные измерения [2]. Основными и важными характеристиками ПМО-сенсоров являются их селективность и чувствительность. Однако, нанесение полимера на поверхность электрода может привести к уменьшению токов. Поэтому в сенсорный слой необходимо добавлять различные примеси, повышающие чувствительность [3]. Оксид графена широко используется в качестве матрицы для функциональных композитов при создании эффективной сенсорной платформы и повышения чувствительности обнаружения в вольтамперометрических сенсорах благодаря своим уникальным свойствам, таким как высокая электропроводность, большая удельная поверхность и механическая прочность.

Определение линкомицина (Лин) проводилось методом дифференциально-импульсной вольтамперометрии. Установлено, что наличие специфических полостей связывания в полимерной пленке позволяет определять Лин с чувствительностью, превышающей 3.05 раз чувствительность аналогичного сенсора без молекулярных отпечатков, что показывает высокую селективность к определяемому антибиотику. Также определено, что линейный характер зависимости тока пика окисления Лин от его содержания в растворе сохраняется в концентрационном диапазоне от 2.5×10^{-6} до 5×10^{-3} М, с пределом обнаружения 6.8×10^{-7} М.

Таким образом, для определения Лин был разработан высокоселективный вольтамперометрический сенсор на основе стеклоуглеродного электрода, модифицированный восстановленным оксидом графена и полиариленфталидом с молекулярными отпечатками, полученными методом инверсии фаз путем испарения растворителя.

Работа выполнена при поддержке РФФ, грант № 21-73-00295.

Литература

1. Benachio I., Lobato A., Goncalves L.M. Employing molecularly imprinted polymers in the development of electroanalytical methodologies for antibiotic determination // J. Mol. Recognit. 2021. – V. 34. – P. 2878.

2. Wulff G. Fourty years of molecular imprinting in synthetic polymers: origin, features and perspectives // *Microchim Acta*. 2013. – V. 180 (15). – P. 1359.
3. Yarkaeva Yu. A., Maistrenko V. N., Dymova D.A., Zagitova L. R., Nazzyrov M. I. Polyaniline and poly(2-methoxyaniline) based molecular imprinted polymer sensors for amoxicillin voltammetric determination // *Electrochimica Acta*. 2022. – V. 433. – 141222.

© Дымова Д.А., Константинова Г.Ф., Абдуллин Я.Р., Яркаева Ю.А., 2023

УДК 543.552

РАЗРАБОТКА МИП-СЕНСОРА НА ОСНОВЕ КОМПОЗИТА ГИДРОХЛОРИДА ХИТОЗАНА, ГРАФИТИРОВАННОЙ САЖИ И ПОЛИАРИЛЕНФТАЛИДА ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КЛАРИТРОМИЦИНА

Д.А. Дымова, А.А. Мухамедьянова, Ю.А. Яркаева
Уфимский университет науки и технологий, Уфа, Россия

Использование вольтамперометрических сенсоров, основанных на молекулярно импринтированных полимерах (МИП), представляет собой эффективный метод для определения антибиотиков в различных образцах [1]. Благодаря высокой чувствительности, специфичности и экспрессности анализа, он может быть использован в широком спектре задач, связанных с контролем качества и безопасности продукции, медициной и экологией.

Одним из способов создания МИП-сенсоров является метод инверсии фаз. Он заключается в применении готовых полимеров, осаждаемых на поверхность рабочего электрода из раствора в присутствии темплата путем добавления другого растворителя, который вызывает осаждение полимера, содержащего темплат [3], либо испарением растворителя из полимера в процессе нагревания или центрифугирования [2]. Метод сухой инверсии фаз является более удобным и легким в изготовлении, в отличие от метода мокрой инверсии фаз. Данный метод не требует использования второго растворителя и обычно реализуется при нагревании осажденного на поверхность электрода полимера. МИП, полученные путем испарения растворителя, характеризуются плотной и однородной структурой за счет постепенного увеличения концентрации полимера в формирующейся пленке вследствие испарения растворителя [4].

В данной работе для определения кларитромицина разработан высокоселективный вольтамперометрический сенсор на основе стеклоглеродного электрода (СУЭ), модифицированного композитом гидрохлорида хитозана (ГХТЗ), графитированной сажой Carbolblack C (CB) и полиарилефталидом (ПАФ) с молекулярными отпечатками кларитромицина (миПАФ), полученными методом инверсии фаз путем испарения растворителя.

Установлено, что наличие молекулярных отпечатков повышает чувствительность миПАФ/СВ-ГХТЗ/СУЭ в 9.88 раза, что подтверждают

уравнения линейной регрессии для сенсоров на основе миПАФ и неимпринтированного ПАФ (ниПАФ), показанных на рис.1. Предел обнаружения составил 5.3×10^{-8} М. Данные результаты иллюстрируют высокую чувствительность и селективность разработанного сенсора.

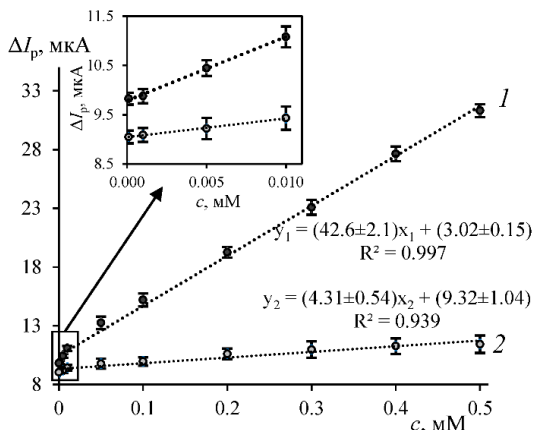


Рис.1. Калибровочные графики на миПАФ/СВ-ГХТЗ/СУЭ (1) и ниПАФ/СВ-ГХТЗ/СУЭ (2).

Работа выполнена при поддержке РНФ, грант № 21-73-00295.

Литература

1. Yarkaeva Yu. A., Maistrenko V. N., Dymova D.A., Zagitova L. R., Nazyrov M. I. Polyaniline and poly(2-methoxyaniline) based molecular imprinted polymer sensors for amoxicillin voltammetric determination // *Electrochimica Acta*. 2022. – V. 433. – 141222.
2. BelBruno J. Molecularly imprinted polymers // *Chem. Rev.* 2019. – V. 119. – P. 94.
3. Dima S.-O., Meouche W., Dobre T., Nicolescu T.-V., Sarbu A. Diosgenin-selective molecularly imprinted pearls prepared by wet phase inversion // *React. Funct. Polym.* 2013. – V. 73. – P. 1188.
4. Wang H.Y., Kobayashi T., Fujii N. Preparation of molecular imprint membranes by the phase inversion precipitation technique // *Langmuir*. 1996. – V. 12 – P. 4850.

© Дымова Д.А., Мухамедьянова А.А., Яркаева Ю.А., 2023

УДК 543.544

ПОЛУПРЕПАРАТИВНОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ РАЦЕМАТА МЕНТОЛА НА НЕПОД-ВИЖНОЙ ФАЗЕ НА ОСНОВЕ γ -ГЛИЦИНА

Е.К. Ермолаева, Я.В. Маминева, Ю.Ф. Шарафутдинова

Уфимский университет науки и технологий, Уфа, Россия

Проблема разделения рацемических смесей возникла после открытия Пастером явления хиральности. Целью разделения рацематов является

препаративная или полупрепаративная секреция энантиомерного вещества, поскольку один из энантиомеров в рацемической смеси может оказывать негативное влияние на организм человека. Одним из способов разделения рацемических смесей является хиральная хроматография. Однако существует ряд ограничений в использовании хиральных неподвижных фаз для препаративного высвобождения оптически чистых веществ, поэтому интересно создать новые хиральные стационарные фазы для разделения рацемических смесей.

Ранее мы обнаружили супрамолекулярный механизм хирального распознавания и разделения. Такой механизм осуществляется на энантиоморфных кристаллах. Энантиоморфные кристаллы встречаются в виде рацемических смесей. Однако методом созревания Виедмы была продемонстрирована возможность сдвига хирального равновесия и получения гомохиральных кристаллов. К таким кристаллам относятся кристаллы γ -глицина, которые показали энантиоселективность по отношению к энантиомерам лимонена и пинена в условиях газовой хроматографии.

В этой работе хиральная стационарная фаза предлагается для разделения рацематов ментола на основе гомохиральных кристаллов γ -глицина, нанесенных на силикагель. Гомохиральные кристаллы были получены методом созревания Виедмы. Исследование адсорбции энантиомеров ментола из раствора статической адсорбцией выявило значительную разницу в значениях адсорбции между энантиомерами. Емкость монослоя отличалась в 10 раз. По сравнению с D-ментолом, L-ментол практически не адсорбируется глицином.

Высокая энантиоселективность кристаллов γ -глицина по отношению к энантиомерам ментола позволила создать режим полупрепаративного высвобождения ментола. Стеклоанальная колонка длиной 50 см была заполнена модифицированным γ -глицином силикагелем фракции 0,25-0,5 мм, затем вводили образец рацемата ментола с концентрацией 350 мг/л. хлороформ пропускали через колонку перильстатическим насосом. Образцы элюата из колонки собирали в объеме 4 мл с последующим анализом на поляриметре Atago AP-300 (Atago, Япония). Угол поворота плоскости поляризованного света для образцов элюата от 8 до 24 мл оказался отрицательным, а для образцов от 44 до 60 мл - положительным. Как следствие, произошло полупрепаративное разделение ментола.

Таким образом, колонка была сформирована на основе гомохиральных кристаллов β -глицина, нанесенных на силикагель, способных полупрепаративно отделять рацемат ментола.

УДК 543.23

ГЕТЕРОГЕННЫЙ ХЕМИЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ
МИКРОРНК-155, ОСНОВАННЫЙ НА РЕАКЦИИ АНАЛИТ-
ЗАВИСИМОГО ФОРМИРОВАНИЯ ДУПЛЕКСОВ С
ВЫСВОБОЖДЕНИЕМ ИНВАЙДЕРА

М.Д. Захаров, О.Л. Бодулев, И.Ю. Сахаров

*Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,
химический факультет, Москва, Россия*

МикроРНК – короткие эндогенные РНК-олигонуклеотиды, принимающие участие в регуляции генов животных и растений. Исследователями показано, что изменение концентрации различных микроРНК в биоматериале может быть связано с широким спектром заболеваний человека, в том числе, с онкологическими болезнями. Концентрации микроРНК в биоматериале низкие (фМ-пМ диапазон), а их изменение от нормы к патологии может быть незначительным (2 раза). В связи с данными наблюдениями возрастает потребность в разработке высокочувствительных методов анализа микроРНК, характеризуемых как низкими пределами обнаружения, так и высокими коэффициентами чувствительности [1].

Для детекции микроРНК часто применяются модификации метода ПЦР в реальном времени (кПЦР). Несмотря на многие свои преимущества, данные методы являются дорогостоящими, так как требуют проведения термоциклирования. Кроме того, в случае, когда требуется фиксировать небольшие изменения в концентрации микроРНК, такие методы могут оказаться недостаточно точными (изменение измеряемого параметра менее чем в 2 раза на порядок изменения концентрации аналита [2]), в связи с чем возникает потребность в разработке новых методов, характеризуемых большими значениями коэффициента чувствительности. Как альтернатива ПЦР, разрабатываются изотермические методы амплификации, не требующие проведения термоциклирования. Данные методы сочетаются с высокочувствительными методами детекции сигнала, что позволяет разрабатывать методы определения микроРНК, характеризуемые высокими коэффициентами чувствительности (изменения сигнала в 10 и более раз на порядок концентрации аналита) [3].

В нашей лаборатории предложена оригинальная изотермическая амплификационная реакция аналит-зависимого формирования дуплексов с высвобождением инвайдера (АФДВИ). Важно отметить, что данная реакция не задействует в своей схеме каких-либо ферментов, что делает ее использование относительно экономичным. В процессе протекания реакции происходит накопление в несвязанной форме олигонуклеотида (инвайдер),

который потенциально может использоваться как субстрат другого метода амплификации (при разработке каскадных методов амплификации).

На основе реакции АФДВИ нами разработан гетерогенный хемилюминесцентный метод определения микроРНК-155, связанной с развитием опухолей. В качестве носителя использован микропланшет, как стандартизированный материал, в перспективе позволяющий автоматизировать аналитическую процедуру. На этапе детекции сигнала дополнительно применена двойная амплификация, осуществляемая благодаря применению конъюгата стрептавидина с полипероксидазой хрена в комбинации с реакцией усиленной хемилюминесценции. Предел обнаружения микроРНК-155 составил 3 пМ. Чувствительность - 5000 пМ-1 (изменение сигнала 10 раз на порядок изменения концентрации аналита). Продемонстрирована высокая специфичность метода относительно пяти часто фигурирующих в литературе микроРНК (микроРНК-141, микроРНК-39, микроРНК-21, микроРНК-205, микроРНК-319а).

Литература

1. de Planell-Saguer M., Rodicio M. C. Analytical aspects of microRNA in diagnostics: a review //Analytica chimica acta. – 2011. – Т. 699. – №. 2. – С. 134-152.
2. Chen C. et al. Real-time quantification of microRNAs by stem-loop RT-PCR //Nucleic acids research. – 2005. – Т. 33. – №. 20. – С. e179-e179.
3. Bodulev O.L., Sakharov I.Y. Modern Methods for Assessment of microRNAs //Biochemistry (Moscow). – 2022. – Т. 87. – №. 5. – С. 425-442.

© Захаров М. Д., Бодулев О.Л., Сахаров И.Ю., 2023

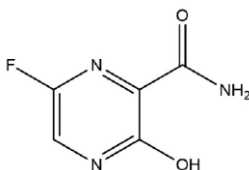
УДК 543.544.5.068.7

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРОТИВОВИРУСНОГО ЛЕКАРСТВЕННОГО СРЕДСТВА МНН ФАВИПИРАВИР В УСЛОВИЯХ СТРЕССОВЫХ ИСПЫТАНИЙ

М.А. Зотова, А.В. Долганов, Е.Н. Ускова
ФГБОУ ВО «МГУ им. Н.П. Огарёва», г. Саранск, Россия

Разработка селективных противовирусных молекул для создания новых и безопасных лекарственных препаратов широкого действия способствует улучшению методов борьбы с уже существующими вирусами и ранее неизвестными.

Особый интерес представляют синтетические аналоги природных нуклеозидов и нуклеотидов, которые обладают широким спектром свойств как биологических, так и фармацевтических. Фавипиравир (6-фтор-3-гидроксипиразин-2 карбоксамид, или Т-705), зарегистрированный как лекарственный препарат противовирусного действия, является синтетическим аналогом 1,4-пиразин-3-карбоксамида.



Фавипиравир проявляет селективную активность в отношении широкого круга неродственных РНК-содержащих вирусов, включая социально значимые и особо опасные, такие как ортомиксовирусы, флавивирусы, тогавирусы, аренавирусы, филовирусы, парамиксовирусы, рабдовирусы и другие, но не активен против ДНК-вирусов [1]. Данная способность направленно действовать на процессы жизнедеятельности вирусов дает возможность использовать его как универсальное средство для лечения различных заболеваний.

Стрессовые испытания представляют собой эксперименты, которые проводятся под действием более сильного воздействия различных факторов, влияющих на свойства объекта в той или иной мере. Температура, кислотная и щелочная среда, окислители, УФ-излучение, вода, механические воздействия и многое другое используются как основные факторы воздействия на молекулы лекарственных средств и вспомогательных веществ [2]. Они играют важную роль в прогнозировании стабильности ЛС со временем, его деградации и подборе условий хранения, также при разработке и валидации аналитических методик анализа.

Для исследований применялась фармацевтическая субстанция МНН Фавипиравир (содержание основного вещества более 99 %), в качестве основных стрессовых факторов рассмотрели воздействие 0,1 М раствор хлороводородной кислоты, 0,1 М раствор гидроксида натрия, 3 % раствор перекиси водорода и воздействие УФ-излучения на раствор субстанции с концентрацией 1,0 мг/мл. В исследовании использовались реактивы квалификации не ниже «х.ч.».

В процессе стрессовых испытаний анализируемые растворы нагревали при повышенной температуре (60 – 80 °С) в течение 60, 120, 180 минут. Для изучения влияния УФ – фактора использовали излучение в диапазоне 254,0 нм, источник излучения располагали на расстоянии 3 – 4 см от раствора. Анализ проводили методом высокоэффективной жидкостной хроматографии в обращеннофазовом варианте. Обработка данных проведена с использованием сертифицированного программного обеспечения с валированными алгоритмами для выполнения анализов и надлежащего документального оформления.

Были систематизированы результаты проведенных экспериментов и установлены возможные продукты разложения основного вещества в каждом из стрессовых испытаний при использовании различных

физических и химических факторов, вызывающих деструкцию лекарственного средства МНН Фавипиравир, результаты определения продуктов деструкции сопоставлялись между собой по относительному времени удерживания (за 1,0 принимали время удерживания пика Фавипиравира), степень его деградации в различных условиях не превышал 10 %, подобраны специфичные условия, которые позволяют наиболее адекватно оценить степень деструкции Фавипиравира, что в последующем будет использовано для валидации аналитических методик для анализа лекарственных средств, содержащих в составе действующее лекарственное вещество МНН Фавипиравир.

Литература

1. Константинова И.Д., Андропова В.Л., Фатеев И.В., Есипов Р.С. Фавипиравир и его структурные аналоги: антивирусная активность, способы синтеза // АСТА NATURAE. 2022. Том 14. №2. с. 16-38.
2. Эпштейн Н.А. О стрессовых экспериментах при разработке/усовершенствовании аналитических методик и технологий лекарственных субстанций и препаратов // Разработка и регистрация лекарственных средств. 2016. №3. с. 118-132.

© Зотова М.А., Долганов А.В., Ускова Е.Н., 2023

УДК 543.552.054.1

КОМПОЗИТНЫЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКИЙ ПАСТОВЫЙ СЕНСОР ДЛЯ РАСПОЗНАВАНИЯ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЭНАНТИОМЕРОВ ТРИПТОФАНА

А.М. Ионина, Ю.Б. Терес

Уфимский университет науки и технологий, Уфа, Россия

Одним из наиболее важных направлений современной аналитической химии является создание эффективных электрохимических сенсоров, применяемых для хирального анализа оптических изомеров соединений с биологической активностью. Для их создания применяются различные хиральные материалы (циклодекстрины, комплексные соединения с хиральными лигандами и пр.), модифицирующие рабочую поверхность электрода и, тем самым, повышающие его энантиоселективность [1–5]. Алюмосиликатные цеолиты имеют большой потенциал как хиральные селекторы, поскольку они обладают развитой микропористой структурой с «хиральными ячейками», проявляющими энантиоселективную адсорбцию.

Объектом исследования выбрали незаменимую аминокислоту, входящую в состав человеческого организма — триптофан (Три). В качестве рабочего электрода использовали композитный пастовый электрод (ПЭ) из графитированной термической сажи CarboblackС и алюмосиликатного цеолита MFI-И.

Электрохимические свойства сенсора СВПЭ/МФИ-И исследовали методами циклической вольтамперометрии и спектроскопии электрохимического импеданса. По полученным данным рассчитали эффективную площадь поверхности СВПЭ/МФИ-И ($A = 7.8 \pm 0.2 \text{ мм}^2$) и значения эффективного сопротивления переносу электрона ($R_{\text{et}} = 15.5 \pm 0.2 \text{ кОм}$). Получили дифференциально-импульсные вольтамперограммы (ДИВ) растворов L- и D-Трп с различной концентрацией и соответствующие калибровочные графики на СВПЭ/МФИ-И. По полученным данным установили, что ток пика окисления Трп линейно увеличивается с увеличением его концентрации в растворе. Линейность сохраняется при концентрациях от $5 \cdot 10^{-5}$ до $1 \cdot 10^{-3}$ М, с пределами обнаружения (3S) $4.98 \cdot 10^{-7}$ и $3.20 \cdot 10^{-7}$ и нижними границами определяемых концентраций (10S) $1.66 \cdot 10^{-6}$ и $1.07 \cdot 10^{-6}$ для L- и для D-Трп соответственно. По линейной зависимости токов пика окисления от квадратного корня скорости сканирования потенциала установили, что процесс, протекающий на поверхности электрода, является диффузионным.

Для оценки правильности определения энантиомеров Трп сенсором оценивали методом «entered-found». Сенсор определил концентрации модельных растворов во всем линейном диапазоне, при этом наблюдалась высокая точность измерений, а RSD для всех исследуемых образцов не превысило 1.9%, что является показателем воспроизводимости результатов. Разработанный сенсор успешно апробировали для количественного определения энантиомеров Трп в биологических жидкостях (моче и плазме крови человека), RSD исследованных образцов колебалось в пределах 1.4-4.2%. Правильность определения в чистых растворах и растворах с биологическими жидкостями для всех измерений не была ниже 97%.

Исследование выполнено за счет гранта Российской научной фонды № 21-13-00169, <https://rscf.ru/project/21-13-00169/>

Литература

1. Rational design of highly enantioselective composite voltammetric sensors using a computationally predicted chiral modifier / R. A. Zilberg, I. V. Vakulin, Yu. B. Teres [et al.] // Chirality. – 2022. – Vol. 34, No. 11. – P. 1472-1488.
2. Вольтамперометрический сенсор на основе аминокислотного комплекса меди (II) для определения энантиомеров триптофана / Р. А. Зильберг, Ю. Б. Терес, Л. Р. Загитова [и др.] // Аналитика и контроль. – 2021. – Т. 25, № 3. – С. 193-204.
3. Chiral Selectors in Voltammetric Sensors Based on Mixed Phenylalanine/alanine Cu(II) and Zn(II) complexes / R. A. Zilberg, T. V. Berestova, R. R. Gizatov [et al.] // Inorganics. – 2022. – Vol. 10, No. 8. – P. 117.
4. Сенсор для распознавания и определения энантиомеров триптофана на основе модифицированного энантиоморфными кристаллами бромтрифенилметана угольно-пастового электрода / Ю. А. Яркаева, Е. Н. Исламурагова, Л. Р. Загитова [и др.] // Журнал аналитической химии. – 2021. – Т. 76, № 11. – С. 1038-1048.

5. Вольтамперометрический сенсор на основе полиэлектролитного комплекса и аминокислотного комплекса меди (II) для распознавания и определения энантиомеров тирозина / Р. А. Зильберг, Ю. Б. Терес, Л. Р. Загитова [и др.] // Вестник Башкирского университета. – 2021. – Т. 26, № 4. – С. 877-885.

© Ионина А.М., Терес Ю.Б., 2023

УДК 543.612.3

ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СИВУШНЫХ МАСЕЛ В АЛКОГОЛЬНОМ НАПИТКЕ

Ю.Ф. Исанбаева, Ю.Ю. Гайнуллина

Уфимский университет науки и технологий, Уфа, Россия

По данным Росстата [1], смертность от алкоголя в России в 2020 году выросла более чем на 3 тыс. человек. Главным компонентом, который входит в состав алкогольной продукции, является ректификованный этиловый спирт. Это многокомпонентная система, которая включает в себя токсичные примеси, такие как сивушные масла. Зачастую именно их высокое содержание в напитке и является причиной смерти человека.

Сивушные масла – сопутствующий продукт спиртового брожения. Они присутствуют в виде побочного продукта в необработанном этаноле (спирт-сырец) и удаляются оттуда в процессе ректификации. В эту примесь входят более 40 соединений. В большинстве своём это одноатомные и многоатомные спирты, альдегиды, эфиры и жирные кислоты.

Подлинность алкогольного напитка определяют по наличию вредных нехарактерных микропримесей с помощью хроматографического метода. Используемые в настоящее время методы, в частности - газовой и жидкостной хроматографии в тандеме с масс-спектрометрией, позволяют надёжно охарактеризовать основные микропримеси этанола различного происхождения.

Метод базируется на хроматографическом разделении примесей в образце самогона и последующим их детектированием пламенно-ионизационным детектором. Он позволяет одновременно идентифицировать содержания токсичных микропримесей, характерных для водки и спирта: метанола и компонентов сивушных масел (пропанол-1, пропанол-2, бутанол-1, изобутиловый спирт, амиловый и изоамиловый спирты), уксусного альдегида и сложных эфиров [2].

В исследовании был изучен образец, приготовленный из дрожжей, сахара и воды. Это готовый к употреблению продукт, для получения которого была проведена двойная перегонка. Этот процесс проводится для максимально полного очищения продукта от вредных примесей и, как следствие, получения на выходе качественного напитка.

В данной работе был использован газовый хроматограф «Хроматэк Кристалл-5000.2» с пламенно-ионизационным детектором. Так же применялась капиллярная колонка серии CR (от англ. Crystal) с радиусом 0.32 мм и длиной 30 м. Скорость газа-носителя азота составляла 5 мл/мин. Температура анализа – 75°C.

В образце присутствуют компоненты сивушного масла в ничтожно малых количествах, поскольку он был приготовлен с учетом контролируемых процессов обработки спирта-сырца. На хроматограмме (рис. 1) заметно, что в образце преобладающее вещество - этанол. Можно сделать вывод о том, что этот образец допустим к употреблению.

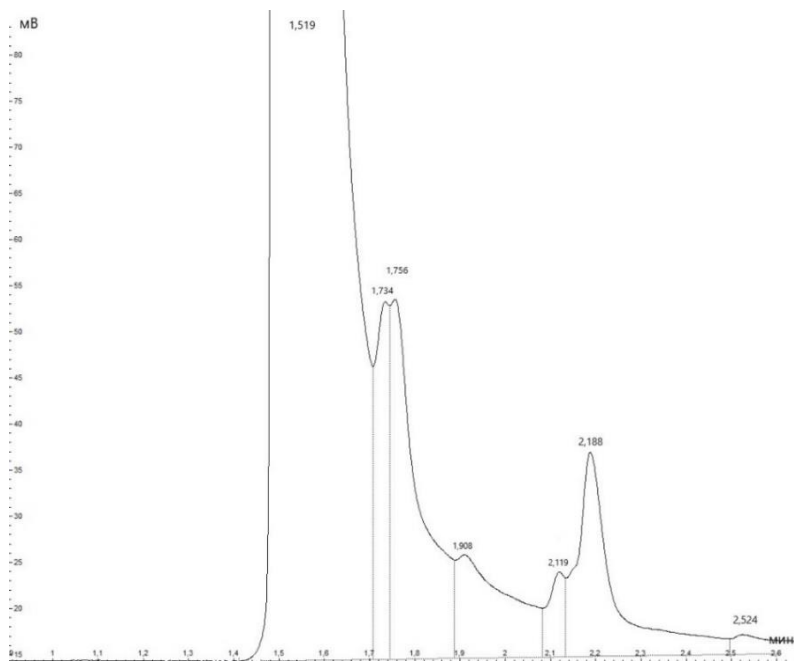


Рис. 1. Хроматограмма образца

Таким образом, данное исследование является актуальным в наше время и помогает определить бракованные партии алкогольной продукции по концентрациям токсичных примесей. В качественном продукте, как мы можем видеть, присутствуют значительно меньшие количества веществ, входящих в состав сивушных масел. Следовательно, они не оказывают такого пагубного воздействия на здоровье человека как брага, прошедшая лишь одну перегонку.

Литература

1. Демография [Электронный ресурс]. – URL: <https://rosstat.gov.ru/folder/12781>.
2. ГОСТ 30536-2013 Водка и спирт этиловый из пищевого сырья [Электронный ресурс]; введ. 2014 - 07 - 01. – Межгос. Совет по стандартизации, метрологии и сертификации; Москва: Стандартинформ, 2019. – 22 с. – URL: <https://files.stroyinf.ru/Data2/1/4293775/4293775112.pdf>.

© Исанбаева Ю.Ф., Гайнуллина Ю.Ю., 2023

УДК 543.612.3

ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ СПИРТА-СЫРЦА

Ю.Ф. Исанбаева, Ю.Ю. Гайнуллина

Уфимский университет науки и технологий, Уфа, Россия

В настоящем исследовании рассматриваются современные состояния и тренды развития методов хроматографического анализа пищевого этанола, водок и других спиртных напитков из зернового сырья, которые были получены с помощью дистилляции. Хроматографические методы, которые используются сегодня, например, методы газовой и жидкостной хроматографии в тандеме с масс-спектрометрией, позволяют достоверно описать основные микропримеси этанола разного происхождения. При мониторинге брагоректификационных технологий, розлива, хранения, распознавании бракованных и контрафактных партий успешно используется газовая хроматография с пламенно-ионизационным детектором.

В работе изучен образец спирта-сырца. Он получается после первой перегонки браги. На этом этапе отгоняют брагу на максимальной скорости, чтобы минимизировать шанс разрушения клеточной стенки дрожжей и белковых связей в них. Продукт изготовлен без этапа двойной перегонки, который необходим для максимального очищения продукта от вредных примесей.

В качестве исходных веществ для приготовления браги были взяты дрожжи, сахар и вода. Стадия брожения проходит при контролируемых условиях.

При проведении работы использовался хроматограф «Хроматэк Кристалл-5000.2» с пламенно-ионизационным детектором (ПИД). Была применена капиллярная колонка серии CR (от англ. Crystal) с радиусом 0.32 мм и длиной 30 м. Скорость газа-носителя азота - 5 мл/мин, температура анализа – 75°C.

В ходе исследования было установлено, что образец содержит высокие концентрации компонентов, входящих в состав сивушных масел, что показано на хроматограмме (рис. 1). Это, в свою очередь, вызывает неблагоприятное воздействие для здоровья человека, а при чрезмерном употреблении такой продукт может привести к смерти.

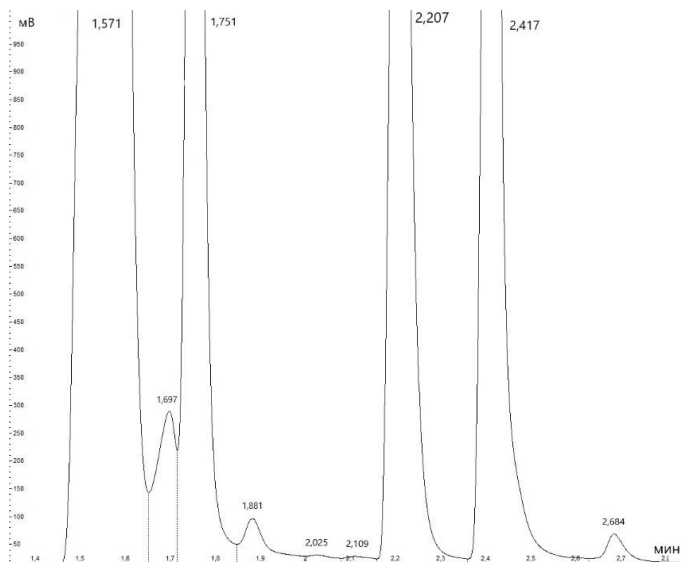


Рис.1. Хроматограмма образца

Таким образом, данная работа является доказательством того, что несоблюдение правильной технологии перегонки самогона, а именно – пропуск этапа вторичной перегонки, дает нам некачественный продукт, опасный для жизни человека.

© Исанбаева Ю.Ф., Гайнуллина Ю.Ю., 2023

УДК 544.723.21: 541.183

ВЛИЯНИЕ ПРОЦЕССА ДЕАЛЮМИНИРОВАНИЯ НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГРАНУЛИРОВАННОГО ЦЕОЛИТА H-ZSM-5 ВЫСОКОЙ СТЕПЕНИ КРИСТАЛЛИЧНОСТИ

А.Р. Исхаков¹, И.Р. Галиев¹, Б.И. Кутепов²

¹ Уфимский университет науки и технологий, Уфа, Россия

² Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН, Уфа, Россия

Применение цеолита ZSM-5 в кислотных и бифункциональных катализаторах обусловлено наличием в нем после декатионирования сильных Бренstedовских кислотных центров и развитой пористой структуры, термостойкостью и способностью сохранять кристаллическую структуру при модифицировании, а также относительной простотой и доступностью самого синтеза. Одной из областей применения цеолита ZSM-5 в H-форме является процесс получения смеси ароматических углеводородов из парафинов C3-C4.

В ИНК УФИЦ РАН разработаны способы приготовления гранулированного цеолита ZSM-5 в Na-форме со степенью кристалличности 92-95% и иерархической пористой структурой, гранулы которого представляют единые сростки, в том числе и наноразмерных кристаллов.

Если процесс модифицирования кислотных свойств и характеристик пористой структуры высокодисперсного цеолита ZSM-5 в H-форме изучен подробно, то для H-формы цеолита ZSM-5 (H-ZSM-5h), гранулы которого представляют собой единые сростки кристаллов, такие сведения отсутствуют. Поэтому целью данного исследования являлось изучение влияния процесса деалюминирования на химический и фазовый состав, характеристики пористой структуры и кислотности гранулированного цеолита H-ZSM-5 высокой степени кристалличности.

В результате проведенных исследований установлено, что в результате кислотной и термопаровой обработок происходит частичное удаление алюминия из кристаллической решетки цеолита H-ZSM-5h. При этом, часть микропор разрушается и образуется дополнительное количество мезопор. Кроме того, суммарное количество кислотных уменьшается, а их сила увеличивается.

© Исхаков А.Р., Галиев И.Р., Кутепов Б.И., 2023

УДК 544.543

АДСОРБЦИЯ ЭНАНТИОМЕРОВ МЕНТОЛА НА КРИСТАЛЛАХ α -ГЛИЦИНА НАНЕСЁННЫХ НА СИЛИКАГЕЛЬ

З.Н. Кантимерова, Э.В. Белоногов

Уфимский университет науки и технологий, Уфа, Россия

В настоящее время глицин является достаточно интересным объектом для научных исследований, поскольку играет важную роль в жизни человека. В кристаллическом виде глицин может существовать в виде нескольких полиморфных модификаций: α , β и γ . В отличие от γ -формы, α - и β - полиморфы являются ахиральными, однако их грани по отдельности являются энантиотопными.

Различное поведение энантиомеров в биологических системах вызвало необходимость разработки аналитических методов определения энантиомерного состава и чистоты лекарственных препаратов. Разделив лекарственное средство на оптические изомеры, можно изучить различие в фармакокинетическом поведении этих изомеров. В связи с этим хиральная хроматография представляет большой интерес для химиков. В представленной работе исследована энантиоселективность кристаллов α -глицина, нанесенных на силикагель.

В качестве исходного адсорбента был выбран силикагель КСМ №5. Модификатором был глицин. Предварительно из водного раствора

перекристаллизовывался α -глицин. Нанесение α -глицина происходило при температуре 50°C до испарения жидкости. В качестве энантиомеров использовались D-ментол и L-ментол. Их концентрация варьировалась от 5 до 40 мкг/мл. В каждую колбу помещали по 0.5 г свежепрокаленного модифицированного сорбента, затем полученная суспензия перемешивалась на верхнеприводной мешалке в течение часа. Далее суспензию отфильтровывали и рассчитывали адсорбцию как изменение концентрации ментола в результате добавления сорбента. Анализ содержания ментола в пробе до и после адсорбции модифицированным адсорбентом проводили на газовом хроматографе Кристалл 5000.2 с пламенно-ионизационным детектором. Использовалась колонка SPB-5. Использовалось программирование температуры по следующему алгоритму: старт программы при 170°C, подъём температуры до 220 °C со скоростью 25 °C/мин , 1 минута при 250°C. Анализ концентрации энантиомеров осуществлялся методом градуировочного графика.

Из зависимости величины адсорбции от концентрации в растворе строилась изотерма адсорбции. Анализ полученных изотерм показал значимое различие величины равновесной адсорбции в диапазоне концентраций 20-35 мкг/мл. Обнаруженные отличия были подтверждены с использованием t-критерия. Форма изотерм соответствует I типу по классификации БЕТ. В области начальных концентраций различий не наблюдалось. Это коррелирует с ранее изученными энантиоморфными кристаллами. Отличие адсорбции энантиомеров ментола вызвана необычным строением кристалла α -глицина: его параллельные грани сформированы или амино- или карбоксильными группами. Поэтому при адсорбции глицина на силикагеле одна из граней всегда будет обращена к поверхности сорбента.

Таким образом, созданная хиральная неподвижная фаза на основе α -глицина показала способность к хиральному распознаванию энантиомеров ментолов из растворов.

© Кантимерова З.Н., Белоногов Э.В., 2023

УДК 543.544

ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ АДСОРБЦИИ ЭНАНТИОМЕРОВ НА КРИСТАЛЛАХ CsCuCl₃ С СУПРАМОЛЕКУЛЯРНОЙ ХИРАЛЬНОСТЬЮ

А.С. Кириллова, И.М. Зиновьев

Уфимский университет науки и технологии, Уфа, Россия

В последние несколько лет все больший интерес представляют хиральные неподвижные фазы с супрамолекулярной структурой. Ранее было показано что энантиоморфные кристаллы CsCuCl₃ способны к хиральному

распознаванию лимонена и пинена. Однако не изучено влияние кинетических факторов на эти процессы.

Целью данной работы было проведение эксперимента по изучению кинетики адсорбции энантиомеров ментола на поверхности силикагеля, на поверхность которого нанесены кристаллы CsCuCl_3 .

Модифицированный CsCuCl_3 образец силикагеля массой 0,5 грамм добавлялся в раствор D- и L- ментола, растворенного в н-гептане. Общий объем раствора составлял 20 мл. Изучаемые растворы имели концентрацию 250 мкг/мл. В течение часа из перемешивающихся растворов с интервалом 20 секунд отбирались проба объемом 0,5 мл, для последующего анализа.

Количество вещества, адсорбированного в ходе эксперимента, определялось на газовом хроматографе «Кристалл-5000» с пламенно – ионизационным детектором. По полученным результатам были построены кинетические кривые.

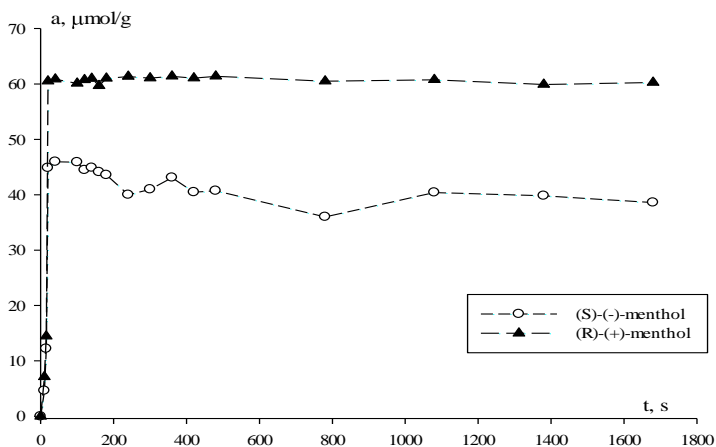


Рисунок 1. Кривые адсорбции ментолов на кристаллах CsCuCl_3 , полученных в условиях созревания Виедмы

На рисунке показана кинетическая кривая для адсорбции энантиомеров ментола на поверхности силикагеля, модифицированного кристаллами CsCuCl_3 .

Из представленного графика видно, что полученный сорбент способен к распознаванию различных энантиомеров, так как величины адсорбции для D- и L-ментолов имеют заметную разницу, однако в их обработке моделями, предназначенными для кинетических кривых, нет смысла, так как время выхода величин адсорбции на плато слишком мало.

РАЗРАБОТКА МЕТОДИКИ КОЛИЧЕСТВЕННОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ
АНТИБИОТИКОВ АМИНОГЛИКОЗИДНОГО РЯДА

Т.Д. Копаница, Ю.С. Хаванова, Е.Н. Ускова
ФГБОУ ВО «МГУ им. Н.П. Огарёва», г. Саранск, Россия

Среди лекарственных препаратов антибактериального действия широко используются антибиотики аминогликозидного ряда. К первому поколению лекарственных препаратов данного класса относятся стрептомицин, неомицин и канамицин. Представителями второго поколения являются гентамицин, тобрамицин и нетилмицин. Амикацин и изепамицин входят в третье поколение препаратов. Название группы аминогликозидов обусловлено наличием в молекуле аминоксахара, соединенного гликозидной связью с агликоновой частью молекулы.

Определение антибиотиков аминогликозидного ряда является достаточно сложной аналитической задачей, поскольку антибиотики-аминогликозиды зачастую представляют собой многокомпонентную смесь соединений близких по структуре и свойствам. Первым методом определения исторически является микробиологический анализ, который позволяет определить антибиотик в чистом виде и лекарственных формах [1], однако принципиальным недостатком данного метода является длительность и низкая воспроизводимость результатов определения. На сегодняшний день также известны и более чувствительные методы, позволяющие определять содержание антибиотиков класса аминогликозидов как в лекарственных препаратах, так и в биологических жидкостях организма человека и пищевых продуктах животного происхождения, к ним относятся спектрофотометрические, электрохимические и хроматографические методы анализа [1].

В настоящем исследовании в качестве объекта исследования использована активная фармацевтическая субстанция (АФС) Стрептомицин («Обновление ПФК АО (Россия)», код EAN: 4602509000145, № ЛС-001374-070319, 2011-11-25), представляющая собой гигроскопичный порошок почти белого цвета. Субстанция была стандартизована согласно требованиям фармакопейной статьи [2]. Структурная формула лекарственного вещества приведена на рисунке 1.

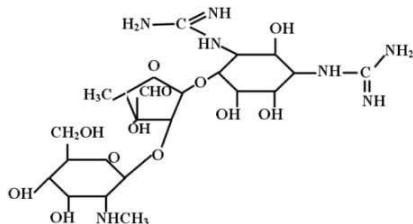


Рисунок 1. Структурная формула стрептомицина

Исследование проводилось методом спектрофотометрии в УФ- и видимой области, для чего использовали спектрофотометр «Shimadzu UV-1800». Для приготовления растворов реагентов использованы реактивы квалификации «х.ч.» и «ч.д.а.».

В качестве фотометрической реакции использовали реакцию взаимодействия мальтола, образующегося при щелочном гидролизе лекарственного препарата, с ионами железа(III).

Для приготовления фотометрической системы навеску действующего вещества массой 0,0114 г помещали в сухую мерную колбу вместимостью 25,0 мл, и проводили растворение лекарственного вещества в 4,00 мл дистиллированной воды. К полученному раствору прибавляли 1,00 мл 1М NaOH и помещали на кипящую водяную баню на 3 минуты. После охлаждения раствора наблюдали изменение окраски на ярко-желтый цвет. После добавления 4,00 мл 1% раствора железоаммонийных квасцов $\text{FeNH}_4(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ и 1,00 мл 0,5 М раствора H_2SO_4 происходило образование розово-фиолетового окрашивания. Растворы стрептомицина меньшей концентрации готовили разбавлением исходного стандартного раствора дистиллированной водой в 2, 4, 6, 8, 10 раз.

Электронный спектр поглощения раствора продукта мальтольной пробы стрептомицина с концентрацией $7,8 \cdot 10^{-4}$ моль/л имел максимумы поглощения при длинах волн 514, 312, 267 нм (Рис. 2).

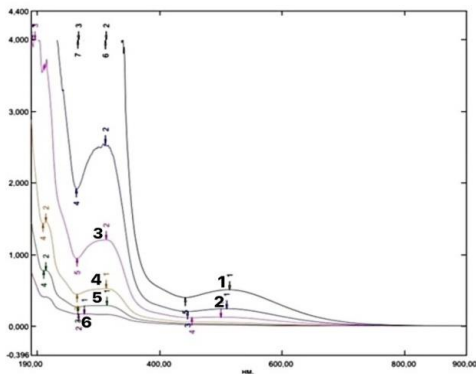


Рисунок 2. Спектры поглощения серии стандартных растворов стрептомицина в диапазоне длин волн 190 - 900 нм (1 – $C = 7,8 \cdot 10^{-4}$; 2 – $C = 3,9 \cdot 10^{-4}$; 3 – $C = 1,9 \cdot 10^{-4}$; 4 – $C = 1,3 \cdot 10^{-4}$; 5 – $C = 9,7 \cdot 10^{-5}$; 6 – $C = 7,8 \cdot 10^{-5}$ моль/л)

Для количественного определения была выбрана длина волны $\lambda = 312$ нм, на которой были проведены измерения оптической плотности стандартных растворов. Для построения градуировочного графика использовали серию стандартных растворов стрептомицина в диапазоне

концентраций $7,8 \cdot 10^{-5}$; $9,7 \cdot 10^{-5}$; $1,3 \cdot 10^{-4}$; $1,9 \cdot 10^{-4}$; $3,9 \cdot 10^{-4}$ моль/л, полученных методом разбавления исходного концентрата, приготовленного по стандартной навеске. Установлено, что границы линейности градуировочного графика в исследуемом диапазоне концентраций стрептомицина наблюдались от 0,00013 до 0,0078 моль/л.

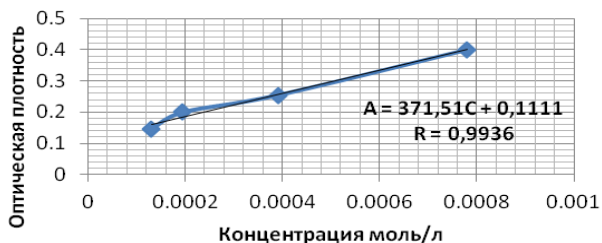


Рисунок 3 – Градуировочный график определения стрептомицина ($R = 0,9936$)

В данной области концентраций график имел линейный характер. Уравнение графика было следующим $A = 371,51C + 0,1111$. Коэффициент корреляции составил 0,9936, что позволяет использовать данную методику график для расчета количественного содержания стрептомицина в разработанной лекарственной форме.

Литература

1. Халдеева Е.В., Медянцева Э.П., Иманаева Н.А., Будников Г.К. Определение гентамицина с помощью амперометрического иммуноферментного сенсора//Журн. аналит. химии. 2002. Т. 57. № 12. С. 1284-1289
2. Стрептомицина сульфат ФС.2.1.0037.15 (Взамен ФС 42-3726-99) [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://docviewer.yandex.ru/view/323763862/?page=1>

© Копаница Т.Д., Хаванова Ю.С., Ускова Е.Н., 2023

УДК 544.543

ХИРАЛЬНАЯ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКАЯ КЛЕТКА $\{ \{ \text{Cu}_{12} (\text{trz})_8 \} * 4 \text{Cl} * 8 \text{H}_2\text{O} \}_n$ В КАПИЛЛЯРНОМ ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОМ РАЗДЕЛЕНИИ СМЕСИ СПИРТОВ В.Г. Куликова, И.И. Андреева, Ю.Ю. Гайнуллина ФГБОУ ВО «Уфимский университет науки и технологий», Уфа, Россия

Металлоорганические структуры (МОФ), также известные как координационные полмеры, представляют собой кристаллические соединения с бесконечной сетчатой структурой. Такие клетки построены из ионов переходных металлов или кластеров металлов и органических

мостиковых лигандов. В последнее время МОФы вызывают большой интерес благодаря своим свойствам, таким как – большая площадь поверхности, высокоупорядоченная структура пор и химическая стабильность. МОФы – это новое поколение функциональных молекулярных материалов. В последнее время было разработано и синтезировано большое количество хиральных МОФ.

В данной работе разработана методика нанесения монокристалла $[\{Cu_{12}(trz)_8\} * 4 Cl * 8 H_2O]_n$ на внутреннюю часть капиллярных колонок. Рентгеновская кристаллография показывает, что данное соединение представляет собой бесконечную трехмерную структуру с хиральной тетрагональной пространственной группой $I4_122$.

Капиллярную колонку предварительно обработали: промыли 1 М раствором NaOH в течение 2 часов, деионизированной водой в течение 1 ч, а затем 0,1 моль HCl в течение 2 ч и снова промывали деионизированной водой до тех пор, пока вода не будет иметь pH нейтральный. Затем капиллярную колонку сушили продувкой азота при 100 °C в течение 6 часов. Капиллярная колонка с покрытием $[\{Cu_{12}(trz)_8\} * 4 Cl * 8 H_2O]_n$ была изготовлена методом статического покрытия. Готовую колонку использовали как стационарную фазу для ГХ разделений. Исследование проводилось на газовом хроматографе Хромос-ГХ-1000 (Россия) с пламенно-ионизационным детектором при скорости газа-носителя гелия ($> 99,995\%$, Techgas, Оренбург, Россия, CAS 14762-55-1) ω 2 – 4 мл/мин в широком диапазоне температур – от 40 до 180 °C. Процедура нагрева: 40 °C течение 1 минуты, затем нагрев до 180 °C с шагом 20 °C в минуту.

В качестве аналитов была выбрана смесь спиртов $C_4 - C_8$. Как видно из рис.1 анализируемая смесь имеет несколько пиков, что свидетельствует об эффективности данной колонки.

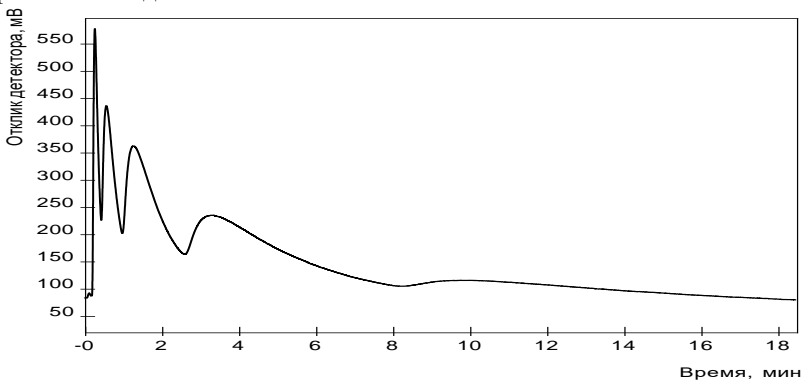


Рис. 1. Хроматограмма разделения смеси спиртов $C_4 - C_8$.

ХИРАЛЬНЫЙ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИЙ КАРКАС
[$\{Cu_{12}(trz)_8\} * 4 Cl * 8 H_2O\}_n$], ИСПОЛЬЗУЕМЫЙ В КАЧЕСТВЕ
НЕПОДВИЖНОЙ ФАЗЫ ДЛЯ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

В.Г. Куликова, И.И. Андреева, Ю.Ю. Гайнуллина

ФГБОУ ВО «Уфимский университет науки и технологий», Уфа, Россия

В последние годы растущий спрос со стороны фармацевтической и биохимической промышленности на производство энантиоцистых соединений стимулировал большой интерес к разработке материалов для хирального разделения. Углеродные нанотрубки обладают хиральностью из – за спирального закручивания графитовых полос вокруг оси трубки. Однако, они не всегда могут применяться в качестве энантиоспецифических адсорбентов без включения функциональных групп на поверхность. Использование металлоорганических спиралей в качестве структурных элементов для создания сборки спиральных нанотрубок является вероятной технологией синтеза функционализированных структур с энантоселективными свойствами. Эти хиральные нанотрубки могут образовываться путем переплетения одно – и многоцепочечных спиралей. Ранее были представлены два исключительных примера одноцепочечных спиральных металлоорганических нанотрубок: плотный гомохиральный массив нанотрубок из девятикратных переплетенных спиралей и хиральная нанотрубка, образованная из спиральной сборки чередующихся аренов, ионов лантаноидов и т.д. В данной работе представлена новая гомохиральная нанотрубка [$\{Cu_{12}(trz)_8\} * 4 Cl * 8 H_2O\}_n$.

В данной работе разработана методика нанесения монокристалла [$\{Cu_{12}(trz)_8\} * 4 Cl * 8 H_2O\}_n$ на внутреннюю часть капиллярных колонок. Рентгеновская кристаллография показывает, что данное соединение представляет собой бесконечную трехмерную структуру с хиральной тетрагональной пространственной группой $I4_122$.

Капиллярную колонку предварительно обработали: промыли 1 М раствором NaOH в течение 2 часов, деионизированной водой в течение 1 ч, а затем 0,1 моль HCl в течение 2 ч и снова промывали деионизированной водой до тех пор, пока вода не будет иметь pH нейтральный. Затем капиллярную колонку сушили продувкой азота при 100 °C в течение 6 часов. Капиллярная колонка с покрытием [$\{Cu_{12}(trz)_8\} * 4 Cl * 8 H_2O\}_n$ была изготовлена методом статического покрытия. Готовую колонку использовали как стационарную фазу для ГХ разделений. Исследование проводилось на газовом хроматографе Хромос-ГХ-1000 (Россия) с пламенно-ионизационным детектором при скорости газ-носителя гелия (> 99,995%, Techgas, Оренбург, Россия, CAS 14762-55-1) ω 2 – 4 мл/мин в широком диапазоне температур – от 40 до 180 °C. Процедура нагрева: 40 °C течение 1 минуты, затем нагрев до 180 °C с шагом 20 °C в минуту.

В качестве аналитов была выбрана смесь алканов $C_5 - C_{10}$. Как видно из рис.1 анализируемая смесь имеет несколько пиков, что свидетельствует о способности капиллярной колонки к распознаванию алканов.

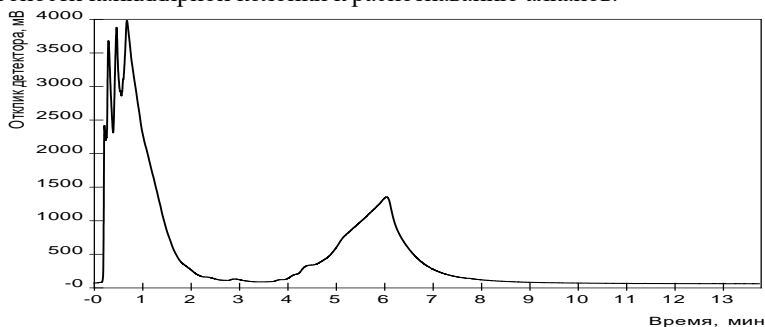


Рис. 1. Хроматограмма разделения смеси алканов $C_5 - C_{10}$

© Куликова В.Г., Андреева И.И., Гайнуллина Ю.Ю., 2023

УДК 544.543

ХИРАЛЬНАЯ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКАЯ НАНОТРУБКА

$[\{Cu_{12}(trz)_8\} * 4 Cl * 8 H_2O]_n$ ДЛЯ РАЗДЕЛЕНИЯ АЛКИЛБЕНЗОЛОВ

В.Г. Куликова, И.И. Андреева, Ю.Ю. Гайнуллина

ФГБОУ ВО «Уфимский университет науки и технологий», Уфа, Россия

Хиральные металлоорганические каркасы (МОФы) представляют собой новый класс многофункциональных материалов. Последние обладают разнообразной структурой. МОФы химически и термически стабильны. Их хиральная функциональность делает их привлекательными в качестве новых энантиоселективных адсорбентов и стационарных фаз в аналитическом разделении. В данной работе проведено исследование хирального МОФа $[\{Cu_{12}(trz)_8\} * 4 Cl * 8 H_2O]_n$. Это гомохиральная пористая структура, состоящая из спиральных нанотрубок. Бесцветные или бледно – окрашенные кристаллы получены в результате реакции $CuCl_2(H_2O)$ и 3 – амино – 5карбоксил-1,2,4-триазола в гидротермальных условиях. По литературным данным методом кругового дихроизма установлено, что данная структура образуется из одноцепочечной спиральной нанотрубки.

В данной работе хиральный комплекс $[\{Cu_{12}(trz)_8\} * 4 Cl * 8 H_2O]_n$ наносили на внутреннюю часть капиллярных колонок. Рентгеновская кристаллография показывает, что данное соединение представляет собой бесконечную трехмерную структуру с хиральной тетрагональной пространственной группой $I4_122$.

Капиллярную колонку предварительно обработали: промыли 1 М раствором NaOH в течение 2 часов, деионизированной водой в течение 1 ч, а

затем 0,1 моль HCl в течение 2 ч и снова промывали деионизированной водой до тех пор, пока вода не будет иметь pH нейтральный. Затем капиллярную колонку сушили продувкой азота при 100 °С в течение 6 часов. Капиллярная колонка с покрытием $[\{Cu_{12}(trz)_8\} * 4 Cl * 8 H_2O]_n$ была изготовлена методом статического покрытия. Готовую колонку использовали как стационарную фазу для ГХ разделений. Исследование проводилось на газовом хроматографе Хромос-ГХ-1000 (Россия) с пламенно-ионизационным детектором при скорости газ-носителя гелия (> 99,995%, Techgas, Оренбург, Россия, CAS 14762-55-1) ω 2 – 4 мл/мин в широком диапазоне температур – от 40 до 180 °С. Процедура нагрева: 0.1мкл при 90 °С в теч 0.2 мин 20 гр 1 мин до 110 °С в 0.5мин 60 °С 1 мин 170 0.5 20 гр1 мин до 190 °С до 2 мин.

В качестве аналитов была выбрана смесь алкилбензолов. Как видно из рис.1 анализируемая смесь имеет несколько пиков, что свидетельствует о способности капиллярной колонки к распознаванию алкилбензолов.

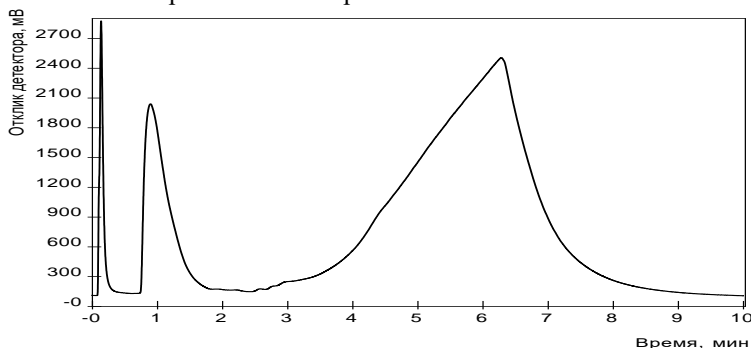


Рис. 1. Хроматограмма разделения смеси бензола, толуола и нитробензола

© Куликова В.Г., Андреева И.И., Гайнуллина Ю.Ю., 2023

УДК 543.552.054.1

**ХИРАЛЬНЫЕ СЕЛЕКТОРЫ НА ОСНОВЕ АМИНОКИСЛОТНЫХ
КОМПЛЕКСОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ ДЛЯ
ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОГО РАСПОЗНАВАНИЯ И
ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЭНАНТИОМЕРОВ**

Л.Ф. Масалимова, М.А. Сычева, Р.М. Гиззатуллина

Уфимский университет науки и технологий, Уфа, Россия

Энантиоселективные вольтамперометрические сенсоры (ЭВС) должны обладать надежностью распознавания энантиомеров, хорошей чувствительностью и воспроизводимостью, стабильностью, доступностью и простотой изготовления. В качестве хиральных селекторов в вольтамперометрии используется широкий спектр соединений, однако лишь

некоторые из них обладают всеми необходимыми характеристиками [1-3]. Поэтому актуальной является задача создания ЭВС с хиральными селекторами, которые обладали бы сочетанием необходимых характеристик. Для решения этой задачи ведутся исследования различных комплексных соединений переходных металлов в качестве хиральных селекторов.

Была изучена селективность хелатных комплексов $[M(S-Ala)_2(H_2O)_n]-[M(S-Phe)_2(H_2O)_n]$ ($M = Cu(II), Zn(II); n = 0-1$) к ряду биологически активных веществ. Стеклоуглеродный электрод (СУЭ) использовали в качестве рабочего. Полиэлектролитный комплекс хитозана и N-сукцинилхитозана (ПЭК) был выбран в качестве подложки. Наибольшая селективность наблюдалась на СУЭ/ПЭК- $[Cu(S-Ala)_2]-[Cu(S-Phe)_2]$ (1) и СУЭ/ПЭК- $[Zn(S-Ala)_2(H_2O)]-[Zn(S-Phe)_2(H_2O)]$ (2) к энантиомерам пропранолола (Прп) и напроксена (Нап). На сенсоре (1) $i_{ps}/i_{pr} = 1.37$ и $\Delta E = 20$ мВ для Прп, $i_{ps}/i_{pr} = 1.27$ и $\Delta E = 30$ мВ для Нап; на сенсоре (2) $i_{ps}/i_{pr} = 1.12$ и $\Delta E = 20$ мВ для Прп, $i_{ps}/i_{pr} = 1.12$ и $\Delta E = 20$ мВ для Нап. Установлен линейный диапазон определяемых концентраций: для Прп $2.5 \times 10^{-5}-1.0 \times 10^{-3}$ на (1) и $5.0 \times 10^{-5}-1.0 \times 10^{-3}$ на (2), для Нап $5.0 \times 10^{-5}-1.0 \times 10^{-3}$ на (1) и $2.5 \times 10^{-5}-1.0 \times 10^{-3}$ на (2). Были установлены предел обнаружения (LOD) и нижние границы определяемых концентраций (LOQ) (Таблица 1). Для оценки правильности определения энантиомеров Нап и Прп разработанными сенсорами использовали метод «введено-найдено». Во всем диапазоне определяемых концентраций относительное стандартное отклонение не превышает 1.9% для энантиомеров Прп и 2.1% для энантиомеров Нап, что говорит о хорошей воспроизводимости результатов. Провели апробацию сенсоров для определения энантиомеров аналитов в биологических жидкостях.

Таблица 1. Аналитические характеристики сенсоров

Аналит	Сенсор	LOD, μM		LOQ, μM	
		S	R	S	R
Нап	(1)	0.30	0.38	0.99	1.25
	(2)	1.40	0.42	1.26	0.38
Прп	(1)	0.90	1.24	3.02	4.15
	(2)	2.91	0.87	2.62	0.78

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, грант № 21-13-00169.

Литература

1. Майстренко, В. Н. Энантиоселективные вольтамперометрические сенсоры на основе хиральных материалов / В. Н. Майстренко, Р. А. Зильберг // Журнал аналитической химии. – 2020. – Т. 75, № 12. – С. 1080-1096.
2. Chiral Selectors in Voltammetric Sensors Based on Mixed Phenylalanine/alanine Cu(II) and Zn(II) complexes / R. A. Zilberg, T. V. Berestova, R. R. Gizatov [et al.] // Inorganics. – 2022. – Vol. 10, No. 8. – P. 117.

3. Rational design of highly enantioselective composite voltammetric sensors using a computationally predicted chiral modifier / R. A. Zilberg, I. V. Vakulin, Yu. B. Teres [et al.] // *Chirality*. – 2022. – Vol. 34, No. 11. – P. 1472-1488.

© Масалимова Л.Ф., Сычева М.А., Гиззатуллина Р.М., 2023

УДК 544.543

РАЗРАБОТКА ЭНАНТИОСЕЛЕКТИВНЫХ НЕПОДВИЖНЫХ ФАЗ НА ОСНОВЕ ЭНАНТИОМОРФНЫХ КРИСТАЛЛОВ О-ТОЛУИЛОВОЙ КИСЛОТЫ

И.Н. Муслимов

Уфимский университет науки и технологий, Уфа, Россия

Создание новых энантиоселективных адсорбентов представляет собой важную задачу современной хроматографии. Адсорбенты, способные разделять энантиомеры, традиционно основываются на веществах с молекулярной хиральностью. Однако потенциал увеличения характеристик таких хиральных селекторов практически исчерпан. Поэтому представляет интерес найти новые адсорбенты и неподвижные фазы для хроматографии, способные разделять энантиомеры на новых принципах. Одним из таких подходов является использование хиральности на надмолекулярном уровне. В настоящей работе изучена способность хиральных кристаллов о-толуиловой кислоты к распознаванию энантиомеров в процессе адсорбции.

Оптически чистые кристаллы о-толуиловой кислоты были получены в условиях созревания Виедмы. Полученные кристаллы изучались как в чистом виде, так и нанесёнными на силикагель. В качестве молекул-зондов использовались энантиомеры лимонена, α -пинена и ментола. Из полученных экспериментальных газохроматографических данных строились зависимости величины равновесной адсорбции от концентрации/парциального давления тест-адсорбата – изотермы адсорбции.

Анализ полученных изотерм показал значимое различие значений адсорбции в определённом диапазоне давлений. В области Генри (начальный участок изотермы адсорбции) значения равновесной адсорбции во всех случаях совпадали. В то же время, в области повышенных давлений, где изотерма становится нелинейной, наблюдалось различие в величинах адсорбции. Данное явление наблюдалось как при адсорбции из газовой фазы, так и из растворов.

Полученные в работе результаты свидетельствуют о том, что поверхность хиральных кристаллов о-толуиловой кислоты способна к хиральному распознаванию. Наличие распознавания только в области нелинейной изотермы адсорбции говорит о том, что различие в величинах адсорбции вызвано разной стабильностью слоя энантиомера на поверхности кристаллов.

© Муслимов И.Н., 2023

ХИРАЛЬНЫЕ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКИЕ СЕНСОРЫ НА ОСНОВЕ КОМПЛЕКСНОГО СОЕДИНЕНИЯ КОБАЛЬТА (III) И 1,2-ДИАМИНОЦИКЛОГЕКСАНА

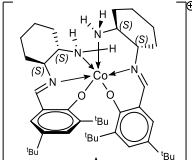
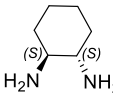
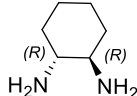
Ч.Р. Мухаметдинов, Е.О. Булышева, А.Ф. Мухаметьярова

Уфимский университет науки и технологий, Уфа, Россия

Многие биологически активные соединения существуют в виде оптических изомеров (энантимеров), которые могут оказывать противоположные эффекты на организм человека. Для распознавания и определения энантимеров биологически активных соединений применяются энантиоселективные вольтамперометрические сенсоры (ЭВС) на основе различных хиральных материалов [1-4]. Основное преимущество использования для этих целей ЭВС заключается в их экспрессности, а также простоте изготовления, относительной дешевизне и широком выборе хиральных селекторов. Среди наиболее перспективных хиральных селекторов на сегодняшний день выделяются комплексные соединения переходных металлов, поскольку они сочетают в себе все необходимые характеристики.

В данной работе объектом исследования был выбран триптофан (Трп). В качестве рабочего электрода использовали пастовый электрод (ПЭ) на основе графитированной термической сажи CarbolblackC, модифицированной комплексным соединением кобальта (III) (С-1). В комплексе С-1 содержится структурный фрагмент 1,2-диаминоциклогексана, благодаря которому достигается оптическая активность лигандов. В связи с этим нами была поставлена задача изучить энантиоселективность ПЭ/С-1 и ПЭ, модифицированных (S)1,(S)2-диаминоциклогексан (С-2) и (R)1,(R)2-диаминоциклогексан (С-3). Полученные данные свидетельствуют о том, что ПЭ/С-2 проявляет большую чувствительность к L-Трп, а сенсор, модифицированный комплексом кобальта и ПЭ/С-3 более чувствителен к D-энантиомеру. При этом наибольший коэффициент энантиоселективности наблюдается на ПЭ/С-1 (1.36), а разница между потенциалами окисления на ПЭ/С-1 равна 35 мВ, а на ПЭ/С-2 и ПЭ/С-3 – 5 мВ.

Таблица 1. Хиральные селекторы

С-1*	С-2*	С-3*
		

**Благодарность за предоставленные образцы Институту элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Лаборатории асимметрического катализа.*

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант № 23-23-00340.

Литература

1. Вольтамперометрический сенсор на основе аминокислотного комплекса меди (II) для определения энантиомеров триптофана / Р. А. Зильберг, Ю. Б. Терес, Л. Р. Загитова [и др.] // Аналитика и контроль. – 2021. – Т. 25, № 3. – С. 193-204.
2. Майстренко, В. Н. Энантиоселективные вольтамперометрические сенсоры на основе хиральных материалов / В. Н. Майстренко, Р. А. Зильберг // Журнал аналитической химии. – 2020. – Т. 75, № 12. – С. 1080-1096.
3. Chiral Selectors in Voltammetric Sensors Based on Mixed Phenylalanine/alanine Cu(II) and Zn(II) complexes / R. A. Zilberg, T. V. Berestova, R. R. Gizatov [et al.] // Inorganics. – 2022. – Vol. 10, No. 8. – P. 117.
4. Rational design of highly enantioselective composite voltammetric sensors using a computationally predicted chiral modifier / R. A. Zilberg, I. V. Vakulin, Yu. B. Teres [et al.] // Chirality. – 2022. – Vol. 34, No. 11. – P. 1472-1488.

© Мухаметдинов Ч.Р., Булышева Е.О., Мухаметьярова А.Ф., 2023

УДК 543.552.054.1

ПАСТОВЫЙ ЭЛЕКТРОД МОДИФИЦИРОВАННЫЙ КОМПЛЕКСНЫМ СОЕДИНЕНИЕМ НИКЕЛЯ (II) С ХИРАЛЬНЫМИ ЛИГАНДАМИ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ И РАСПОЗНАВАНИЯ ЭНАНТИОМЕРОВ АТЕНОЛОЛА

А.Ф. Мухаметьярова, Л.Ф. Масалимова

Уфимский университет науки и технологий, г. Уфа, Россия

Главными компонентами вольтамперометрических методов анализа оптически активных действующих веществ в модельных растворах, в присутствии широкого спектра вспомогательных веществ или в биологических жидкостях, являются энантиоселективные вольтамперометрические сенсоры (ЭВС) [1-2]. Повышение доступности, надежности распознавания энантиомеров, чувствительности и других характеристик в первую очередь обеспечивается хиральными селекторами, которые используются для построения данных сенсоров. В качестве хиральных селекторов при создании энантиоселективных вольтамперометрических сенсоров широко применяют хелатные комплексы переходных металлов [3-7], которые способны обеспечивать необходимую энантиоселективность и стабильны в условиях электрохимического эксперимента.

Данная работа посвящена разработке вольтамперометрического сенсора на основе пастового электрода из графитированной термической сажи

Carboblack C (ГПЭ), модифицированной комплексным соединением никеля (II) с хиральными лигандами (BPB-Gly-Ni(II)-4)*, для определения и распознавания энантимеров атенолола (Атн) и оценке его аналитических возможностей.

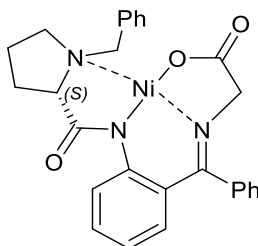


Рис.1. Комплексное соединение (S)-BPB-Gly-Ni(II)-4

По результатам сканирующей электронной микроскопии установлено, что модификатор равномерно распределён на поверхности ГПЭ. Рассчитана среднеквадратичная шероховатость ($S_q=33\text{мкм}$) сенсора ГПЭ/(S)-BPB-Gly-Ni(II)-4. Эффективная площадь поверхности ГПЭ/(S)-BPB-Gly-Ni(II)-4, рассчитанная по результатам циклической вольтамперометрии, составила $7.51 \pm 0.53 \text{ мм}^2$.

Изучены аналитические характеристики предложенного сенсора: линейный диапазон определяемых концентраций от $1 \cdot 10^{-4}$ до $1 \cdot 10^{-3}$ М, с пределами обнаружения для R-Атн $4.51 \cdot 10^{-6}$ и для S-Атн $2.76 \cdot 10^{-6}$. Большую чувствительность ($S = 11.72 \text{ мкА/мМ}$) сенсор проявляет к S- Атн. Относительное стандартное отклонение (S_r) не превышает 0.7 %. Разработанный сенсор успешно апробирован для определения и распознавания энантимеров Атн в смесях энантимеров, в присутствии мешающих компонентов таблетированных форм ($S_r = 0.6\text{--}3.4 \%$), в биологических жидкостях (S_r урины 1.3–3.5 %, S_r плазмы крови человека 1.1–4.1 %).

**Исследуемый образец КС предоставлен Лабораторией асимметрического катализа Института элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН.*

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, грант № 23-23-00340

Литература

1. Майстренко, В. Н. Энантиоселективные вольтамперометрические сенсоры на основе хиральных материалов / В. Н. Майстренко, Р. А. Зильберг // Журнал аналитической химии. – 2020. – Т. 75. – № 12. – С.1080-1096. –DOI 10.31857/S0044450220120105. – EDN ZJLBKT.

2. Майстренко, В. Н. Энантиоселективные вольтамперометрические сенсоры / В. Н. Майстренко, Г. А. Евтюгин, Р. А. Зильберг. – Уфа: Башкирский государственный университет, 2018. – 189 с. – ISBN 978-5-7477-4754-8. – EDN SEWOBC.
3. Энантиоселективные вольтамперометрические сенсоры на основе аминокислотных комплексов Cu(II), Co(III), Zn(II) / Р. А. Зильберг, Л. Р. Загитова, И. В. Вакулин [и др.] // Журнал аналитической химии. – 2021. – Т. 76. – № 12. – С. 1111-1122. – DOI 10.31857/S004445022112015X. – EDN KHIJYY.
4. Вольтамперометрический сенсор на основе аминокислотного комплекса меди (II) для определения энантиомеров триптофана / Р. А. Зильберг, Ю. Б. Терес, Л. Р. Загитова [и др.] // Аналитика и контроль. – 2021. – Т. 25, № 3. – С. 193-204. – DOI 10.15826/analitika.2021.25.3.006. – EDN YRSOSI.
5. Chiral selectors in voltammetric sensors based on mixed phenylalanine/alanine Cu(II) and Zn(II) complexes / R. A. Zilberg, T. V. Berestova, R. R. Gizatov [et al.] // Inorganics. – 2022. – Vol. 10. – No 8. – P. 117. – EDN CLFIKf.
6. Вольтамперометрический сенсор на основе полиэлектролитного комплекса и аминокислотного комплекса меди (II) для распознавания и определения энантиомеров тирозина / Р. А. Зильберг, Ю. Б. Терес, Л. Р. Загитова [и др.] // Вестник Башкирского университета. – 2021. – Т. 26, № 4. – С. 877-885. – DOI 10.33184/bulletin-bsu-2021.4.4. – EDN FCVYOR.
7. Вольтамперометрическое определение энантиомеров тирозина в фармацевтических и биологических образцах / Р. А. Зильберг, Г. Р. Каримова, А. С. Терентьева [и др.] // Вестник Башкирского университета. – 2021. – Т. 26. – № 1. – С. 84-92. – DOI 10.33184/bulletin-bsu-2021.1.14. – EDN UHMZSC.

© Мухаметьярова А.Ф., Масалимова Л.Ф., 2023

УДК 543.552

ЭНАНТИОСЕЛЕКТИВНАЯ СЕНСОРНАЯ СИСТЕМА НА ОСНОВЕ МЕЗОПОРИСТОЙ ГРАФИТИРОВАННОЙ САЖИ CARBORACK X И ПРОИЗВОДНЫХ ЦИКЛОПЕНТАДИЕНА ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЭНАНТИОМЕРОВ КЛОПИДОГРЕЛЯ

М.И. Назыров, С.Д. Рустамов, Я.Р. Абдуллин, Ю.А. Яркаяева
Уфимский университет науки и технологий, Уфа, Россия

В данной работе для распознавания и определения энантиомеров клопидогреля (Клп) создана сенсорная система на основе стеклоуглеродного электрода (СУЭ), модифицированного мезопористой сажой Carborack X (СрХ) и производными циклопентадиена - (1S)-2-циклопента-2,4-диен-1-ил-1,7,7-триметилбицикло[2.2.1]гептан (ЦП1), (1S, 2S, 4R)-2-циклопента-1,3-диен-1-ил-1-изопропил-4-метилциклогексан (ЦП2); 9-[(1S,2S,5R)-2-изопропил-5-метилциклогексил]-9Н-флуорен (ЦП3). Исследованы электрохимические и морфологические характеристики сенсоров. Благодаря уникальным свойствам СрХ, таким как большая площадь поверхности и сверхпроводимость, удалось получить механически стабильный и чувствительный к аналиту сенсорный слой из комбинации СрХ и

производных циклопентадиена в качестве хиральных селекторов [1]. На рис. 1 представлены дифференциально-импульсные вольтамперограммы (ДИВ) растворов энантиомеров Клп. Видно, что использование СУЭ/СрХ/ЦП1 позволяет получать ДИВ R- и S-Клп, отличающиеся друг от друга как пиковыми токами, так и потенциалами ($I_{pR}/I_{pS}=1.15$, $\Delta E_p=20$ мВ). Аналогичные результаты получены на СУЭ/СрХ/ЦП2 ($I_{pR}/I_{pS}=1.17$, $\Delta E_p=18$ мВ) и СУЭ/СрХ/ЦП3 ($I_{pR}/I_{pS}=1.22$, $\Delta E_p=21$ мВ), что свидетельствует о наличии перекрестной чувствительности по отношению к энантиомерам Клп у разработанных сенсоров. Это позволяет сделать на их основе сенсорную систему с хемометрической обработкой аналитических сигналов. Использование сенсорной системы приводит к увеличению вероятности правильно распознанных образцов [2, 3].

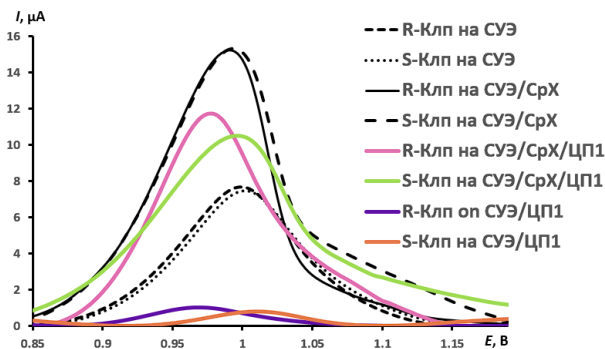


Рис. 1. ДИВ R- и S-Клп на СУЭ, СУЭ/СрХ, СУЭ/СрХ/ЦП1, СУЭ/ЦП1

Работа выполнена при поддержке РФФ, грант № 21-13-00169.

Литература

1. Y. Yarkaeva, M. Nazyrov, Y. Abdullin [et al.] Enantioselective voltammetric sensor based on mesoporous graphitized carbon black Carboxack X and fulvene derivative. / *Chirality*. 2023. P. 1-11. DOI: 10.1002/chir.23563.
2. Y. A. Yarkaeva, V. N. Maistrenko, L. R. Zagitova [et al.] Voltammetric sensor system based on Cu(II) and Zn(II) amino acid complexes for recognition and determination of atenolol enantiomers. / *J. Electroanal. Chem.* 2021. Vol. 903. P. 115839. DOI: 10.1016/j.jelechem.2021.115839.
3. L. R. Zagitova, V. N. Maistrenko, Y. A. Yarkaeva [et al.] Novel chiral voltammetric sensor for tryptophan enantiomers based on 3-neomenthylindene as recognition element. / *J. Electroanal. Chem.* 2021. Vol. 880. P. 114939. DOI: 10.1016/j.jelechem.2020.114939.

© Назыров М.И., Рустамов С.Д., Абдуллин Я.Р., Яркаяева Ю.А., 2023

УДК 54-384 +543.63

ИССЛЕДОВАНИЕ СЕНСОРНЫХ СВОЙСТВ ПЛЁНОК
ГЕКСАЦИАНОФЕРАТА НИКЕЛЯ, СТАБИЛИЗИРОВАННОГО
РАЗЛИЧНЫМИ ПАВ

М.А. Пирогов¹, А.Б. Голик¹, А.А. Гвозденко¹, М.А. Колодкин¹,
Е.С. Кузнецов²

¹ФГАОУ ВО «Северо-Кавказский федеральный университет», Ставрополь,
Россия

²ФГБОУ ВО «Ставропольский Государственный Медицинский
Университет», Ставрополь, Россия

Гексацианоферраты *d*-элементов (железа, никеля, кобальта) могут использоваться в качестве рабочего элемента аналитических сенсоров. В частности, гексацианоферрат никеля может применяться для определения аскорбиновой кислоты, глюкозы и др. [1, 2]. В связи с этим актуальной является разработка и исследование сенсоров на их основе.

В рамках данной работы было проведено исследование сенсорных свойств плёнок гексацианоферрата никеля, стабилизированного различными поверхностно-активными веществами (ПАВ).

На первом этапе были синтезированы золи наночастиц гексацианоферрата никеля, стабилизированного различными ПАВ: лауретсульфат натрия, дидецилдиметиламмония хлорид, кокаמידопропил бетаин, *Tween 80*. Синтез проходил путём смешивания 0,01 М растворов хлорида никеля и гексацианоферрата калия в присутствии 0,3 % ПАВ.

После полученные золи наносили на проводящие стёкла по следующей методике: проводящее стекло вертикально помещали в пустой сосуд, с помощью перистальтического насоса при скорости 10 об/мин заливали в него золь гексацианоферрата никеля, а после полного заполнения сосуд осушал, перемещая золь обратно при той же скорости. Таким образом на поверхности проводящего стекла формировалась плёнка гексацианоферрата никеля, стабилизированного ПАВ.

Исследование сенсорных свойств полученных плёнок гексацианоферрата никеля проводилось потенциометрически путём подключения проводящего стекла с нанесённой плёнкой гексацианоферрата никеля и хлорид серебряного электрода к мультиметру и помещению их в буферный раствор (0,05 М Na_2HPO_4/NaH_2PO_4 , 0,1 М KCl). После установления постоянного значения потенциала в буферный раствор добавляли 1 мл 0,1, 1, 10 или 100 мМ раствора глюкозы. В результате получены зависимости потенциала от концентрации добавляемой в буферный раствор глюкозы с использованием плёнки гексацианоферрата никеля, стабилизированного различными ПАВ, представленный на рисунке 1.

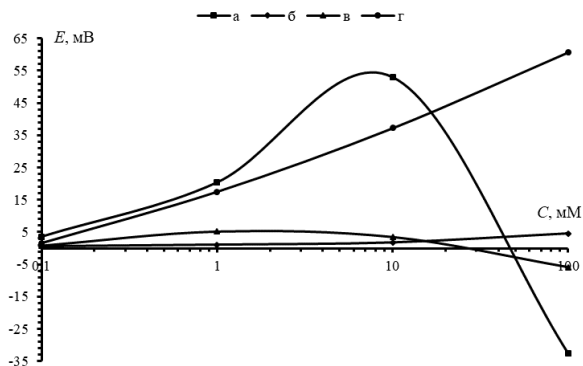


Рисунок 1. График зависимости потенциала от концентрации добавляемой в буферный раствор глюкозы с использованием плёнки гексацианоферрата никеля, стабилизированного различными ПАВ: а – лауретсульфат натрия; б – дидецилдиметираммония хлорид; в – кокамидопропил бетаин; г – *Tween 80*

В результате анализа полученных данных установлено, что плёнки гексацианоферрата никеля, стабилизированного кокамидопропил бетаином и дидецилдиметиламмония хлоридом, обладают минимальным откликом на глюкозу ($|\Delta E| < 6$ мВ) и являются непригодными для измерения концентрации глюкозы. Плёнка гексацианоферрата никеля, стабилизированного лауретсульфатом натрия, является стабильной при измерении концентрации глюкозы до 10 мМ, так как с повышением концентрации потенциал на плёнке понижается, что может свидетельствовать об ограниченности диапазона измерений. Установлено, что плёнка гексацианоферрата никеля, стабилизированного *Tween 80*, обладает наибольшим откликом на глюкозу по всему диапазону концентрации глюкозы от 0,1 до 100 мМ.

Исследования выполнены при финансовой поддержке Федерального государственного бюджетного учреждения «Фонд содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере (Фонд содействия инновациям)», Договор № 17164ГУ/2021 от 16.12.2021.

Литература

1. Fang B. et al. A uric acid sensor based on electrodeposition of nickel hexacyanoferrate nanoparticles on an electrode modified with multi-walled carbon nanotubes // *Microchimica Acta*. – 2011. – V. 173. – P. 27-32.
2. Kong Y. et al. Non-enzymatic glucose sensor based on nickel hexacyanoferrate/polyaniline hybrids on graphene prepared by a one-step process // *Journal of The Electrochemical Society*. – 2014. – V. 161. – No. 12. – P. B269.

© Пирогов М.А., Голик А.Б., Гвозденко А.А., Колодкин М.А., Кузнецов Е.С., 2023

ИЗУЧЕНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ КОЛИЧЕСТВЕННОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ
ОКСИСУЛЬФИДОВ В МАРГАНЦОВИСТЫХ СТАЛЯХ МЕТОДОМ
ИСКРОВОЙ АТОМНО-ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИЭ.А. Пробенкова¹, Е.В. Якубенко², Ю.Н. Орехова², Т.Н. Ермолаева¹¹*Липецкий государственный технический университет», г. Липецк, Россия*²*ПАО «Новолипецкий металлургический комбинат», г. Липецк, Россия*

Оксисульфидные неметаллические включения (НМВ) типов Al_2O_3 -MnS, Al_2O_3 -MnS-MgO, Al_2O_3 -MnS-CaS, Al_2O_3 -CaO-CaS, Al_2O_3 -CaO-MgO-CaS оказывают влияние на пластические свойства, способствуя охрупчиванию марганцовистых сталей. Поэтому контроль содержания оксисульфидов в металлургической продукции особенно актуален. Наиболее часто для количественной оценки уровня НМВ используется метод оптической микроскопии (ГОСТ 1778-70) или сканирующий электронный микроскоп, оснащенный приставкой для электронно-зондового микроанализа методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (СЭМ с ЭДС) [1]. Эти методы характеризуются продолжительностью (13-17 часов для оцениваемой площади около 200 мм²) и трудоемкостью. Кроме того, при реализации СЭМ с ЭДС, для классификации включений необходимо создание шаблона на каждый тип НМВ, что вносит дополнительную неопределенность в количественную оценку и требует высокой квалификации аналитика.

Для увеличения скорости анализа и снижения трудозатрат определения содержания НМВ предложено использовать метод искровой атомно-эмиссионной спектроскопии (ИАЭС) с применением спектрометра ARL iSpark модели 8860 («Thermo Fisher Scientific», Швейцария), оснащенного программным обеспечением OXSAS с программной опцией Spark-DAT, позволяющей обрабатывать спектры единичных искр. Объемную долю оксисульфидов определяли на СЭМ серии MIRA3 («TESCAN», Чехия) с ЭДС детектором модель ULTIM MAX («OXFORD Instruments», Англия).

Для повышения точности количественной оценки учитывали неравномерность распределения НМВ и ряд методических особенностей ИАЭС. В процессе измерения между электродом и поверхностью образца в атмосфере аргона возникает разряд, при котором испаряется около 740 мкг пробы, спектр которой, в том числе относящийся к отдельным искровым разрядам, регистрируется и анализируется. Пики низкой интенсивности относят к элементу, растворенному в матрице, высокой (выбросы) – к НМВ. Корректность учета выбросов единичных искр элементов, входящих в состав НМВ, зависит от чувствительности аналитической линии, размера включений (не менее 1-2 мкм), метрологических характеристик метода ИАЭС и выбранного программного алгоритма в сочетании с псевдо-формулой.

Определение массовых долей НМВ с применением программной опции Spark-DAT осуществлялось в два этапа. На первом этапе для учета искр с высокой интенсивностью методом ИАЭС экспериментально подобраны аналитические каналы и алгоритмы программной опции, а на втором – для расчета массовых долей оксисульфидов (из-за отсутствия стандартных образцов с аттестованными концентрациями и градуировочных графиков НМВ) для последующего количественного определения предложены псевдо-формулы НМВ.

Алгоритмы программной опции Spark-DAT (SdatQuIC3 и SdatQuIC4) на первом этапе позволили вычислить соотношение между нерастворимой частью, соответствующей типу оксисульфида, и общей концентрацией элементов, образующих твердый раствор с железом. Результат соотношения *ABSiRatio* между нерастворимой частью, соответствующей типу оксисульфида общего вида A_xO_y-BS , и концентрацией элементов A , B и S , растворенных в матрице, использовали на втором этапе для расчета массовых долей НМВ по предложенным псевдо-формулам (1):

$$X_{A_xO_y-BS} = (C_A \cdot K_{A_xO_y} + C_B + C_S) \cdot ABSiRatio \cdot 0,5 \quad (1)$$

где $X_{A_xO_y-BS}$ – массовая доля оксисульфида вида A_xO_y-BS (Al_2O_3-MnS , $Al_2O_3-MnS-MgO$, $Al_2O_3-MnS-CaS$, $Al_2O_3-CaO-CaS$, $Al_2O_3-CaO-MgO-CaS$);

C_A , C_B , C_S – концентрации элементов, рассчитанные по градуировочным графикам;

$K_{A_xO_y}$ – коэффициент пересчета элемента A на оксид;

0,5 – поправочный коэффициент.

Определение элементного состава сталей проводилось по методике, предложенной нами ранее [2]. Для улучшения метрологических характеристик определения массовых долей Al, Ca, Mn, Si, S, образующих НМВ, осуществляли корректировку градуировочных графиков с использованием стандартных образцов марганцовистой стали УГ 90 и УГ 102 (ЗАО «ИСО», Россия).

Разработанный способ апробирован на четырех образцах проката марганцовистой стали. Для каждого образца проводили по три серии измерений ($N=3$) массовых долей НМВ (Al_2O_3-MnS , $Al_2O_3-MnS-MgO$, $Al_2O_3-MnS-CaS$, $Al_2O_3-CaO-CaS$, $Al_2O_3-CaO-MgO-CaS$) методом ИАЭС, количество параллельных измерений в каждой серии равно десяти ($n=10$). Для оценки правильности результатов предварительно суммировали массовые доли Al_2O_3-MnS , $Al_2O_3-MnS-MgO$, $Al_2O_3-MnS-CaS$, $Al_2O_3-CaO-CaS$, $Al_2O_3-CaO-MgO-CaS$, полученные ИАЭС, для каждого образца. Статистическая оценка правильности измерений с применением простого теста Стьюдента не выявила значимых расхождений между результатами определения массовой доли сульфоксидов методом ИАЭС и опорными значениями, полученными методом СЭМ с ЭДС. Экспериментальные значения критерия Стьюдента ($t_{экспер.}$) для четырех

образцов 0,19; 0,88; 1,08; 1,33 не превышают табличного значения $t_{\text{табл}} = 4,30$, что подтверждает отсутствие систематической погрешности определения массовых долей оксисульфидов в марганцовистых сталях.

Разработанный способ оценки содержания НМВ методом ИАЭС может быть рекомендован для применения в лабораториях металлургических предприятий.

Литература

1. ASTM_E2142-2015 Стандартные методы испытаний для оценки и классифицирования неметаллических включений в стали с помощью сканирующего электронного микроскопа. США: ASTM. – 2015.
2. Герасимова М. С. Изучение условий экспрессного определения элементов, образующих неметаллические включения в стали на искровом атомно-эмиссионном спектрометре ARL iSpark 8860 / М. С. Герасимова, Е. В. Якубенко, Ю. Н. Орехова, И. С. Щеренкова, Т. С. Шацких, Т. Н. Ермолаева // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии. 2023. Т. 13, № 1. С. 150–162.

© Пробенкова Э.А., Якубенко Е.В., Орехова Ю.Н., Ермолаева Т.Н., 2023

УДК 54

РАЗРАБОТКА МЕТОДИКИ ПОСЛОЙНОГО АНАЛИЗА ЦИНК-АЛЮМИНИЙ-МАГНИЕВЫХ СПЛАВОВ И ПОКРЫТИЙ НА ИХ ОСНОВЕ МЕТОДОМ АТОМНО-ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ ТЛЕЮЩЕГО РАЗРЯДА

У.С. Просолупова¹, М.Ю. Лепилина², Е.В. Якубенко², Т.Н. Ермолаева¹

¹*Липецкий государственный технический университет*, г. Липецк, Россия

²*ПАО «Новолипецкий металлургический комбинат»*, г. Липецк, Россия

Цинковые покрытия, нанесенные на стальную продукцию, выполняют одновременно защитную и декоративную функции, а также обеспечивают специфические свойства деталей (износостойкость, паяемость, электроизоляция). Уникальность цинк-алюминий-магниевых покрытий – формирование эвтектической структуры из 2-3-х компонентов, что обеспечивает коррозионную стойкость и придает дополнительную ценность продукту.

Постоянно развивающееся производство материалов с различными покрытиями приводит к повышению требований к контролю качества покрытий, оптимизации технологии нанесения их нанесения, нахождению дефектов и профилактике их появлений. Всё это невозможно без развития и улучшения методов послойного анализа, характеризующихся высокой точностью и экспрессностью.

Согласно ГОСТ Р ИСО 17925-2012 определение химического состава и толщины цинкового покрытия на стали на единицу площади поверхности

реализовано совокупностью методов: гравиметрия, атомно-эмиссионная спектроскопия с индуктивно связанной плазмой и пламенная атомно-абсорбционная спектрометрия. Описанная методика характеризуется трудоёмкостью исполнения, временными затратами, подвержена рискам загрязнения пробы, потери ее компонентов и требует наличия высокой квалификации химика-аналитика.

Наиболее перспективным методом анализа продуктов металлургической промышленности является атомно-эмиссионная спектрометрия тлеющего разряда (АЭС ТР), которая имеет ряд уникальных аналитических характеристики: узкие спектральные линии, что сводит к минимуму мешающее влияние элементов, линейность калибровки и относительно низкую температуру плазмы, что позволяет быстро и безошибочно выполнять анализ широкого перечня элементов, а также определять их содержание при послойном анализе как на поверхности, так и на глубине образцов. Количественный послойный спектральный анализ с применением плазмы тлеющего разряда является одним из самых экспрессных методов из-за высокой скорости ионного травления образца и простоты пробоподготовки.

Возможности послойного анализа покрытий на основе цинка, включая отбор проб, порядок проведения эксперимента и представления результатов рассмотрены в нормативном документе ГОСТ Р ИСО 16962-2012. Описанная методика отличается узким перечнем определяемых элементов, а также отсутствием рекомендаций для обеспечения необходимой точности измерений.

В работе был использован оптический эмиссионный спектрометр тлеющего разряда GD Profiler 2 («HORIBA Jobin Yvon», Франция). Подготовку поверхности перед анализом осуществляли на полуавтоматическом фрезерном станке HERZOG HPF (фрезы CoroMill) или шлифовальном станке HERZOG HT350 («HERZOG», Германия). Количественные измерения профиля и глубины кратеров с наиболее плоским дном, отобранных на основании результатов предварительной оценки, проводили на профилометре Hommel-Etamic T8000 («HOMMEL-ETAMIC GmbH», Германия). Контроля правильности проводили методом рентгенофлуоресцентного анализа (РФА) на спектрометре последовательного типа S8 TIGER («Bruker AXS», Германия).

Для подбора режима, обеспечивающего равномерное распыление анализируемого образца, варьировали параметры тлеющего разряда, такие как мощность (W) и давление (P): W=20-80 Вт (с шагом 10 Вт); P=200-950 Па (с шагом 50-100 Па). Установлено, что равномерность распыления образца достигается при давлении 700 Па и мощности 40 Вт.

Поскольку вид градуировочной функции зависит от многих параметров (скорости распыления, напряжения тока источника, матричного состава), построение градуировочных графиков проводили в два этапа: на 1-ом осуществляли построение градуировочных графиков 1-го порядка для элементов Mg, Al, Si, Sn, Cu, Pb без поправки и с поправкой на скорость

распыления образца; на 2-ом этапе оценивали целесообразность преобразования функции 1-го порядка во второй для Mg, Al. На основании увеличения значений коэффициентов корреляции ($R(\text{Mg})_{\text{исх}}=0,923$; $R(\text{Mg})_{\text{кorr}}=0,962$; $R(\text{Al})_{\text{исх}}=0,988$; $R(\text{Al})_{\text{кorr}}=0,996$;) обоснована необходимость построения графиков с поправкой на скорость распыления.

Для элементов Mg, Al построены два вида градуировочных графиков (1-го и 2-го порядка), для элементов Si, Sn, Cu, Pb графики 1-го порядка. С применением простого теста Стьюдента установлено отсутствие систематической погрешности при определении массовых долей Mg, Al с применением графиков 2-го порядка. Пределы обнаружения и количественного определения составляют $C_{\text{min}}(\text{Mg})=0,012\%$, $C_{\text{min}}(\text{Al})=0,03\%$; $C_{\text{н}}(\text{Mg})=0,03\%$, $C_{\text{н}}(\text{Al})=0,07\%$, соответственно. Коэффициенты корреляции для Si, Sn, Cu, Pb составляют $R=0,975-0,998$, пределы обнаружения $C_{\text{min}}=0,0014-0,07\%$; пределы определения $C_{\text{н}}=0,003-0,16\%$.

Оценка правильности результатов анализа выполнена с применением производственных проб цинк-алюминий-магниевого сплава. Для сравнения воспроизводимости двух серий измерений методами РФА ($n=5$) и АЭС ТР ($n=6$) использован тест Фишера ($F(0,95; 4, 5) = 5,19$). Значимое различие между дисперсиями установлено для Al, поэтому для оценки правильности использован приближенный тест Стьюдента-Уэлча. Для элементов Mg, Cu, Si, Sn, Pb различие дисперсий незначимо, оценка правильности выполнения измерений выполнена с применением модифицированного теста Стьюдента.

Сопоставление результатов анализа, полученных методами АЭС ТР и РФА с применением критерия Фишера, модифицированного теста Стьюдента и приближенного теста Стьюдента-Уэлча свидетельствует об отсутствии систематической погрешности результатов измерений. Разработанная методика может быть рекомендована для послойного анализа цинк-алюминий-магниевого сплава и покрытий на поверхности стального проката.

Литература

1. ГОСТ Р ИСО 17925-2012. Покрытия на основе цинка и/или алюминия. Определение массы покрытия на единицу площади поверхности и химического состава. Гравиметрия, атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно связанной плазмой и пламенная атомно-абсорбционная спектрометрия. – Введ. 2012.06.27 // Стандартинформ. – 2012.
2. ГОСТ Р ИСО 16962-2012. Покрытия на основе цинка и/или алюминия. Определение толщины, химического состава и массы покрытия на единицу площади поверхности методом атомно-эмиссионной спектрометрии с тлеющим разрядом – Введ. 2012.06.27 // Стандартинформ. – 2012.

© Просолупова У.С., Лепилина М.Ю., Якубенко Е.В., Ермолаева Т.Н., 2023

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ РАСТВОРИТЕЛЯ НА СВОЙСТВА АСФАЛЬТЕНОВ, ВЫДЕЛЕННЫХ ИЗ ПРИОБСКОЙ НЕФТИ

К.А. Русских, Р.Н. Ширяева

Уфимский университет науки и технологий, Уфа, Россия

Асфальтены являются основными структурирующими компонентами в нефтяных дисперсных системах и способны к образованию отложений при транспортировке и переработке нефтяного сырья. Для оптимизации добычи нефти необходима информация о составе и свойствах асфальтенов. Важное значение в изучении строения асфальтенов занимает ИК- спектроскопия [1-3]. Анализ фракций асфальтенов также дает возможность получить более полную картину об асфальтенах. Это важно, как для решения трудностей в технологических процессах, так и для усовершенствования положений в теории организации НДС.

Объектами исследования служили асфальтены, выделенные из Приобской нефти с помощью двух растворителей - гексана и гептана SARA- методом, и продукты их фракционирования, полученные с использованием как чистых растворителей, так и их бинарных смесей, с увеличивающийся полярностью. ИК- спектры асфальтенов снимали на спектрофотометре фирмы «Shimadzu» в виде пленки между пластинами из солевой оптики в диапазоне частот от 700 до 4000 см^{-1} .

Нефть Приобского месторождения характеризуется высоким содержанием парафинов (60,14 % масс.), ароматических углеводородов (26,51% масс.), смол (9,65% масс.), асфальтенов (3,70% масс.).

Установлено, что в гексановых и гептановых асфальтенах содержатся одинаковое количество NH и OH- групп (3745 см^{-1}). Содержание алкильных групп ($2951, 2922, 2852 \text{ см}^{-1}$), ароматических углеводородов (1616 см^{-1}) больше в гептановых асфальтенах. В гексановых асфальтенах отсутствуют концевые метильные группы (1380 см^{-1}).

Асфальтены разделяли на фракции смесями растворителей гептан: толуол в соотношении 1:1, 2:1, 1:2, 0:1. Сорбентом служил силикагель марки АСК (зернение 0,25-0,40 мм). Выход фракций асфальтенов приведен в табл., из которой видно, что в структуре асфальтенов преобладает нерастворимая в органических растворителях V фракция.

Объект	Выход асфальтенов,% масс.
Фр. I (гептан:толуол 1:1)	14,90
Фр. II (гептан:толуол 2:1)	2,87
Фр. III (гептан:толуол 1:2)	4,53
Фр. IV (толуол)	5,19
Фр. V (нерастворимый остаток)	72,51

Асфальтены III фракции имеют блестящую кристаллическую форму, что свидетельствует о более высокой доле конденсированного ядра в молекулах этой фракции по сравнению с другими фракциями.

Таким образом, полученные результаты показывают, что природа растворителя оказывает заметное влияние на количество и качество выделяемых асфальтенов. Более ароматичными являются гептановые асфальтены, чем гексановые.

Литература

1. Ширияева Р.Н., Сагитова Ч.Х., Бадикова А.Д., Цадкин М.А. Состав и структурные особенности асфальтенов тяжелой нефти // Вестник Башкирского университета. 2020. Т.25. №1. С.73-81.
2. Рыскулова Г.Р., Ширияева Р.Н., Серебренников Д.В. Исследование состава асфальтенов высоковязких нефтей методом ИК-спектроскопии // Вестник Башкирского университета. 2016. Т.21. №4. С.928-930.
3. Галимова Г.А., Юсупова Т.И., Ибрагимова Д.А., Якупов В.И. Состав, свойства, структура и фракции асфальтенов нефтяных дисперсных систем // Вестник технологического университета. 2015. Т.18. №20. С.60-64.

© Русских К.А., Ширияева Р.Н., 2023

УДК 543.631

ГРАВИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СМОЛИСТЫХ ВЕЩЕСТВ В НЕФТИ, НЕФТЕПРОДУКТАХ И АСФАЛЬТОСМОЛОПАРАФИНОВЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ

Д.А. Струк

Институт химии ДВО РАН, г. Владивосток, Россия

Разработан новый гравиметрический метод определения содержания смол в нефти, тяжелых нефтепродуктах (мазут, битум) и асфальтосмолопарафиновых отложениях (АСПО). На первом этапе для полного выделения асфальтенов, предложено использовать изопропиловый спирт, а так же заменить сорбент на природный и экономически выгодный кремнезем, для десорбции смол использовали смесь этанол-толуол. Анализ проводится за 1 день и обладает хорошей воспроизводимостью.

Ключевые слова: углеводороды, смолы, АСПО, битум, мазут

Работа выполнена по программе фундаментальных научных исследований государственных академий наук на 2021-2023 годы. № FWFN(0205)-2022-0002.

Нефть – чрезвычайно сложная смесь органических и неорганических соединений, число которых может превышать сто тысяч индивидуальных наименований, среди них можно выделить в отдельную группу смолы. В настоящее время в балансе добычи нефтей наблюдается тенденция к увеличению доли тяжелой нефти, где присутствует значительно большее

количество смол в отличие от легких нефтей, в этой связи возникают различные проблемы в условиях добычи, транспорта и переработки. Компоненты такой нефти часто находятся в коллоидно-дисперсном состоянии.

Смолистые вещества (смолы) представляют собой вязкие малоподвижные жидкости либо аморфные твердые тела с плотностью 0,99-1,08г/см³ от темно-коричневого до темного бурого цвета. Их молекулярная масса находится в интервале от 700 до 1000 а.е.м. В молекулах смол присутствуют сера, кислород (от 1-2 % мас. до 7-10 % мас.) и азот (является не постоянной составной частью, однако содержание его в смолах некоторых нефтей достигает 2 % мас.). Гетероатомы, главным образом, входят в состав циклических структур, углеродный скелет смолистых компонентов нефтей имеет достаточно развитую циклическую структуру [1, 2]. Они хорошо растворяются в нефтяных маслах, легком бензине, а также в бензоле и хлороформе. Выделенные из нефти смолы нестабильны, могут превращаться в асфальтены и при этом перестают растворяться в n-алканах C₅- C₈. Содержание смол в нефти колеблется от 1 до 25%, их количество всегда превышает количество асфальтенов.

Исследованию углеводородного состава, свойств нефти, нефтяных шламов, изучению факторов, способствующих формированию АСПО, подбору оптимальных методов борьбы с ними посвящено много работ. Однако, данные исследования не могут быть общепринятыми, т.к. каждое месторождение и добываемая в нем нефть индивидуальны, отличаются условиями добычи, составом нефти, а комплекс всех этих аспектов и определяет формирование АСПО. Для того чтобы прогнозировать стабильность состояния добываемой тяжелой нефти, обеспечивать ее безопасную транспортировку и разрабатывать новые технологии переработки необходимо знать содержание в ней смолистых веществ.

Поэтому актуальной задачей является разработка метода определения содержания смол в нефтепродуктах и нефтесодержащих отложениях, обладающего хорошей воспроизводимостью результатов и низкой погрешностью. Все известные в настоящее время методы определения смол основаны на различном отношении к растворителям разных компонентов нефти. Известен ГОСТ 15886 «Масла нефтяные. Метод определения смол» [3], однако, известный способ применим только к нефтяным маслам без присадок. При этом следует отметить, что известные, годами используемые на практике методы определения содержания смол в нефти и нефтепродуктах являются трудоемкими, продолжительными в осуществлении и требуют значительных затрат, связанных с большим расходом, в основном, дорогостоящих растворителей и сорбента, при этом они не всегда обеспечивают необходимую точность результатов.

Из литературных данных установлено, что для точного определения содержания смолистых веществ необходимо обеспечить полное удаление из анализируемой пробы содержащихся в ней асфальтенов, парафинов и масел.

Для разработки методики гравиметрического определения содержания смол в качестве объектов исследования были использованы – товарная нефть марки «Витязь», сырая нефть (проект «Сахалин-2»), асфальтосмолопарафиновые отложения (АСПО) из подводных нефтепроводов (проект «Сахалин-2»), битум и мазут марки М-100.

Основная проблема при определении смол – это сложность полного отделения асфальтенов и парафинов. Это особенно относится к обводненным, высокопарафинистым пробам. Предварительная обработка проб изопропиловым спиртом (ИПС) до осаждения асфальтенов растворителем, позволяет удалить воду, содержащуюся в нефтепродукте, а также часть парафинов, мешающих фильтрации и промывке осадков, что приводит к увеличению, иногда значительному, времени фильтрации, а в некоторых случаях делает невозможным ее проведение.

Для полного выделения асфальтенов взвешенную исходную пробу, предварительно обрабатывали десятикратным количеством изопропанола (Т: Ж = 1: 10), при этом в раствор переходит часть парафинов и вода. Подсушенный осадок растворяли в смеси растворителей (при Т:Ж=1:4-5) нефрас-толуол при объемном соотношении компонентов 1: 1, отфильтровали не растворившийся на этом этапе осадок и проводили сорбционную обработку полученного фильтрата в статических условиях, выдерживая в течение 30-35 минут в контакте с кремнеземом из рисовой шелухи, пропитанным нефрасом С80/120, затем сливали жидкую фазу и десорбировали адсорбированные кремнеземом смолистые вещества путем 3-4-кратной обработки смесью, содержащей этиловый спирт и толуол в объемном соотношении 1:1, упаривали полученный раствор до минимального объема и сушили остаток, в предварительно тарированной колбе при температуре 105-110°C до постоянной массы, после чего вычисляли относительное содержание смолистых веществ C_m (в %) в исходной пробе по формуле:

$$C_m = m_1/m_2 \cdot 100\%,$$

где m_1 – вес смолистых веществ, г; m_2 – навеска исходной пробы

Предлагаемый способ позволяет определить содержание смол в нефтепродуктах и отложениях (АСПО) с высоким содержанием парафинов, как правило, обводненных, в течение одного рабочего дня, при этом исключается возможность соосаждения с асфальтенами смол, что обеспечивает получение более точных и достоверных результатов.

Достоверность результатов предлагаемого способа показана на примерах его конкретного осуществления для нескольких повторений. В таблице 1, приведена воспроизводимость определения содержания смол в товарной нефти Витязь, сырой нефти (№ 303, 305, 352), АСПО подводного трубопровода с платформы ПА-А (АСПО ПА-А 1141, 1088), АСПО из подводного трубопровода с платформы ПА-Б (АСПО 1277, АСПО № 1263), мазут марки М-100 и битума, с учетом воспроизводимости R, которую дает ГОСТ 11858 [4]

для известного способа. Воспроизводимость результатов соответствует нормативному контролю по ГОСТ, где в качестве сорбента применяется силикагель.

Таблица 1. Результаты определения смолистых веществ гравиметрическим методом

Шифр пробы	Содержание смол, %		Воспроизводи- мость R	Норматив контроля $ X_1 - X_2 \leq R$
	X_1	X_2		
Кубовый остаток товарной нефти	5,02	5,44	0,50	удовл.
Сырая нефть № 303	4,28	4,52	0,43	удовл.
Сырая нефть № 305	0,90	0,95	0,09	удовл.
Сырая нефть № 352	2,57	2,78	0,26	удовл.
Битум	9,13	9,92	0,91	удовл.
Мазут–100	16,00	17,00	1,60	удовл.
АСПО № 1088	0,61	0,66	0,06	удовл.
АСПО № 1141	5,23	5,47	0,52	удовл.
АСПО № 1277	1,02	1,11	0,10	удовл.
АСПО № 1263	3,30	3,50	0,33	удовл.

Таким образом, разработан новый простой и эффективный гравиметрический метод определения смол в нефти, АСПО и тяжелых нефтепродуктах. При проведении анализа вместо дорогого гептана используются такие дешевые растворители как изопропиловый спирт и нефрас, анализ проводится за 1 день. Разработанный метод определения содержания смол обладает хорошей воспроизводимостью и выполняет условия нормативного контроля для известного метода определения. На предложенный метод определения смол подана заявка на получения патента.

Литература

1. Герасимова Н.Н., Состав смолисто-асфальтовых и масляных компонентов тяжелых нефтей/Герасимова Н.Н., Чушкова Т.В., Коваленко Е.Ю., Сагаченко Т.А., Мин Р.С., Огородников В.Д. Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. 2022. Т. 333. № 9. 128–136.
2. Камьянов, В. Ф. Гетероатомные компоненты нефти / В. Ф. Камьянов, В. С. Аксенов, В. И. Титов. – Новосибирск: Наука, 1983. – 237 с.
3. ГОСТ 15886 «Масла нефтяные. Метод определения смол».
4. ГОСТ 11 858 «Нефть и нефтепродукты. Метод определения содержания асфальтово-смолистых веществ».

© Струк Д.А., 2023

УДК 543.631

ГРАВИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МАСЕЛ В НЕФТИ И НЕФТЕПРОДУКТАХ

Д.А. Струк

Институт химии ДВО РАН, г. Владивосток, Россия

Разработан новый гравиметрический метод определения содержания масел в нефти, тяжелых нефтепродуктах (мазут, битум) и асфальтсмолопарафиновых отложениях (АСПО). Метод заключается в деасфальтизации, депарафинизации, адсорбции смол, основанных на различном отношении компонентов пробы к растворителям и сорбционным свойствам компонентов пробы. Анализ обладает хорошей воспроизводимостью и небольшой погрешностью.

Ключевые слова: углеводороды, масла, АСПО, битум, мазут

Работа выполнена по программе фундаментальных научных исследований государственных академий наук на 2021-2023 годы. № FWFN(0205)-2022-0002.

Нефть – чрезвычайно сложная смесь органических и неорганических соединений. В частности, нефтяные масла по химическому составу представляют собой смесь углеводородов молекулярной массой 300-750 а.е.м., содержащих в составе молекул 20-60 атомов углерода. В состав нефтяных масел входят изопарафиновые, нафтено-парафиновые, нафтено-ароматические и ароматические углеводородов различной степени цикличности, а также гетероорганические соединения, содержащие кислород, серу и азот. Именно элементарорганические соединения (в основном кислородсодержащие) являются основой смол, содержащихся в базовых маслах. Химический состав базовых масел и структура входящих в их состав углеводородов определяются как природой перерабатываемого сырья, так и технологией его переработки [1].

Нефть различных месторождений обладает разными химическими, физическими свойствами и химическим составом, поэтому для правильности выбора метода переработки нефти, составления материальных балансов некоторых процессов, необходимо знать состав нефти и нефтепродуктов, включая масла. Кроме того дефицит ископаемого углеводородного сырья приводит к необходимости углубления переработки нефтяных остатков (переработки битуминозных пород, мазута), с целью получения смазочных масел. Поэтому определение содержания масел в мазуте, гудроне, битуме не менее важно при определении дальнейшей переработки этих нефтепродуктов. Но методик таких определений не существует.

Метод определения группового состава битумов, мазутов основан на различном отношении компонентов, входящих в их состав, к растворителям и заключается в растворении навески вещества в органическом растворителе с последующим определением массы отфильтрованного и высушенного остатка.

Одним из наиболее известных способов определения содержания масел в нефти является ГОСТ 11244-2018 [2], недостатком данного метода является его высокая трудоемкость, продолжительность процесса, необходимость использования большого количества реактивов, оборудования, высокой квалификации оператора. Но самое главное - он применим только для нефти, и не применим для других нефтепродуктов, в особенности отработанных.

Для разработки методики гравиметрического определения содержания масел в качестве объектов исследования были использованы – товарная нефть марки «Витязь», асфальтосмолопарафиновые отложения (АСПО) из подводных нефтепроводов с морских нефтедобывающих платформ ПА-А и ПА-Б (проект «Сахалин-2»), битум и мазут марки М-100.

Для определения содержания масел, взвешенную пробу нефтепродукта или асфальтосмолопарафиновых отложений (АСПО) растворяли в 40-кратным объеме петролейного эфира, реакционную смесь отстаивали в темном месте в течении 12-16 часов, с дальнейшим выделением фильтрацией из полученной реакционной смеси не растворившегося осадка, содержащего асфальтены. Полученный раствор, содержащий парафины, смолы и масла упаривали на роторном испарителе до минимального объема, пропускали через адсорбционную колонку (сорбент – окись алюминия), на сорбенте остаются смолы, в растворе - парафины и масла. Сорбент промывали смесью петролейный эфир:толуол (в объемном соотношении 6:1) до прозрачного элюата. Полученный раствор упаривали до минимального объема (почти досуха), затем растворяли в ацетон-толуольной смеси (в объемном соотношении 1:2), охлаждали при минус 20°С. Отфильтровывали осадок, содержащий парафины, промывали его той же смесью растворителей, а раствор упаривали и сушили в предварительно тарированной колбе при 105°С в сушильном шкафу до постоянной массы.

Содержание масел (М) в исходной пробе (в %) находят по формуле:

$$M = m_1 / m_2 \cdot 100\%,$$

где m_1 - вес масел, г; m_2 – вес исходной пробы, г.

На рис 1 представлена схема определения содержания масел в нефти, нефтепродуктах, обводненных АСПО или нефтяных отходах.

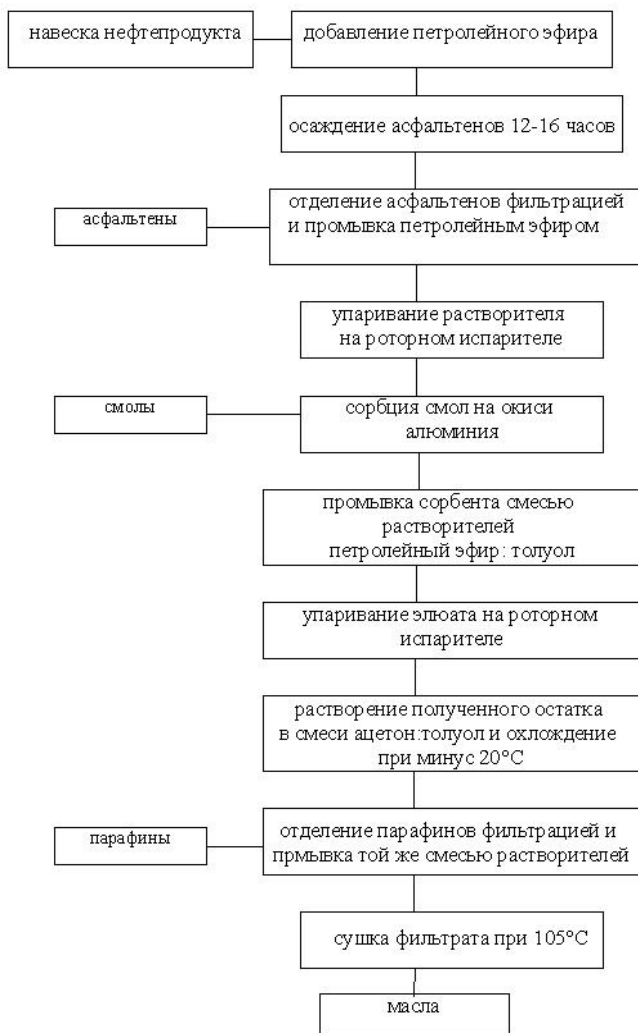


Рисунок 1. Схема определения содержания масел

Предлагаемый способ позволяет определить содержание масел в нефти, нефтепродуктах и отложениях (АСПО) с высоким содержанием парафинов, как правило, обводненных. Достоверность результатов предлагаемого способа показана на примерах его конкретного осуществления. В таблице 1, приведена выборка результатов анализа для объектов исследования, расчетная воспроизводимость и погрешность метода определения.

Таблица 1 – Результаты определения масел гравиметрическим методом

Проба	Содержание масел в пробе, %				Воспроизводимость от среднего значения, R		Относительная погрешность, Δ, %	
	X ₁	X ₂	X _{ср.}	X ₁ -X ₂	10 %	5 %	R, 10 %	R, 5 %
М-100	67,18	64,24	65,7	2,9	6,57	3,29	4,65	2,33
	70,8	65,40	68,1	5,4	6,81	3,41	4,82	2,41
Битум	57,3	60,1	58,7	2,8	5,87	2,94	4,17	2,08
	55,8	58,9	57,4	3,1	5,74	2,88	4,10	2,04
Товарная нефть «Витязь»	39,8	41,6	40,7	1,8	4,07	2,11	2,90	1,49
	42,1	40,1	41,1	2,0	4,11	2,06	2,90	1,46
АСПО 1	2,44	2,64	2,54	0,20	0,25	0,13	0,18	-
	2,43	2,68	2,55	0,25	0,26	0,13	0,18	-
АСПО 2	0,67	0,74	0,70	0,07	0,070	0,035	0,050	-
	0,76	0,69	0,73	0,07	0,073	0,037	0,052	-
АСПО 3	12,22	12,90	12,56	0,68	1,26	0,63	0,89	-

Для чистых нефтепродуктов (нефть, мазут, битум), рассчитана воспроизводимость результатов в 5 и 10% от среднеарифметического значения, при расчете нормативного контроля $|X_1 - X_2| \leq R$, условия выполняются в обоих случаях. Для АСПО норматив контроля выполняется только с воспроизводимостью - 10% от среднего значения, что связано со сложным составом АСПО, повышенным содержанием смол и парафинов, обводненностью проб, как следствие более трудному разделению компонентов.

Таким образом, разработан новый и эффективный гравиметрический метод определения масел в нефти, нефтепродуктах и АСПО. Разработанный метод определения содержания масел обладает хорошей воспроизводимостью и выполняет условия нормативного контроля для известного метода определения при воспроизводимости в 10%. На предложенный метод определения масел подана заявка на получения патента.

Литература

1. Анисимов И.Г. «Топлива, смазочные материалы, технические ИЦ «ТЕХИНФОРМ» Международной Академии Информатизации с. 248.
2. ГОСТ 11244-2018. «Нефть. Метод определения потенциального содержания дистиллятных и остаточных масел».

© Струк Д.А., 2023

УДК 543.68

КОНТРОЛЬ ЗА СОДЕРЖАНИЕМ ФОСФОРА НА РАЗНЫХ ЭТАПАХ БИОТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ ТРАНСФОРМАЦИИ ОТХОДОВ ЖИВОТНОВОДСТВА

А.А. Терёшкина, Л.В. Мосталыгина

*ФГБОУ ВО «Курганский государственный университет»,
Институт Естественных наук, г. Курган, Россия*

Вермикомпостирование - метод утилизации органических отходов с помощью сообщества педобионтов, в котором доминируют дождевые черви – люмбрициды. Органические вещества, проходя через кишечник люмбрицидов, перевариваются и разлагаются до более простых соединений. Многие минеральные соединения переходят в доступные для растений формы, фосфоросодержащие органические соединения (фитин, нуклеиновые кислоты) - до фосфатов.

Дождевые черви выполняют оздоровительные и обеззараживающие функции, снижая патогенную почвенную микрофлору, поглощая и переваривая бактерии, водоросли, грибы и их споры, простейших. Вермикомпостирование позволяет переработать отходы животноводства за короткий срок в ценное органическое удобрение – биогумус.

Биотрансформация отходов животноводства позволяет получить органические удобрения с высоким содержанием питательных веществ, макро- и микроэлементов. Одним из основных макроэлементов, необходимых для питания растений, является фосфор. Фосфор выполняет важнейшие метаболические функции. В почве присутствует в виде фосфатов калия, кальция, магния и аммония.

Известно, что содержание макроэлементов в процессе переработки отходов может изменяться, поэтому важно осуществлять аналитический контроль за их содержанием на разных этапах биотехнологической трансформации для создания рационального способа получения удобрений с оптимальным содержанием элементов питания растений.

Цель работы – изучение изменения содержания фосфора в образцах смеси конского и коровьего навозов, взятых по массе 1:1 в процессе вермикомпостирования в зависимости от продолжительности процесса.

Задачи:

1. Информационный поиск литературы по исследуемой теме
2. Отработка и адаптация методик определения фосфора.
3. Аналитический контроль за изменением содержания фосфора для создания качественного компоста через 30 дней и 90 дней.

Впервые выявлены закономерности изменения содержания фосфора в процессе вермикомпостирования смеси конского и коровьего навозов, являющихся отходами региональных сельскохозяйственных предприятий.

Определена оптимальная продолжительность вермикомпостирования для получения высоких удобрительных показателей.

Практическая значимость: данные исследования будут использованы предприятием по переработке отходов ООО НПП «Рус - Ойл» для создания вермикомпостов на основе отходов животноводства Курганской области.

Содержание фосфора в отходах животноводства зависит от вида отходов, а также содержание фосфора меняется по-разному, также в зависимости от вида навоза (таблица 1) [1,2].

Таблица 1. Изменение содержания фосфора в навозах в ходе вермикомпостирования [1,2]

Вид объекта	Содержание P в пересчёте на P ₂ O ₅ , %		
	Конский	КРС	Свиной
Навоз	0,53	0,54	0,7
Вермикомпост	0,46	1,21	2,0

Для вермикомпостирования навоза необходимо вносить дополнительные вещества, чтобы создать оптимальные условия для существования червей. Чистые навозы, а также их вермикомпосты по значениям pH не всегда являются подходящими (таблица 2) [1,2], так как для червей оптимальным диапазоном значений pH является 6,5-7,5.

Таблица 2. Значения pH в навозах разных видов [1,2]

Вид объекта	Содержание P в пересчёте на P ₂ O ₅ , %		
	Конский	КРС	Свиной
Навоз	6,63	5,89	8,2
Вермикомпост	7,73	6,85	7,43

Нами исследована смесь конского и коровьего навозов, взятых по массе 1:1, так как их значения pH компенсируют друг друга, конечное значение pH такой смеси составляло 6,9.

Всего были исследованы четыре смеси конского и коровьего навоза (1:1 по массе): свежая смесь, через 30 дней вермикомпостирования в бурте (гряде), через 30 дней вермикомпостирования в контейнере, через 90 дней вермикомпостирования в контейнере.

Определение содержания фосфора проводили по ГОСТ 26717-85 «Удобрения органические. Метод определения общего фосфора» [3]. Метод основан на минерализации сухого органического удобрения при нагревании с концентрированной серной кислотой в присутствии перекиси водорода или смешанного катализатора с последующим определением оптической плотности окрашенного фосфорно-молибденового комплекса, восстановленного до молибденовой сини (Mo_nO_{3n-1}, n≥3).

Методика предназначена для определения общего фосфора в органических удобрениях, поэтому была адаптирована к исследуемому объекту с изменением массы исходной навески, а также увеличением количества пероксида водорода для окисления органического вещества.

По результатам определения оптической плотности окрашенных растворов строили градуировочные графики, отмечая на оси абсцисс массовую долю фосфора в процентах на сухой продукт, а по оси ординат, соответствующие им значения оптической плотности.

Пользуясь градуировочными графиками, по результатам определения оптической плотности анализируемых растворов находили массовую долю фосфора в пересчете на P_2O_5 . Результаты определения представлены в таблице 3.

Таблица 3. Результаты определения содержания общего фосфора в пробах смеси конского и коровьего навозов (1:1)

(n = 3; P = 0,95; t = 4,30)

№ образца	Фосфор в пересчёте на P_2O_5 , %	Sr, %
Исходная смесь конского и коровьего навозов	16,2±0,3	0,1
Исходная смесь через 30 дней после вермикомпостирования в бурте	21,30±0,3	0,08
Исходная смесь через 30 дней после вермикомпостирования в контейнере	29,00±0,3	0,15

Содержание фосфора в биогумусе в процессе вермикомпостирования увеличивается. Увеличение содержание фосфора в процессе вермикомпостирования в контейнере происходит быстрее, чем в бурте. Это обусловлено тем, что в контейнере пространство для переработки субстрата ограничено, поэтому черви перерабатывают субстрат качественнее.

На следующем этапе исследования анализировался образец смеси конского и коровьего навозов (1:1) через 90 дней после вермикомпостирования в контейнере. Вермикомпостирование смеси конского и коровьего навозов (1:1) в бурте после 30 дней не проводилось, так как через 30 дней переработки червями вермикомпоста содержание фосфора было ниже, чем содержание гумуса после переработки в контейнере. Через 90 дней после вермикомпостирования в компосте содержится 35,24% фосфора в пересчёте на P_2O_5 .

Динамика изменения содержания общего фосфора в пробах смесей конского и коровьего навозов с течением времени с различным способом переработки субстрата представлена на рисунке (рисунок 1).

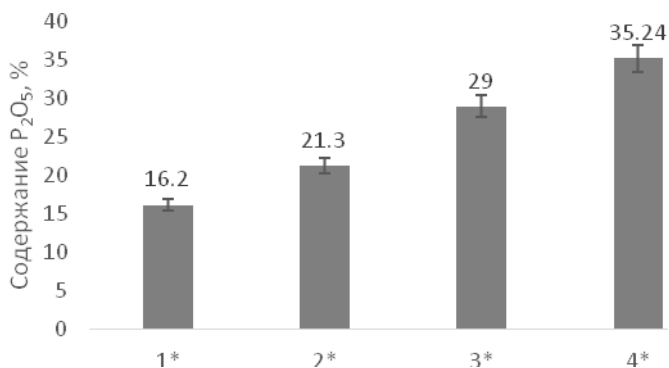


Рисунок 1. Динамика изменения содержания общего фосфора в смеси конского и коровьего навозов (1:1)

1* - исходная смесь конского и коровьего навозов (1:1), 2 – смесь через 30 дней после вермикомпостирования в контейнере; 3 – смесь через 30 дней после вермикомпостирования в бурте; 4 – смесь через 90 дней после вермикомпостирования в контейнере.

С увеличением срока хранения содержание фосфора (в процентах) в смеси конского и коровьего навозов (1:1) увеличивается, это может быть связано с уменьшением массы субстрата в пересчете на сухое вещество, возможно, абсолютное количество фосфора остается неизменным.

Литература

1. Романова Е.М., Мухитова М.Э., Титова Е.В. Сравнительный анализ эффективности утилизации отходов животноводства с использованием красного Калифорнийского гибрида (E. F. andrei) // Известия Оренбургского государственного аграрного университета – 2008 – т.1 - №17 - С. 159-162
2. Стом Д.И., Быбин В.А., Приставка А.А., Саловарова В.П., Огарков Б.Н. Переваривание Целлюлозы Дождевыми Червями Под Воздействием *Trichoderma Viride* // Экология и природопользование – 2010 – №5 – 290-293
3. ГОСТ 26717-85 Удобрения органические. Метод определения общего фосфора. ГОСТ от 19.12.1985 № 26717-85. М.: Издательство стандартов, 1986. 8 с. 29

© Терёшкина А.А., Мосталыгина Л.В., 2023

УДК 543.544

ИССЛЕДОВАНИЕ СПОСОБНОСТИ ЦЕОЛИТОПОДОБНОГО МАТЕРИАЛА $\text{LiCu}_2[\text{BP}_2\text{O}_8(\text{OH})_2]$ К ХИРАЛЬНОМУ РАСПОЗНАВАНИЮ

Ж.Д. Утеева, А.А. Дачникова

Уфимский университет науки и технологий, г. Уфа, Россия

Оптически активные вещества имеют различную биологическую активность, в то время когда один энантиомер положительно влияет на организм, другой может вызвать негативные побочные действия. Большинство лекарств представляют собой рацемическую смесь энантиомеров, так как процесс их разделения трудоемок и требует больших денежных затрат.

Существует ряд хиральных неподвижных фаз, способность которых разделять рацемические смеси основана на молекулярном взаимодействии. Недостатком таких фаз является низкая селективность при больших концентрациях. Поэтому представляет интерес разработка новых хиральных неподвижных фаз, структура которых имеет надмолекулярную хиральность. Интересными материалами с такими свойствами являются цеолитоподобные материалы, их синтез имеет невысокую стоимость и прост в проведении.

В статье [1] представлен цеолитоподобный материал $\text{LiCu}_2[\text{BP}_2\text{O}_8(\text{OH})_2]$ с хиральными свойствами и пространственной группой симметрии $P2_12_12_1$. Размер пор хиральной структуры составляет 16 Å. Однако отсутствуют данные по способности такого цеолита к распознаванию энантиомеров. В этой работе исследовались энантиомеры α -пинена. Для исследования способности к хиральному распознаванию строились изотермы адсорбции пиненов при различных температурах. Изотермы адсорбции измерялись в динамических условиях методом обращённой газовой хроматографии при конечной концентрации.

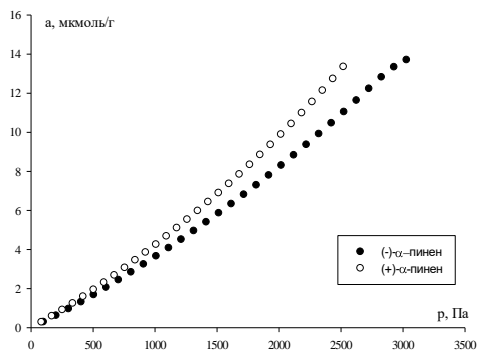


Рис. 1. Изотерма адсорбции α -пинена при 80°C

На рисунке 1 представлена изотерма адсорбции α -пинена при температуре 80⁰С. Как видно из рисунка изотермы различаются. Коэффициент селективности составлял 1,2. При данной температуре (+)- α -пинен адсорбировался лучше. Различия в изотермах адсорбции подтверждались статистическим анализом значений адсорбции методом t-критерия. При 90⁰С не наблюдалось способности хиральной неподвижной фазы к хиральному распознаванию, коэффициент селективности равнялся 1,01, а при 100⁰С селективность увеличилась и составляла 1,06. Но при этой температуре адсорбировался лучше (-)- α -пинен. Такая точка в хроматографическом анализе наблюдалась ранее.

Таким образом, нами была создана хиральная неподвижная фаза на основе цеолитоподобного вещества, способная к хиральному распознаванию.

Литература

1. Miao Yang, Xinjie Li, Jihong Yu, Jingran Zhu, Xiaoxia Liu, Genfu Chene and Yan Yanc. // Dalton Trans., 2013, T. 42, С. 6298–6301

© Утеева Ж.Д., Дачникова А.А., 2023

УДК 543.422.3-76

РАЗРАБОТКА МЕТОДИКИ СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ АНТИБИОТИКОВ, СОДЕРЖАЩИХ МОРФОЛИНОВЫЙ ЦИКЛ

Ю.С. Хаванова, Т.Д. Копаница, Е.Н. Ускова

*НИ МГУ Огарёва, Институт наукоемких технологий и новых материалов,
г. Саранск, Россия*

В настоящее время одними из главных препаратов, используемых в лечении инфекционно-воспалительных заболеваний, являются антибиотики. Однако, устойчивость бактерий к действию противомикробных препаратов и проявление в дальнейшем к ним резистентности дает толчок для создания новых и более сильных лекарственных средств. Вследствие этого, к их созданию и качеству предъявляются строгие требования. Поэтому, главной и актуальной аналитической задачей в оценке качества лекарственных химиотерапевтических препаратов антибактериального действия является разработка новых и модификация существующих методик количественного определения [1].

Линезолид представляет собой синтетический антибиотик, который относится к классу оксазолидинонов. Он предотвращает синтез бактериального белка через связывание с рРНК как на 30S, так и на 50S рибосомальных субъединицах. Химическая структура линезолида представлена на рисунке 1. Активность соединения повышается за счет морфолиновой группы в первом кольце и атома фтора во втором кольце [2].

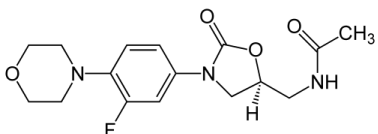


Рисунок 1. Структурная формула линезолида

С антибиотиками других классов за счет особого механизма действия перекрестная резистентность не наблюдается [2]. Данное положительное свойство линезолида делает спектр его действия широким.

Перед другими методами количественного определения существенное преимущество имеет использование такого оптического метода, как спектрофотометрия. Главными достоинствами данного метода является простота и быстрая скорость анализа, возможность определения широкого спектра веществ, отсутствие высокотоксичных реактивов. [1].

В разработанной методике в качестве фотометрической реакции использовалась реакция окисления морфолинового цикла ванадатом аммония.

Аналізу подвергались отвечающая требованиям нормативных документов готовая лекарственная форма – «Линезолид», таблетки по 600 мг (производитель АО «Биохимик», номер партии 1480120, сроки годности до 02.23).

Применяемые реактивы соответствовали квалификации «ч.д.а.». В качестве окислителя использовался 0,3% раствор ванадата аммония. Для измерения оптической плотности растворов и регистрации электронных спектров применялся спектрофотометр («ПРОМЭКОЛАБ» ПЭ-5300В). Исследование проводилось в кварцевых кюветах относительно растворителя. Результаты экспериментальных исследований обработаны с применением пакета программ для Windows (Microsoft Excel).

Стандартный водный раствор линезолида с концентрацией $7,22 \cdot 10^{-4}$ моль/л готовили растворением в бидистиллированной деионизированной воде рассчитанной навески порошка растертых таблеток линезолида, аттестованных по соответствующим фармакопейным статьям, в мерной колбе вместимостью 25,0 мл, вспомогательные вещества, используемые для получения лекарственной формы, отделяли фильтрованием. Для проведения фотометрической реакции использовали 1,00 мл фильтрата, который переносили в мерную колбу вместимостью 25,0 мл и добавили 1,00 мл 0,3 % раствора ванадата аммония, и доводили объем водой до метки. Растворы меньшей концентрации готовили разбавлением исходного стандартного раствора дистиллированной водой. На спектрофотометре были сняты спектры раствора линезолида (рисунок 2) и градуировочные зависимости на длине волны максимума поглощения (рисунки 3 и 4). В электронном спектре поглощения образованного продукта окисления наблюдается один максимум $\lambda = 328,0$ нм в ближней УФ и видимой области. Поэтому для определения диапазона линейности градуировочного графика разрабатываемой аналитической методики был выбрана данная длина волны, поскольку будет

наблюдаться большая чувствительность и воспроизводимость измеряемых значений оптической плотности.

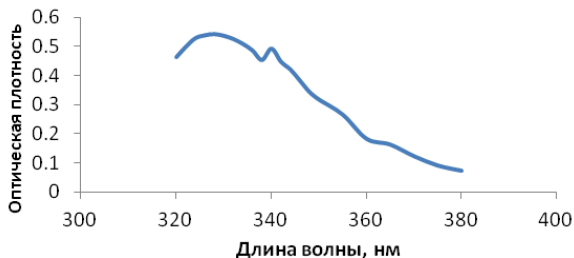
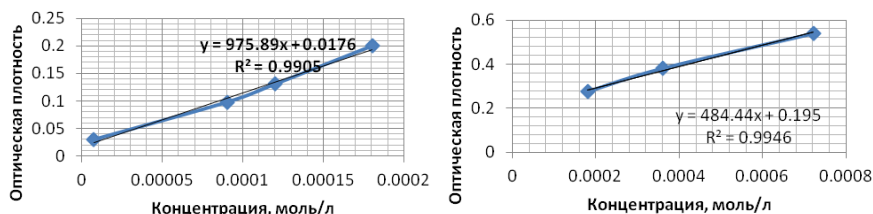


Рисунок 2. Электронный спектр поглощения раствора линезолида ($C = 7,22 \cdot 10^{-4}$ моль/л, $\lambda = 328$ нм)

Для построения градуировочного графика использовали серию растворов линезолида в диапазоне концентраций $3,61 \cdot 10^{-4}$, $1,81 \cdot 10^{-4}$, $1,21 \cdot 10^{-4}$, $9,02 \cdot 10^{-5}$, $7,22 \cdot 10^{-5}$ моль/л, полученных методом разбавления исходного концентрата, приготовленного по стандартной навеске (рисунок 3,4).



Рисунки 3, 4. Графики зависимости оптической плотности от концентрации стандартного образца линезолида в различных концентрационных диапазонах ($\lambda = 328$ нм)

На представленных рисунках график в данной области концентраций имел линейный характер. Уравнения графиков были следующим $A = 975,89C + 0,0176$, $A = 484,44C + 0,195$. Коэффициент корреляции составил 0,9952 (по первому графику), 0,9973 (по второму графику), что позволяет использовать данные графики для расчета количественного содержания линезолида в разработанной лекарственной форме.

Литература

1. В. А. Тютрина, Н. В. Чмелевская, Е. А. Илларионова. Спектрофотометрический анализ линезолида. // Научный журнал «Вестник СГМА. Серия: Фундаментальная медицина».
2. Linezolid: a review of its properties, function, and use in critical care. сайт – 2018. – URL <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/29950810/> (датаобращения: 19.03.2023). – Режим доступа: свободное пользование. – Текст: электронный.

© Хаванова Ю.С, Копаница Т.Д., Ускова Е.Н., 2023

СЕКЦИЯ
«ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ»

Производные фенола относят к числу наиболее опасных загрязнителей, попадающих в поверхностные воды. Вследствие этого, удаление фенольных соединений из сточных вод остается важной задачей. Для разрушения фенольных соединений хорошо зарекомендовали себя такие окислительные методы как озонирование, каталитическое окисление влажным воздухом, электрохимическое окисление и др. (см., например, [1, 2] и цитируемую там литературу). В последнее время интерес представляют методы, в основе которых лежит совместное воздействие двух факторов (например, воздействие пероксида водорода и волнового удара). По этой причине целью данного исследования явилось изучение кинетики окисления 2,6-диметилфенола (2,6-ДМФ) под действием пероксида водорода и при совместном воздействии H_2O_2 и волнового удара.

Реакцию 2,6-ДМФ с H_2O_2 в водных растворах проводили в стеклянном термостатируемом реакторе. Кинетику процесса изучали методом отбора проб, определяя остаточные концентрации замещенного фенола. Установлено, что кинетика расходования 2,6-ДМФ в условиях избытка H_2O_2 описывается законом реакции 1-го порядка. Эффективная константа скорости k' связана с начальной концентрацией пероксида водорода линейной зависимостью: $k' = k_0 + k [H_2O_2]$, где k – константа скорости реакции 2-го порядка. Таким образом, окисление 2,6-диметилфенола под действием пероксида водорода описывается следующим кинетическим уравнением:

$$V = (k_0 + k [H_2O_2]) [2,6-ДМФ].$$

В интервале 313-353 К изучена температурная зависимость константы скорости второго порядка и определены активационные параметры исследованной реакции.

Обнаружено, что комбинированное воздействие окислителя (пероксида водорода) и физического воздействия (волнового удара) приводит к существенному увеличению (на несколько порядков) скорости расходования 2,6-диметилфенола, открывая дополнительные перспективы для борьбы с фенольными соединениями.

Литература

1. Зимин Ю.С., Комиссаров В.Д. // Вестник Башкирского университета. 2004. № 4. С. 31-33.
2. Комиссаров В.Д., Зимин Ю.С., Хурсан С.Л. // Кинетика и катализ. 2006. Т. 47. № 6. С. 875-880.

СИНТЕЗ ДИМЕРОВ ПО -S-S-СВЯЗИ НА ОСНОВЕ БИОЛОГИЧЕСКИ
АКТИВНЫХ ТИОЛОВ ПРИ УЧАСТИИ ДМСО

Ю.О. Албутова, К.Е. Рахимова, А.Н. Лобов, Т.В. Берестова
Уфимский университет науки и технологий, Уфа, Россия

Оптимизация синтеза дисульфидов, обладающих биологической активностью, является важной и актуальной задачей. Тиоловые (-SH) группы непосредственно реагируют с диметилсульфоксидом (ДМСО) с образованием дисульфидов [1].

В настоящей работе были синтезированы димеры по -S-S-связи с выходом 94-96% и охарактеризованы методами ИК- и ЯМР-спектроскопии. Реакцию проводили путем взаимодействия биологически активных тиолов N-ацетил-L-цистеина (NAC), глутатиона (GSH) и смеси NAC:GSH с ДМСО в соотношении 2:1 (1:1:1 для NAC:GSH:ДМСО) при комнатной температуре в течение 24 часов.

Димеры по -S-S-связи различной структуры были синтезированы по реакции:
 $2R_{1,2}\text{-SH} + (\text{CH}_3)_2\text{S=O} \rightarrow R_{1,2}\text{-S-S-R}_{1,2} + (\text{CH}_3)_2\text{S} + \text{H}_2\text{O}$

Установлено, что в качестве основного продукта реакции образуются димеры по S-S-связи с высоким выходом (до 96%), а именно: N-ацетил-L-цистин (NAC₂), окисленный GSH (GSSG) и NAC-GS.

Спектральные характеристики NAC₂: ¹H ЯМР (D₂O, 298 К) δ_H (м.д.): 2.03 (с, 6H, 2CH₃), 2.92 (дд, ²J = 11,9 Гц, ³J = 4 Гц, 4H, 2CHH), 2.96 (дд, ²J = 11,9 Гц, ³J = 9,4 Гц, 4H, 2CHH), 4.6 (дд, ²J = 5,9 Гц, ³J = 5 Гц, 2H, 2CH₂CHCOOH). ¹³C ЯМР (D₂O, 298 К) δ_C (м.д.): 25.07 (C³, C^{3'}), 21.63 (C⁵, C^{5'}), 54.66 (C², C^{2'}), 173.42 (C¹, C^{1'}), 174.17 (C⁴, C^{4'}).

Спектральные характеристики GSSG: ¹H ЯМР (D₂O, 298 К) δ_H (м.д.): 2.1 (кв, ²J = 13,9 Гц, ³J = 7,1 Гц, 4H, 2CH(NH₂)CH₂CH₂), 2.44 (секстет, ²J = 15,9 Гц, ³J = 7,9 Гц, 4H, 2CH(NH₂)CH₂CHH), 2.49 (секстет, ²J = 15,6 Гц, ³J = 7,9 Гц, 4H, 2CH(NH₂)CH₂CHH), 2.89 (кв, ²J = 14,2 Гц, ³J = 9,4 Гц, 4H, 2CHH), 3.19 (дд, ²J = 14,3 Гц, ³J = 4,6 Гц, 4H, 2CHH), 3.78 (т, ²J = 12 Гц, ³J = 6,1 Гц, 2H, 2CH(NH₂)CH₂), 3.9 (с, 4H, 2NHCH₂), 4.67 (дд, ²J = 9,2 Гц, ³J = 4,6 Гц, 2H, NHCHCH₂). ¹³C ЯМР (D₂O, 298 К) δ_C (м.д.): 25.91 (C⁸, C^{8'}), 31.21 (C⁷, C^{7'}), 38.64 (C⁵, C^{5'}), 42.37 (C², C^{2'}), 52.52 (C⁴, C^{4'}), 55.52 (C⁹, C^{9'}), 172.36 (C³, C^{3'}), 172.44 (C¹, C^{1'}), 174.27 (C⁶, C^{6'}), 174.79 (C¹⁰, C^{10'}).

Спектральные характеристики NAC-GS: ¹H ЯМР (D₂O, 298 К) δ_H (м.д.): 2.04 (с, 3H, CH₃), 2.16 (кв, ²J = 14,1 Гц, ³J = 7,3 Гц, 2H, CH(NH₂)CH₂CH₂), 2.54 (секстет, ²J = 15,1 Гц, ³J = 7,6 Гц, 2H, CH(NH₂)CH₂CH₂), 2.87-2.98 (м, 2H, CH₂), 3.85 (т, ²J = 12,9 Гц, ³J = 6,5 Гц, 1H, CH(NH₂)CH₂), 3.97 (д, ²J = 2 Гц, 2H, NHCH₂), 4.51-4.57 (м, 1H, CH₂CHCOOH), 4.51-4.57 (м, 2H, NHCHCH₂), 4.51-4.57 (м, 1H, NHCHCH₂). ¹³C ЯМР (D₂O, 298 К) δ_C (м.д.): 21.73 (C¹⁵), 25.33 (C⁵), 25.36 (C¹¹), 25.85 (C⁸), 31.09 (C⁷), 41.31 (C²), 53.46 (C⁹), 55.07 (C¹²), 55.54 (C⁴), 172.38 (C¹³), 173.16 (C¹⁰), 173.24 (C⁶), 174.03 (C³), 174.10 (C¹⁴), 174.69 (C¹).

Литература

1. Wallace, T. J., Mahon, J. J. J. Amer. Chem. Soc., 1964, v. 86, pp. 4099-4103.

МЕХАНИЗМ РЕАКЦИИ РАДИКАЛЬНО-ЦЕПНОГО ОКИСЛЕНИЯ
1,4-ДИОКСАНА В ПРИСУТСТВИИ ПРОИЗВОДНОГО
ТЕТРАГИДРОХИНОЛИНА В КАЧЕСТВЕ АНТИОКСИДАНТА

Е.А. Алекторов, И.В. Сафарова, Г.М. Шайморданова, А.Я. Герчиков
ФГБОУ ВО «Уфимский университет науки и технологий», Уфа, Россия

Ранее нами была экспериментально изучена кинетика радикально-цепного окисления 1,4-диоксана кислородом в присутствии добавок новых гибридных тетрагидрохинолинов в качестве антиоксидантов. В работе [1] показано, что значения f – стехиометрического коэффициента ингибирования для всех изученных соединений значительно выше двух, тогда как для таких классических антиоксидантов подобное явление не характерно, а $f=2$. Данные высокие значения f можно объяснить реакцией регенерации ингибитора. С целью подтверждения данного предположения нами была проведена процедура математического моделирования с помощью ПО PTCMathCadPrime. В качестве объекта был выбран 2,5,7,8-тетраметил-2-(6,6а,7,9а-тетрагидро-5Н-циклопента-1,7-фенантролин-6-илметил)хроман-6-ол. Были построены математические модели с различными комбинациями ключевых стадий, обеспечивающих реакцию регенерации. Наиболее успешное описание кинетической кривой поглощения кислорода при окислении 1,4-диоксана получено при использовании следующей схемы, содержащей стадии регенерации. Получены значения всех констант скоростей реакции, входящих в предложенный механизм.

$I \rightarrow 2r^*$ (1)	$k_1=1.787 \cdot 10^{-5}$ ($\frac{1}{\text{с}}$),	$RO_2^* + In^* \rightarrow ROOIn$ (7)	$k_7=1.518 \cdot 10^9$ ($\frac{\text{л}}{\text{Моль} \cdot \text{с}}$)
$r^* + RH \rightarrow rH + R^*$ (2)	$k_2=1.059 \cdot 10^4$ ($\frac{\text{л}}{\text{Моль} \cdot \text{с}}$)	$ROOH \rightarrow HO^* + RO^*$ (8)	$k_8=1.688 \cdot 10^4$ ($\frac{1}{\text{с}}$)
$R^* + O_2 \rightarrow RO_2^*$ (3)	$k_3=1.948 \cdot 10^8$ ($\frac{\text{л}}{\text{Моль} \cdot \text{с}}$)	$RO^* + RH \rightarrow ROH + R^*$ (9)	$k_9=2.724 \cdot 10^3$ ($\frac{\text{л}}{\text{Моль} \cdot \text{с}}$)
$RO_2^* + RH \rightarrow ROOH + R^*$ (4)	$k_4=0.637$ ($\frac{1}{\text{с}}$)	$ROH + RO_2^* \rightarrow R_1^*(OH) + ROOH$ (10)	$k_{10}=9.648 \cdot 10^{-4}$ ($\frac{\text{л}}{\text{Моль} \cdot \text{с}}$)
$RO_2^* + RO_2^* \rightarrow ROOR + O_2$ (5)	$k_5=5.799 \cdot 10^7$ ($\frac{\text{л}}{\text{Моль} \cdot \text{с}}$)	$R_1^*(OH) + O_2 \rightarrow R_1OO^*(OH)$ (11)	$k_{11}=4.809 \cdot 10^{14}$ ($\frac{\text{л}}{\text{Моль} \cdot \text{с}}$)
$RO_2^* + InH \rightarrow ROOH + In^*$ (6)	$k_6=1.71 \cdot 10^5$ ($\frac{\text{л}}{\text{Моль} \cdot \text{с}}$)	$R_1OO^*(OH) + In^* \rightarrow R_1O + O_2 + InH$ (12)	$k_{12}=3.509 \cdot 10^4$ ($\frac{\text{л}}{\text{Моль} \cdot \text{с}}$)

«Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 19-73-20073, <https://rscf.ru/project/19-73-20073/>».

Литература

1. Int.J.Chem.Kinet. 2022, 1-9. DOI:10.1002/kin.21572.

© Алекторов Е.А. Сафарова И.В., Шайморданова Г.М., Герчиков А.Я., 2023

ПОЛУЧЕНИЕ, СВОЙСТВА И РОСТОСТИМУЛИРУЮЩАЯ
АКТИВНОСТЬ ГРАНУЛИРОВАННЫХ АЗОТСОДЕРЖАЩИХ ОРГАНО-
МИНЕРАЛЬНЫХ УДОБРЕНИЙ НА ОСНОВЕ ОПИЛОК ОСИНЫ

М.Ю. Белаш, Е.В. Веприкова

*Институт химии и химической технологии СО РАН, ФИЦ «Красноярский
научный центр СО РАН», Красноярск, Россия*

Предложен способ получения азотсодержащих удобрений на основе опилок осины, включающий их пропитку водным раствором аммиачной селитры и последующее гранулирование. Полученные удобрения содержат 15,42–16,07 мас.% азота. Изучены физико-химические свойства опилок и удобрений на их основе. Показано, что предварительная обработка опилок осины 1,0 мас.% водным раствором NaOH приводит к развитию их пористой структуры, уменьшению содержания полифенольных веществ и позволяет получать более плотные гранулы удобрений. В результате проведения полевого испытания по выращиванию пшеницы сорта «Красноярская 12» выявлена ростостимулирующая активность азотсодержащих гранулированных удобрений на основе опилок осины – урожайность культуры увеличилась на 0,4–0,9 т/га по сравнению с неудобренным фоном. Установлено более эффективное влияние на урожайность пшеницы гранулированного азотсодержащего удобрения на основе опилок после их обработки 1,0 мас.% водным раствором NaOH – по этому показателю достигаемый эффект на 0,5 т/га больше по сравнению с удобрением на основе исходных опилок осины.

Осина является одной из основных лиственных пород деревьев на территории России, древесина которой широко применяется в строительной отрасли. Отходы лесопиления образующиеся на лесосеках, в основном утилизируются сжиганием или вывозятся в отвалы, что негативно влияет на окружающую среду.

Важный способ утилизации древесных отходов – получение на их основе компостов [1]. Также известны способы получения удобрений на основе древесных опилок, в том числе и опилок осины, минуя стадию длительного биоразложения. В этих удобрениях древесные опилки выполняют роль носителя азотсодержащего компонента, который вводится в структуру опилок пропиткой водным раствором нитрата аммония [2]. За счет таких способов нанесения азота удобрения проявляют эффект пролонгированного действия. Однако из-за низкой насыпной плотности азотсодержащие опилки трудно вносить в почву. Поэтому гранулированные удобрения на основе древесных опилок более перспективны с точки зрения практического применения. Гранулирование относится к факторам повышения устойчивости удобрений к удалению азота водой, что

обеспечивает эффективное потребление этого элемента растениями в течение их вегетации [3].

Сырьем для получения удобрений служили воздушно-сухие опилки осины, измельченные до размера частиц менее 3 мм. Для получения удобрений применяли исходные опилки и опилки, предварительно обработанные 1,0 мас.% водным раствором NaOH. Удобрения получали двухстадийным методом, включающим: 1) пропитку опилок осины водным раствором аммиачной селитры, объем которого равен их влагоемкости; 2) гранулирование азотсодержащих опилок. Гранулирование опилок, содержащих аммиачную селитру, проводили на грануляторе ZLSP – 150, используя матрицу с диаметром отверстий 4 мм. В процессе грануляции периодически контролировали температуру опилок, которая не должна превышать 85–90 °С (при более высокой температуре начинается процесс разложения аммиачной селитры с последующим самовозгоранием). Если на выходе получали рыхлые, легко распадающиеся гранулы, процесс грануляции повторяли. На дифрактограммах удобрений были идентифицированы пики, свойственные аммиачной селитре (рис.1). Таким образом, в разработанных удобрениях сохранена биоактивность азота, присущая аммиачной селитре.

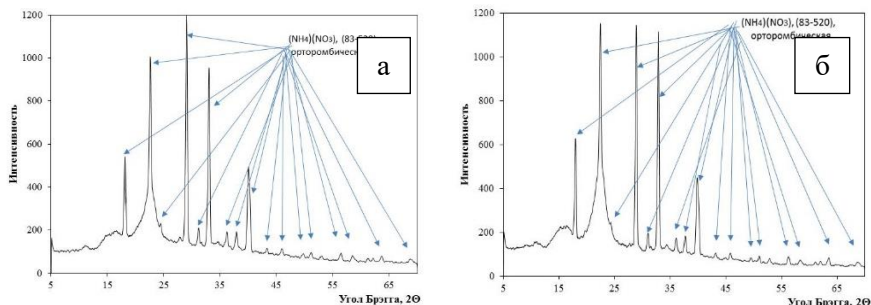


Рис. 1. Дифрактограммы азотсодержащих удобрений на основе исходных опилок осины (а) и опилок после обработки 1,0 мас.% NaOH (б)

Литература

1. Oluchukwu A.C., Nebechukwu A.G., Egbuna S.O. Enrichment of nutritional contents of sawdust by composting with other nitrogen rich agro-wastes for bio-fertilizer synthesis // Journal of Chemical Technology and Metallurgy. 2018. Vol. 53. N3. Pp. 430–436.
2. Ahmed S.A., Kim J.I., Park K.M., Chun S.K. Ammonium nitrate impregnated woodchips: a slow-release fertilizer for plants // J. Wood Science. 2011. Vol. 57. Pp. 295–301.
3. Reetz H.F. Jr. Fertilizers and their Efficient Use. Paris: IFA, 2016. 110 p.

© Белаш М.Ю., Веприкова Е.В., 2023

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ
КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ ПЕКТИНА С АЦЕТИЛСАЛИЦИЛОВОЙ
КИСЛОТОЙ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Ю.А. Васильева, Г.Г. Кутлугильдина

Уфимский университет науки и технологии, Уфа, Россия

Ацетилсалициловая кислота (АСК) была открыта в 1897 году и впервые запатентована немецкой компанией «Bayer» под названием «аспирин». Сегодня этот препарат широко применяется в качестве жаропонижающего, болеутоляющего, противоревматического, противовоспалительного и противотромбозного средства. Помимо большого спектра полезных свойств АСК обладает рядом пагубных особенностей для организма человека. Она поражает слизистую желудка, нарушает функции печени и почек и неблагоприятно действует на ЖКТ, что может привести к желудочно-кишечным кровотечениям. Одним из способов устранения этого недостатка является нанесение молекул ацетилсалициловой кислоты на макромолекулы яблочного пектина (ЯП). Данный подход позволит не только справиться с токсичностью АСК, но еще и позволит добиться более длительного высвобождения лекарства из полимерной матрицы, улучшить биодоступность препарата и направленность его в органы-мишени.

Взаимодействие АСК с макромолекулами ЯП исследовали на спектрофотометре Shimadzu UV-2406. Эта методика подробно описана в работах наших коллег кафедры ФХ и ХЭ УУНИТ [1, 2]. Гипсохромные сдвиги максимумов полос поглощения и увеличение интенсивности сигнала на УФ-спектрах указывали, скорее всего, на образование комплексных соединений. Используя метод молярных отношений, определены состав комплексов (1:1) и их константы устойчивости в диапазоне температур 291-316 К. На основе полученных данных о температурной зависимости константы устойчивости комплексов были определены термодинамические параметры процесса. Полученные данные свидетельствуют об экзотермичности реакции комплексообразования и об уменьшении вращательных и колебательных движений молекул.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 19-73-20073.

Литература

1. Зимин Ю.С., Кутлугильдина Г.Г., Рамазанова З.Ф., Мустафин А.Г. Взаимодействие окисленной фракции поливинилового спирта с производными урацила в водных растворах / Журнал физической химии. 2022. Т. 96. № 8. С. 1159-1164.
2. Кутлугильдина Г.Г., Рамазанова З.Ф., Зимин Ю.С. Физико-химические закономерности взаимодействия окисленной фракции поливинилового спирта с 4- и 5-аминосалициловыми кислотами / Бутлеровские сообщения. 2020. Т. 58, № 4. С. 77-84.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОТОННОЙ ПРОВОДИМОСТИ КОМПОЗИТНЫХ МЕМБРАН НА ОСНОВЕ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА И ФОСФОРНОСУРЬМЯНОЙ КИСЛОТЫ

Д.А. Власов, М.А. Корниенко, Ф.А. Ярошенко, В.А. Бурмистров
ФГБОУ ВО «ЧелГУ», г. Челябинск, Россия

Одним из актуальных направлений современной химии является синтез и дальнейшее исследование свойств протонпроводящих мембран, содержащих мелкодисперсные частицы неорганических гетерополикислот.

В данной работе было исследовано влияние концентрации фосфосурьмяной кислоты (ФСК) на протонную проводимость композитных мембран на основе ФСК и поливинилового спирта (ПВС), выступающего в качестве полимерной матрицы.

Проводимость измеряли при помощи импедансметра Elinx Z-1500P-F при частотах переменного тока в диапазоне от 10 Гц до 2МГц, в интервале температур от 30 до 150 °С.

Синтез композитных мембран осуществлялся методом полива из 5%-го раствора поливинилового спирта, в котором были введены навески мелкодисперсного порошка ФСК. Для улучшения распределения ФСК по полимерной матрицы раствор был подвергнут обработке в ультразвуковой ванне. В результате получились мембраны толщиной от 0,18 до 0,22 мм.

Годографы импеданса представляют собой полуокружность и шпору (рис.1), типичные для ионных проводников. Наличие частотно шпору на годографе позволяет сделать заключение, что исследуемые образцы имеют ионный характер проводимости.

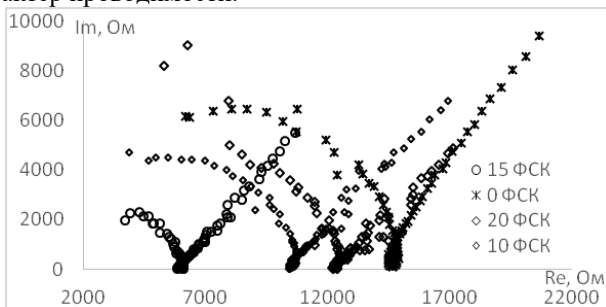


Рис.1. Годографы импеданса для мембран ПВС+n%ФСК (n= 0, 10, 15, 20)

На зависимости десятичного логарифма удельной проводимости от десятичного логарифма частоты (рис 2.) присутствуют 2 участка: в низкочастотном диапазоне ($10 - 3 \cdot 10^{-4}$) наблюдается линейная зависимость проводимости от частоты, с дальнейшим увеличением частоты

проводимость перестаёт от неё зависеть и переходит в так называемое частотнонезависимое плато (связанное с протонной проводимостью электролита). Данные по проводимости со средней части частотнонезависимого плато использовали для расчёта энергии активации.

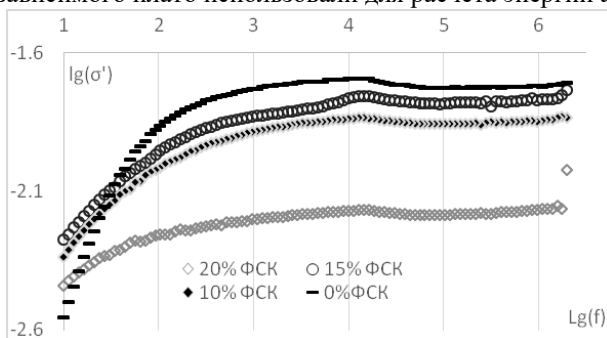


Рис 2. Зависимость удельной проводимости от частоты.

На зависимости $\ln(\sigma')$ от $1000/T$ наблюдается излом при температуре 70 °С разделяющий зависимость на 2 линейных участка с разными углами наклона, что говорит об изменении механизма транспорта протонов.

По тангенсу угла наклона линейных участков графически рассчитали энергии активации проводимости для каждого интервала температур (30 - 70 °С и 70 - 150 °С).

Самой низкой энергией активации обладает мембрана ПВС+15%ФСК, а именно при температурах ниже 70 °С энергия активации составила 59 кДж/моль, а при более высоких температурах - 40 кДж/моль.

© Власов Д.А., Корниенко М. А., Ярошенко Ф. А., Бурмиров В. А., 2023

УДК 544.252.4

СМАЧИВАЮЩАЯ СПОСОБНОСТЬ, РАБОТА АДГЕЗИИ ЛИОМЕЗОФАЗ И ГИДРОГЕЛЯ НА ОСНОВЕ БИОПОЛИМЕРА НА МОДЕЛЬНОЙ МЕМБРАНЕ

А.И. Галеева¹, Н.М. Селиванова¹, Ю.Г. Галяметдинов¹

¹Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия

В последнее время лиотропные жидкие кристаллы (ЛЖК) на основе биополимеров, благодаря высокой биосовместимости, низкой токсичности, биоразлагаемости активно используются для создания систем доставки лекарственных средств с контролируемым высвобождением [1,2]. Регулируя состав, соответственно, поверхностные и вязкостные свойства сред на основе

биополимеров можно варьировать место и способ доставки биоактивных субстанций, что важно при разработке лекарственных средств.

Ранее нами был исследован перенос рибофлавина (B2) из лиомезофаз и геля на основе хитозана (Ch) и молочной кислоты (LA) через полупроницаемую мембрану MF-Millipore (размер пор 0,45 мкм, диаметр мембраны 13 мм) из биологически инертного политетрафторэтилена (ПТФЭ) *in vitro* [1]. Изучение смачивания мембраны ЛЖК и гелеобразной системой значимо для установления механизма взаимодействия изучаемых образцов с поверхностью мембраны для потенциальной трансдермальной доставки биоактивных субстанций с контролируемым релизингом.



Рис. 1. Фотография лиомезофазы I на поверхности модельной мембраны.

В данной работе представлены результаты смачивания и адгезионного взаимодействия ЛЖК Ch/LA 15/85 мас. % ($C_{LA} = 10$ мас. %) (I) и $C_{12}EO_4$ 50%/(Ch /LA 5/95%) 50 мас. % ($C_{LA} = 2$ мас. %) (II), геля состава Ch/LA 5/95 мас. % ($C_{LA} = 2$ мас. %) (III) с модельными поверхностями с различной свободной поверхностной энергией [3,4]. Смачивающую способность

образцов по отношению к поверхности модельной мембраны оценивали на основании измерения краевых углов смачивания (углов натекания) методом сидящей капли на приборе Easy Drop Kruss DSA 20E с системой автодозирования методом сидящей капли. На каждую подложку были нанесены три одинаковые капли образца с помощью автоматической системы дозирования и рассчитаны средние значения углов (Рис. 1). Положительное смачивание наблюдается для всех используемых нами систем, что связано с гидрофобностью применяемых поверхностей. Максимальное смачивающее действие наблюдается для II системы, содержащей в своем составе полярные оксиэтилированные группы, способные к донорно-акцепторному взаимодействию с полярными группами на поверхности полимерной мембраны.

Следует отметить, что на смачивающую способность систем оказывает существенное влияние их поверхностное натяжение. Поверхностное натяжение исследуемых образцов измеряли методом висящей капли на приборе Kruss Easy Drop DSA 20E в термостатируемой ячейке при $25 \pm 1^\circ\text{C}$. Значения поверхностного натяжения γ_l для системы I составило $25,24 \cdot 10^3$ Н/м, II - $22,72 \cdot 10^3$ Н/м, III - $21,46 \cdot 10^3$ Н/м. Наименьшее значение γ_l установлено для лиомезофазы на основе монододецилового эфира тетраэтиленгликоля.

Результаты исследования смачивания и поверхностного натяжения лиомезофаз позволяют перейти к расчету работы адгезии ЛЖК систем и геля к поверхности мембраны по уравнению Юнга-Дюпре: $W_a = \gamma_l (1 + \cos \theta)$ и судить о энергии взаимодействия. Величина работы адгезии W_a для системы II имеет

наибольшее значение $34,08 \cdot 10^3$ Н/м, для системы I равно $31,05 \cdot 10^3$ Н/м и III – $30,26 \cdot 10^3$ Н/м.

Таким образом, исследовано смачивание и адгезионное взаимодействие биосовместимых систем с гидрофобной поверхностью, моделирующей роговой слой кожи. Выявлено влияние величины работы адгезии на скорость высвобождения витамина В 12 при прохождении системы через модельную мембрану.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках государственного задания на оказание государственных услуг (выполнение работ) от 29.12.2022г. № 075-01508-23-00. Тема исследования «Создание научных основ получения новых мультифункциональных материалов широкого спектра применения».

Литература

1. Selivanova N.M., Galeeva A.I., Galyametdinov Yu.G. Chitosan/Lactic Acid Systems: Liquid Crystalline Behavior, Rheological Properties, and Riboflavin Release In Vitro. Int. J. Mol. Sci. 2022. V. 23, №21. P. 13207.
2. Галеева А.И., Селиванова Н.М., Галяметдинов Ю.Г. Реологические свойства лиотропных жидкокристаллических систем хитозан - молочная № 1. С. 23-33.
3. Галеева А.И., Русакова Е.Ю., Ситдикова К.И., Богданова С.А., Галяметдинов Ю.Г. Межфазное взаимодействие в системе лиотропный жидкий кристалл - полимерный ориентант // Жидкие кристаллы и их практическое использование. 2012. Т. 40. № 2. С. 76-85.
4. Галеева А.И., Ситдикова К.И., Галяметдинов Ю.Г. Влияние системы «пав - деканол» на смачивающую способность и работу адгезии лиомезофаз 15. № 2. 18. С. 44-46

© Галеева А.И., Селиванова Н.М., Галяметдинов Ю.Г., 2023

УДК 544.122.2

СТРУКТУРА И КОНФОРМАЦИОННАЯ ИЗОМЕРИЯ ХЕЛАТНЫХ ФЕНИЛАЛАНИНАТОВ Cu(II)

М.Н. Галимов, Т.В. Берестова

Уфимский университет науки и технологий, Уфа, Россия

С целью изучения структурных особенностей и конформационного состава, синтезированы хелатные бис-фенилаланинаты Cu(II): $[\text{Cu}(\text{S,S-phe})_2]$ и $[\text{Cu}(\text{S-phe})(\text{R-phe})]$. Оказалось, что вовлечение в реакцию комплексообразования оптически активного, или в виде рацемической смеси, фенилаланина существенным образом влияет на конформационный состав образующихся соединений [1].

Известно, что при образовании разнолигандных аминокислотных комплексов переходных металлов, ионы металла связываются с лигандами путём N,O-хелатирования, образуя два пятичленных цикла [2-4].

С помощью различных физико-химических методов анализа – рентгенофазового анализа, ИК спектроскопии МНПВО, а также квантово-химического моделирования, было установлено, что на конформационный состав образующихся соединений, помимо абсолютной конфигурации хирального центра аминокислот, существенно влияет пространственное расположение лиганда, и положение заместителя – R в лиганде. Было выявлено, что для бис-фенилаланинатов Cu(II) реализуется конформационная изомерия хелатных колец, проявляющаяся в виде конформаций «ванна» и «кресло».

Установлены закономерности в реализации структуры комплексов Cu(II) с фенилаланином в зависимости от абсолютной конфигурации хирального центра лиганда; а также закономерности в появлении конформации «ванна» или «кресло». Такая реализация структуры может быть связана с тремя факторами, возникающими у оптически активного атома углерода: тетраэдрической геометрией, абсолютной конфигурацией хирального центра (*R,S*), а также с пространственным расположением лигандов в пространстве.

Литература

1. Berestova T. V. et al. Influence of the absolute configuration of the ligand's chiral center on the structure of planar-square phenyl-containing bis-(N, O) copper (II) chelates //Journal of Molecular Structure. – 2021. – Т. 1236. – С. 130303.
2. Berestova T. V., Kuzina L. G., Amineva N. A., Faizrakhmanov I. S., Massalimov I. A., Mustafin A. G. // J. Mol. Struct. 2017. 1137. P. 260-266.
3. Berestova T. V., Khursan S. L., Mustafin A. G. // Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular. 2020. V.229. 117950.
4. Berestova, T.V., Gizatov, R.R., Galimov, M.N., Mustafin, A.G. // J. Mol. Struct. 1236. 2021. 130303.

© Галимов М.Н., Берестова Т.В., 2023

УДК 544.654.076.324.2

ФОРМИРОВАНИЕ ИССЛЕДОВАНИЕ АНОДОВ НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ МАРГАНЦА И КОБАЛЬТА ДЛЯ ЭЛЕКТРОЛИЗА РАЗБАВЛЕННЫХ ХЛОРИДНЫХ РАСТВОРОВ

Ю.В. Ганган¹, Е.В. Щитовская^{1,2}

¹Департамент химии и материалов ИНТиПМ ДВФУ, Владивосток, Россия

²Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия

В настоящее время возрастает потребность в создании стойких анодов, не содержащих дефицитных благородных металлов для электролиза разбавленных хлоридных растворов и морской воды для решения проблем водородной энергетики [1]. Перспективными являются диоксидно-марганцевые (ДМА), оксидно-кобальтовые (ОКА) и оксидно-кобальт-марганцевые (ОКМА) аноды, сформированные на титановой подложке методом термического разложения нитратов Со и Mn [2].

Методом циклической вольтамперометрии (ЦВА) исследованы электрохимические свойства анодов в 3% растворе хлорида натрия, рассчитана истинная поверхность анодов и установлено, что выделение хлора и кислорода происходит без адсорбции на аноде.

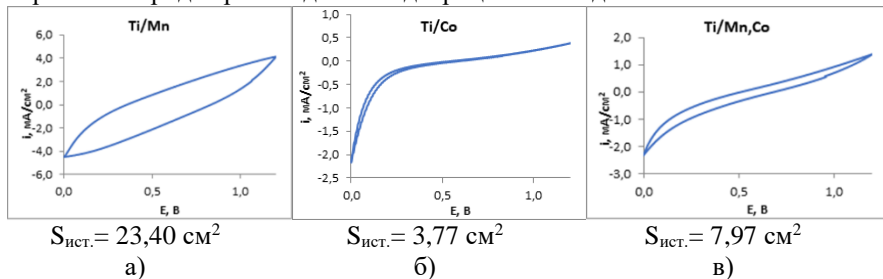


Рисунок 1. ЦВА образцов Ti/Co - (а), Ti/Mn – (б).Ti/Mn-Co – (в) в 3% растворе NaCl

Определены плотность тока и потенциал коррозии для всех анодов (таблица 1).

Таблица 1. Значения потенциалов и плотности тока коррозии анодов

Параметры	Электрод		
	Ti/Mn	Ti/Co	Ti/Mn-Co
$i_{\text{корр.}}$, mA/cm ²	$4,30 \cdot 10^{-2}$	$1,21 \cdot 10^{-2}$	$5,41 \cdot 10^{-2}$
$E_{\text{корр.}}$, В	0,32	1,03	0,33

Как видно из таблицы, потенциал коррозии для ОКА смещается в анодную сторону на 0,6 В. Причем в комбинированном покрытии ОКМА потенциал практически не отличается от значений для ДМА.

Селективность анодов к реакциям выделения хлора и кислорода исследовали при электролизе 3% раствора хлорида натрия (рис.2). Концентрацию активного хлора определяли йодометрическим титрованием.

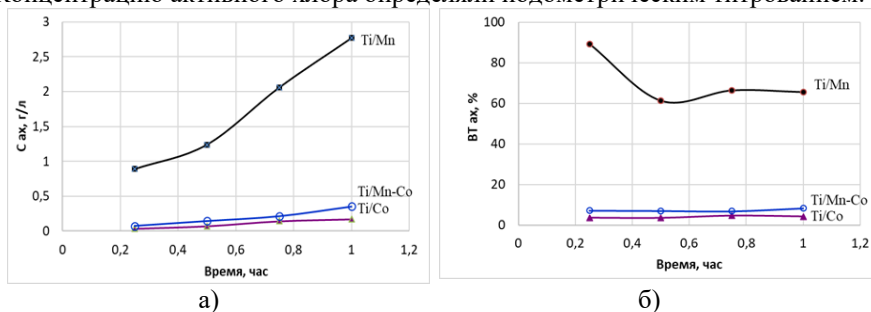


Рисунок 2. Зависимость концентрации – (а) и выхода по току – (б) активного хлора от времени электролиза для анодов в 3% растворе NaCl

Как видно из рисунка, концентрация и выход по току активного хлора выше в 6 раз на электроде с диоксидно-марганцевым покрытием, чем на остальных анодах, что скорее всего, связано с морфологией и более высоким значением истинной (электрохимически активной) поверхности анода.

Добавки оксидов кобальта в активное покрытие анодов приводит к значительному снижению концентрации и выхода по току активного хлора почти в 6 раз. Данные свойства анодов позволят решить проблемы утилизации хлорсодержащих компонентов при прямом электролизе морской воды с целью решения проблем водородной энергетики.

Литература

1. Critical aspects in the development of anodes for use in seawater electrolysis. M. Maril, J.L.Delplancke, N. Cisternas, P. Tobosque, Y. Maril, C. Carrasco // Int. J. of Hydrogen Energy. – 2022. – Vol. 47, Iss. 6, P. 3532-3549.
2. Constructing high-activity Cobalt-based Perovskite hybrid by a top-down phase evolution method for the direct seawater electrolysis anode. F.Liu, R. Hu, H. Qiu, H. Miao, Q. Wang, J. Yuan, // J. of Alloys and Compounds. – 2022. – Vol.913. – 165342.

© Ганган Ю.В., Щитовская Е.В., 2023

УДК 541.14:547.551.2

ИНГИБИРУЮЩАЯ КОМПОЗИЦИЯ

«АГИДОЛ-2 + 2-МЕТИЛ-4,6-БИС(ОКТИЛСУЛЬФАНИЛМЕТИЛФЕНОЛ)
ДЛЯ РЕАКЦИИ ЖИДКОФАЗНОГО ОКИСЛЕНИЯ ЭТИЛБЕНЗОЛА

А.И. Гатиятуллина, Г.Г. Гарифуллина, Р.Н. Насретдинова
Уфимский университет науки и технологий, г. Уфа, Россия

На практике часто приходится снижать скорость нежелательных процессов окисления и окислительной порчи продуктов питания и окислительной деструкции полимерных изделий и их композиций. Для этих целей широкое применение нашли ингибиторы, которые вылавливают активные свободные радикалы, при этом превращаясь в неактивные радикалы, не способные к реакциям продолжения цепей. При введении в окисляющийся субстрат двух ингибиторов возникают три возможных эффекта их тормозящего действия: аддитивное влияние, возможен антагонизм, возможен синергизм, когда два вещества усиливают ингибирующее действие друг друга. Взаимное усиление эффекта торможения особенно важно для сохранения исходных свойств пищевых продуктов, лекарственных препаратов, так как позволяет снижать концентрации добавленных ингибиторов.

По величине скорости поглощения кислорода изучали влияние добавок двух изученных соединений на модельную реакцию окисления этилбензола. За кинетикой поглощения кислорода следили на дифференциальной манометрической установке. Выбор модельного субстрата окисления

определяется тем, что для этилбензола в литературе известны значения элементарных констант скоростей реакций продолжения и обрыва цепей. Инициатором жидкофазного окисления этилбензола служил азодизобутиронитрил (АИБН). В качестве ингибиторов были изучены: 2,2-диметил-бис-(4-метил-6-дитретбутилфенола (Агидол-2) и 2-метил-4,6-бис-(октилсульфанилметил)-фенол (ирганокс).

Протекание реакции в кинетическом режиме доказали по результатам опытов без добавок ингибиторов, когда скорость процесса окисления не зависит от концентрации окислителя. Добавки в окисляющийся этилбензол как агидола-2, так и ирганокса приводят к снижению скорости поглощения кислорода. В условиях эксперимента сохраняются цепи окисления, что позволило вычислить значения эффективной константы скорости взаимодействия пероксильного радикала этилбензола с исследованными ингибиторами. При введении в окисляющийся этилбензол двух ингибиторов 2,2-диметил-бис-(4-метил-6-дитретбутилфенола (Агидол-2) и 2-метил-4,6-бис-(октилсульфанилметил)- фенола(ирганокс) происходит экстремальное снижение скорости поглощения кислорода от состава добавленной ингибирующей композиции. Если соотношение концентрации добавленных ингибиторов равно 1:1, то наблюдается минимальное значение скорости поглощения кислорода. Таким образом, для композиции «Агидол-2+ ирганокс» проявляется эффект синергизма, скорость процесса окисления этилбензола снижается в 3,1 раза. Как замещенные фенолы, оба ингибитора являются эффективным акцепторами пероксильных радикалов этилбензола, кроме этого в составе ирганокса имеются два атома серы, которые гетеролитически разрушают гидропероксиды.

© Гатиятуллина А.И., Гарифуллина Г.Г., Насретдинова Р.Н., 2023

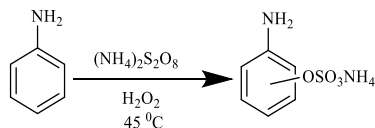
УДК 547.854.4

МЕХАНИЗМ РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ АНИЛИНА ПЕРСУЛЬФАТОМ АММОНИЯ

А.А. Гилимханова, А.Р. Гимадиева, Ю.З. Хазимуллина, А.Г. Мустафин
Уфимский Университет Науки и Технологий, г. Уфа, Россия

Научный и практический интерес к персульфатному окислению не ослабевает уже на протяжении многих десятков лет [1]. Это связано с обширным применением данной реакции для получения важных фармакологических и промышленных компонентов. В связи с этим изучение окислительных превращений анилина в водных растворах представляет значительный научный интерес.

В качестве модельной реакции было выбрано окисление анилина пересульфатом аммония в присутствии 30% перекиси водорода [2]:



Для изучения механизма окисления анилина использовались различные методы мониторинга процесса. Метод газо-жидкостной хроматографии представляется весьма важным при исследовании многокомпонентных систем, поскольку позволяет отслеживать изменения отдельных соединений при условии их летучести и термостабильности, а также провести количественный анализ в одной пробе. Предварительно получена калибровочная кривая концентрации анилина и полученных продуктов – орто- и пара-аминофенолов, с концентрациями 10^{-1} - 10^{-5} (Рис. 1).

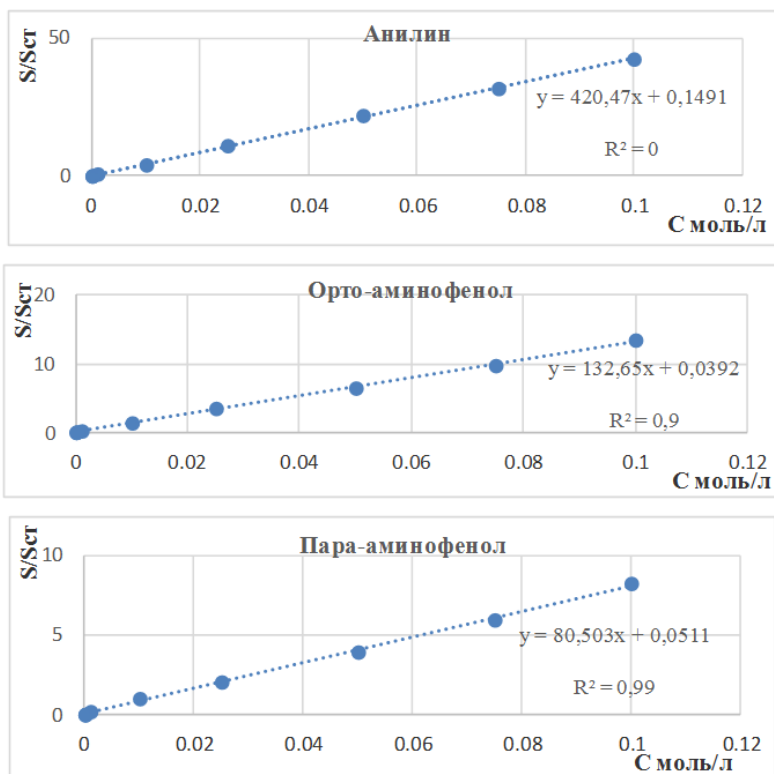


Рис. 1. Калибровочные кривые анилина, орто-аминофенола и пара-аминофенола

Дальнейшее исследование данного процесса включает детальное изучение кинетики окисления анилина в присутствии персульфата аммония, 30% перекиси водорода, а также катализатора фталоцианина кобальта, вычисление кинетических и термодинамических параметров. Кинетика процесса окисления контролируется с помощью газо-жидкостной хроматографии.

Литература

1. Edward J. Behrman. Mini-Reviews in Organic Chemistry, 2021, 18, 621-625.
2. Пат. 2786515 Российская Федерация, Способ получения орто- и пара-аминофенолов / Гимадиева А.Р., Хазимуллина Ю.З., Абдрахманов И.Б., Мустафин А.Г. Дата публ. 20.12.2022.

© Гилимханова А.А., Гимадиева А.Р., Хазимуллина Ю.З., Мустафин А.Г., 2023

УДК 544.421.032.76

ВЛИЯНИЕ РАЗВЕТВЛЕННОСТИ УГЛЕВОДОРОДНОЙ ЦЕПИ ЦИКЛОПРОПАНИРУЮЩЕГО СУБСТРАТА НА КИНЕТИКУ РЕАКЦИИ БИНГЕЛЯ

Д.Н. Гордеев, С.Н. Убайдзода, А.Ф. Саттарова

Уфимский университет науки и технологий, Уфа, Россия

Реакция Бингеля является перспективным способом функционализации фуллерена, поскольку демонстрирует фактически неисчерпаемые возможности получения практически важных веществ. Для решения общей для всех типов функционализации C_{60} проблемы, состоящей в образовании, помимо целевых моноаддуктов, сложно разделяемой смеси поли-аддуктов, в настоящей работе исследовано влияние стерического фактора на кинетику процесса.

Синтезированные для этих целей галогенметилкетоны **a** и **b** с одинаковым функциональным фрагментом на основе N-малеопимаримида, содержащие **a** – более, **b** – менее разветвленную углеводородные цепи, вовлекаемые в реакцию Бингеля, представлены на схеме 1. Кинетика описанных модельных реакций изучалась методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) на хроматографе SHIMADZU LC-20 AT.

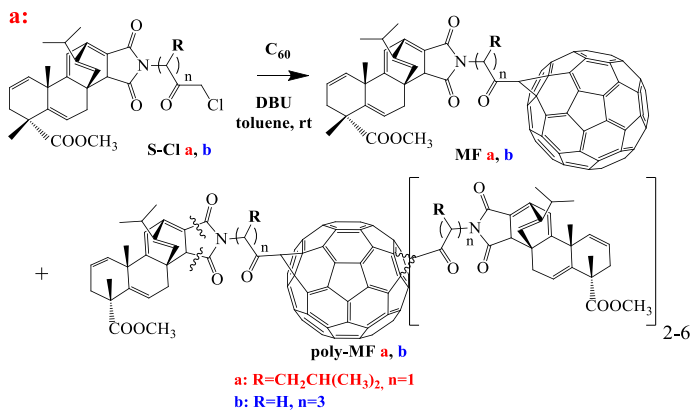


Схема 1. Модельные реакции Бингеля **a** и **б**

Кинетические кривые модельных реакций **a** и **б** в различных мольных соотношениях реагирующих веществ представлены на рис. 1.

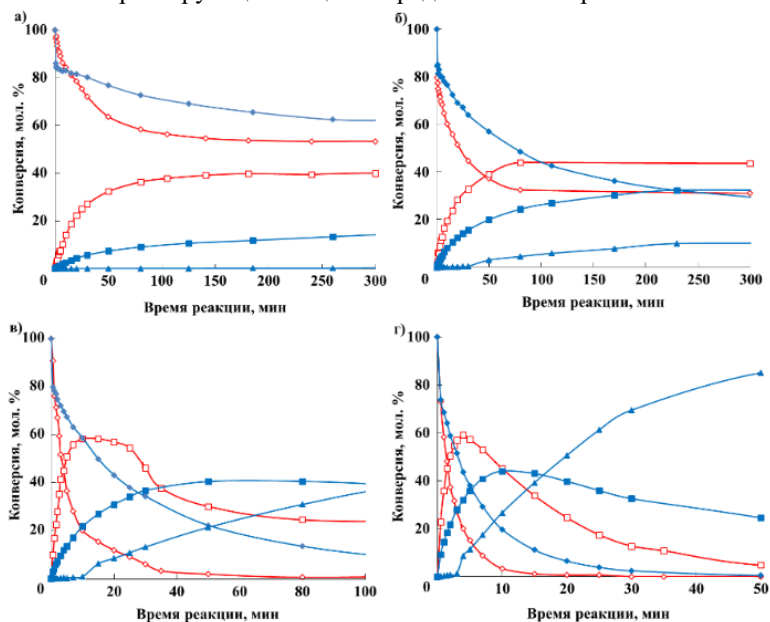


Рис. 1. Кинетические кривые расходования C_{60} и накопления метанофуллеренов MF **a, б** и poly-MF **б** (**a** – красным **б** – синим). Мольное соотношение реагентов C_{60} :S-Hal:DBU а) 1:0.5:0.75; б) 1:1:1.5; в) 1:2:3.5; г) 1:4:6.5 моль:моль:моль

Как видно из рис. 1 реакция Бингеля, в случае использования более разветвлённого субстрата **a**, проходит быстрее, т.к. точка равновесия достигается раньше, более того выход моно-аддукта в этом случае составляет 60% (при использовании двукратного избытка функционализирующего адденда), что превышает максимальную конверсию моно-аддукта, составляющую 45% при взаимодействии с фуллереном четырехкратного избытка субстрата **b**.

Таким образом, использование стерически более затрудненного адденда **a** позволяет добиться высокой скорости накопления целевого моно-аддукта, избегая образования побочных аддуктов полиприсоединения.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 20-33-90242/20).

© Гордеев Д.Н., Убайдзода С.Н., Саттарова А.Ф., 2023

УДК 541.14:547.551.2

АНТИОКСИДЛИТЕЛЬНАЯ АКТИВНОСТЬ СОКА ПЛОДОВ ЦИТРУСОВЫХ, ВЫРАЩЕННЫХ В УФИМСКОМ ЛИМОНАРИУМЕ

А.М. Гумерова, Г.Г. Гарифуллина, Р.Н. Насретдинова

Уфимский университет науки и технологии, г. Уфа, Россия

Плоды citrusовых богаты витаминами С, А, В1 и В6. В их кожуре содержатся эфирные масла, обладающие бактерицидными свойствами и флавоноиды, которые являются природными антиоксидантами. В соке citrusовых содержатся лимонная, аскорбиновая, яблочная кислоты, рутин, Д-лимонен и группа витаминов. Известно, что 100г лимона содержит в своем составе половину суточной дозы витамина С, который снижает риск развития сердечно-сосудистых заболеваний человека.

Целью нашей работы является исследование антиоксидлительных свойств сока 13 различных сортов плодов citrusовых, выращенных в Уфимском лимонариуме, который является учебно-опытным хозяйством ГБПОУ «Уфимского лесотехнического техникума», а также один покупной лимон из Турции. Антиоксидлительную активность сока citrusовых тестировали на модельной реакции окисления этилбензола. Инициатором реакции выступал предварительно очищенный азодиизобутилонитрил (АИБН). Скорость процесса окисления модельного субстрата этилбензола измеряли на сверхчувствительной манометрической дифференциальной установке (УМД). В ходе протекания реакции окисления этилбензола в реакторе, манометрический датчик считывает количество поглощенного кислорода и выводит данные в виде кинетической кривой поглощения кислорода.

По данным кинетических кривых вычислили скорость поглощения кислорода при окислении этилбензола без добавок и с добавками сока исследованных цитрусовых. Установлено, что добавки сока цитрусовых приводят к снижению скорости поглощения кислорода. Эффект снижения скорости окисления этилбензола зависит как от объемной доли сока в окисляющейся системе, так и от сорта цитрусовых. Так сок из папая, добавленный в объемной доле в 0.25%, снижает скорость окисления этилбензола в 3 раза. Антиокислительная активность сока покупного лимона значительно уступает в эффективности семи сортам плодов цитрусовых из уфимского лимонариума. Наиболее эффективный антиоксидант из изученных плодов цитрусовых - «папайя», наименее эффективный - сорт лимона «Урман».

Таким образом, содержание компонентов, обладающих антиокислительными свойствами, сильно зависит от степени зрелости плодов цитрусовых, от места произрастания и их сорта. Цитрусовые являются нетоксичным и перспективным сырьем для создания лекарственных препаратов и косметических средств.

© Гумерова А.М., Гарифуллина Г.Г., Насретдинова Р.Н., 2023

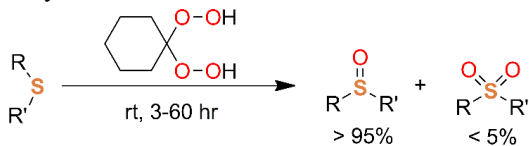
УДК 57.037

ОКИСЛЕНИЕ ТРЕТ-АМИЛЭТИЛСУЛЬФИДА ГЕМ-ДИГИДРОПЕРОКСИДОМ

Г.Д. Долгов, А.С. Ерастов, И.В. Сафарова

Уфимский университет науки и технологий, Уфа, Россия

Сульфоксиды – важный класс органических соединений. Функциональная группа $-S(O)-$ присутствует во многих лекарствах и пестицидах. Одним из основных способов их получения является окисление соответствующих сульфидов. Однако использование многих окислителей часто приводит к переокислению до сульфонов, что делает разработку новых методов их синтеза важной задачей. Удобным окислителем является гем-дигидропероксид, так как он растворим в большинстве органических растворителей и работает селективно с высоким выходом основного продукта в мягких условиях.

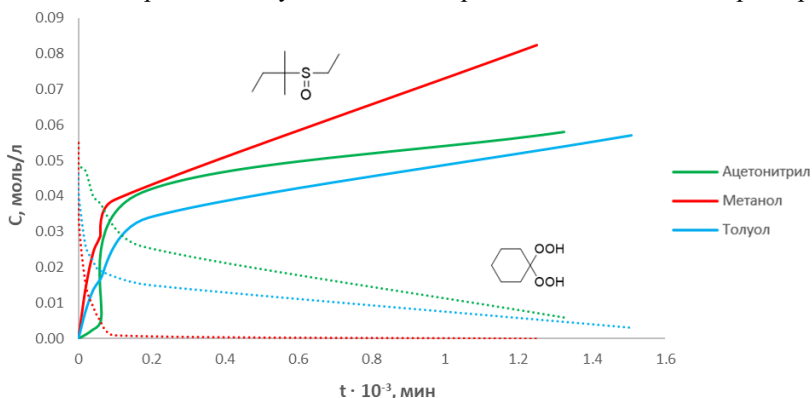


R, R' =alkyl, Ph, Bn

Solvent = MeOH, PhH

В работе [1] методом ядерного магнитного резонанса ^1H была проведена кинетическая оценка процесса образования трет-амилэтилсульфида ($t\text{-AmS(O)Et}$) из трет-амилэтилсульфида в трех различных растворителях с использованием 1,1-дигидропероксициклогексана. Полученные результаты показали, что наибольшая скорость образования продукта наблюдается в неполярном растворителе, тогда как в полярных растворителях скорость образования продукта снижается в ряду $\text{CHCl}_3\text{-MeOH-DMCO}$.

В настоящей работе кинетика реакции исследовалась методом хромато-масс-спектрометрии в среде ацетонитрила, метанола и толуола. Была обнаружена иная тенденция. Расходование гем-дигидропероксида и накопление $t\text{-AmS(O)Et}$ с наибольшей скоростью прошло в метаноле. Интересно, что реакция не остановилась после полного расхода гем-дигидропероксидов, что наталкивает на предположения о появлении нового участника окислительного процесса в ходе реакции, а также влиянии OH -группы протонодонорного растворителя на скорость протекания процесса. Кинетические кривые в толуоле и ацетонитриле имеют сложный характер.



Кинетические кривые расходования гем-дигидропероксида и накопления $t\text{-AmS(O)Et}$ (н.у.)

В ходе эксперимента было установлено, что в течение 20 часов выход продукта в метаноле составил около 80%, в то время как в других растворителях выход составил около 50%. Это демонстрирует, что выбор растворителя может значительно влиять на кинетику реакции образования $t\text{-AmS(O)Et}$.

Литература

- Grabovskii, S.A. Catalyst-Free Oxidation of Sulfides by gem-Dihydroperoxide under Mild Conditions // Synlett. — 2023. — Issue 07. — Volume 34.

СИНТЕЗ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОКОМПОЗИТОВ ПОЛИМЕТИЛОЛАКРИЛАМИД/AuNPs(TiO₂)

В.Г. Емельянова^{1,2}, Е.В. Щитовская^{1,2}, Л.Г. Колзунова²

¹Департамент химии и материалов ИНТУПМ ДВФУ, Владивосток, Россия

²Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия

Одним из приоритетных направлений развития современного материаловедения является формирование и применение нанокomпозитов полимер/наночастицы (НЧ) металлов или оксидов металлов в качестве антикоррозионных покрытий, антибактериальных материалов [1] и фотокатализаторов.

Целью работы является формирование полиметилолакриламдных (ПМАА) пленок с включением НЧ TiO₂ и Au. Формирование композитов проводили на катоде из нержавеющей стали AISI304 в режиме потенциостатического электролиза из водного раствора акриламида, формальдегида, N, N'-метиленбисакриламида, хлорида цинка с добавлением наночастиц TiO₂, золотохлористоводородной кислоты и Glucoson 650 EC [2]. Вспомогательный электрод (анод) – платиновая пластина, электрод сравнения – насыщенный хлоридсеребряный электрод ЭВЛ-1МЗ.

Для изучения проницаемости композитных полимерных пленок были сняты циклические вольтамперограммы (ЦВА) в 0,1 М LiClO₄ (рис. 1а) и 0,5 М K₄[Fe(CN)₆]/0,1 М LiClO₄ (рис. 1б).

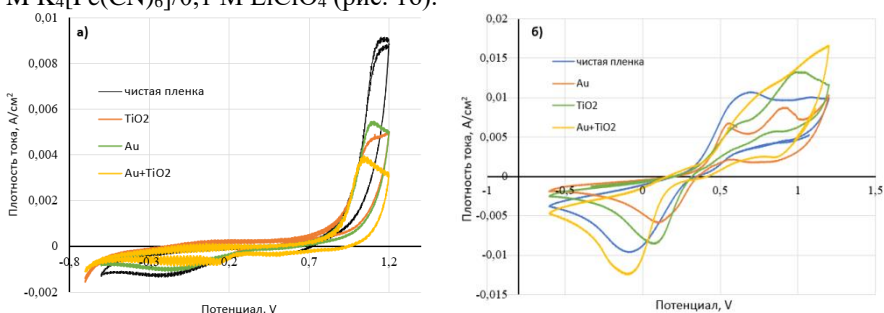


Рисунок 1. ЦВА в 0,1 М LiClO₄ (а), и в 0,5 М K₄[Fe(CN)₆]/0,1 М LiClO₄ (б)

Появление четко выраженного максимума на ЦВА кривых свидетельствует о диффузии электродеполяризатора через композитные пленки ПМАА/AuNPs (TiO₂) к катоду и его восстановлению. Как следует из рисунка 1, включение наночастиц TiO₂ и AuNPs в композит приводит к смещению потенциала восстановления K₄[Fe(CN)₆] в положительную область. Вместе с тем наблюдается снижение плотности тока восстановления депольризатора. Такой эффект может быть обусловлен

изменением макроструктуры композитной пленки. В случае внедрения TiO_2 в полимерную матрицу происходит частичное забивание пор полимера непроводящим диоксидом титана, тогда как в присутствии AuNPs формируется более плотная композитная пленка, набухаемость которой ниже. В результате в обоих случаях скорость диффузии $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ через композитную пленку и соответственно плотность тока восстановления деполяризатора уменьшаются по сравнению с ПМАА матрицей.

Полученные результаты позволяют сделать вывод, что благодаря своей диффузионной проницаемости композитные пленки могут быть использованы в качестве электросенсоров или фотокатализаторов.

Спектры поглощения ПМАА пленок и композитов на их основе представлены на рис. 2. Как видно из спектра, в области 525 нм наблюдается пик, характерный для наночастиц золота.

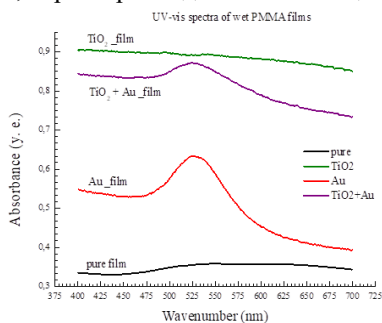


Рисунок 2. Спектры поглощения ПМАА, ПМАА/ TiO_2 и ПМААAuNPs

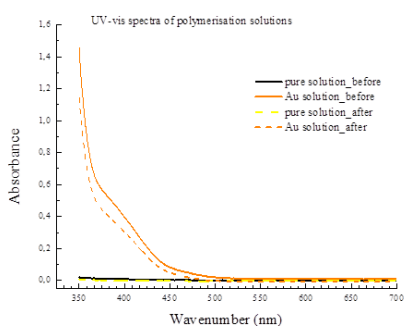


Рисунок 3. UV-vis спектры раствора электролита до и после полимеризации

Измерена оптическая плотность раствора электролита с наночастицами AuNPs до и после полимеризации (рис. 3). Установлено, что оптическая плотность уменьшается после полимеризации, что указывает на то, что в процессе формирования композита ПМАА/AuNPs часть HAuCl_4 расходуется на восстановление НЧ золота в полимере.

Литература

1. Antibacterial Effect and Biodegradation of Electrosynthesized Polymethylolacrylamide Films / L. Kolzunova // Polymer Engineering and science – 2017. – P. 721.
2. Колзунова Л.Г. Электрохимический синтез и свойства композита полиметилоакриламид/ TiO_2 / Л. Г. Колзунова, А. К. Рунов // Вестник ДВО РАН. – 2018. – № 5.

© Емельянова В.Г., Щитовская Е.В., Колзунова Л.Г., 2023

ОСОБЕННОСТИ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ КОМПЗИТНЫХ ПЛЕНОК НА ОСНОВЕ ПОЛИСТИРОЛА, ДОПИРОВАННОГО АНИЗОМЕТРИЧНЫМИ КОМПЛЕКСАМИ ТВ(III) И ЕВ(III)

Р.М. Зиятдинова, А.А. Лещёва, А.С. Крупин, А.А. Князев,
Ю.Г. Галяметдинов

Федеральное государственное бюджетное учреждение высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет», Казань, Россия

В последние десятилетия внимание исследователей из различных областей науки и техники привлекают координационные соединения Ln(III), обладающие монохроматической люминесценцией с высоким квантовым выходом, большим Стоксовым сдвигом и длительным временем жизни возбужденных состояний [1]. Внедрение в матрицу полимера комплексов Ln(III) приводит к улучшению фотолюминесцентных свойств, повышению термостабильности и механической прочности [2], что позволяет сделать процессы создания таких материалов более технологичными. В связи с вышесказанным, получение и исследование новых композитных материалов на основе координационных соединений Ln(III) и полимеров является весьма интересной и актуальной задачей. В работе описаны пленки на основе полистирола, допированного анизометричными комплексами Eu(III) и Tb(III) (рис. 1а), полученные путем напыления при вращении из раствора в толуоле.

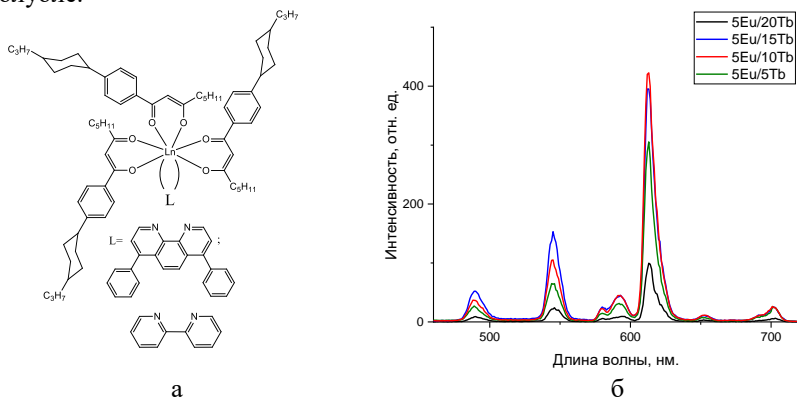


Рисунок 1. Структурные формулы комплексов Ln(III), где Ln=Eu(III), Tb(III) (а); Спектр люминесценции композитных пленок (б)

Исследованы оптические свойства пленок с различным содержанием анизометричных комплексов Eu(III) и Tb(III) в полимерной матрице и

установлен механизм преобразования УФ-излучения. Показано, что при одновременном введении двух комплексов Ln(III) в спектрах люминесценции наблюдаются полосы переходов обоих ионов лантаноидов(III) (рис. 16). При исследовании концентрационной зависимости интенсивности люминесценции пленок, которые содержали 5% масс. комплекса Eu(III) и комплекс Tb(III), с содержанием 5-20% масс., было обнаружено, что при увеличении содержания комплексов Tb(III) происходит возрастание интенсивности излучения обоих ионов (рис. 16), обусловленное переносом энергии с комплекса Tb(III) на комплекс Eu(III). С увеличением концентрации комплекса Tb(III) от 5% до 20% масс., интенсивность излучения пленочных материалов возрастает нелинейно и достигает максимума при 10% масс. Дальнейшее допирование люминофора в матрицу полимера приводит к процессам концентрационного тушения люминесценции. Наличие в структуре комплекса длинных углеводородных заместителей дает возможность варьировать соотношение компонентов в полимерном композите и добиться высокой эффективности излучения в широком интервале концентраций.

Полученные пленки могут найти применение в качестве светотрансформирующих материалов, эмиттеров прозрачных световых панелей и органических светодиодов, компонентов оптоволокна и материалов для перестраиваемых лазеров с изменяемым излучением в широком диапазоне длин волн.

***Благодарности** – Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках государственного задания на оказание государственных услуг (выполнение работ) от 29.12.2022 г. № 075-01508-23-00. Тема исследования «Создание научных основ получения новых мультифункциональных материалов широкого спектра применения».*

Литература

1. Knyazev A.A., Krupin A.S., Galyametdinov Y.G. Luminescence behavior of PMMA films doped with Tb (III) and Eu (III) complexes // Journal of Luminescence. – 2022. – V. 242. – P. 118609.
2. Knyazev A.A., Krupin A.S., Gubaidullin A.T., Galyametdinov Yu.G. Optical and structural characteristics of PMMA films doped with a new anisometric Eu(III) complex // Acta Cryst. B. – 2019. – V. 75 – №4. – 570-577.

© Зиятдинова Р.М., Лещёва А.А., Крупин А.С.,
Князев А.А., Галяметдинов Ю.Г., 2023

УДК 544.63

УСТАНОВЛЕНИЕ ПАРАМЕТРИЧЕСКИХ ЗАВИСИМОСТЕЙ ОБРАБОТКИ МЕТАЛЛОВ ЭЛЕКТРОЛИТНО-ПЛАЗМЕННЫМ МЕТОДОМ

В.Р. Иванов, Р.Б. Бакирова, Е.Д. Рябков

*Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова,
МИРЭА – Российский технологический университет, Москва, Россия*

Плазменные процессы в последнее время стали чаще использоваться для модификации и обработки различных металлических поверхностей. Однако многие плазменные методы ресурсозатратны и требуют специализированного высокотемпературного оборудования. Электролитно-плазменная технология, хоть и относится к плазменным процессам, не требует сложных систем и гораздо выгоднее по энергозатратам. Данная технология имеет огромный потенциал применения в нефтяной, аэрокосмической и электротехнической промышленности, так как плазменная обработка позволяет очищать и модифицировать металлические поверхности сложной геометрии[1].

В основе технологии лежит относительно новый электрохимический процесс – «плазменный электролиз». В отличие от классического электролитического процесса, при котором, согласно упрощенной модели, граница раздела электрод-электролит представляется двухфазной системой, в рассматриваемом процессе существенное влияние оказывают взаимодействия, протекающие с участием газовой среды, окружающей электроды, и в поверхностных слоях[2].

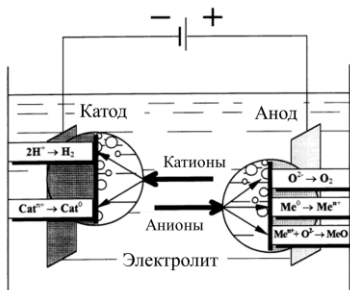


Схема 1. Электродные процессы при электролизе водных растворов.

В настоящей работе исследование проводили в режиме катодного плазменного электролиза, поскольку по сравнению с анодным процессом протекает меньшее количество параллельных взаимодействий.

Для достижения стабильного горения плазменных разрядов провели исследование влияния некоторых технологических параметров на электролитно-плазменный процесс. Далее приведены зависимость удельной электропроводности от концентрации электролита и зависимость напряжения зажигания от температуры. Нам удалось значительно снизить напряжение

зажигания относительно литературных данных, что делает процесс более энергоэффективным.

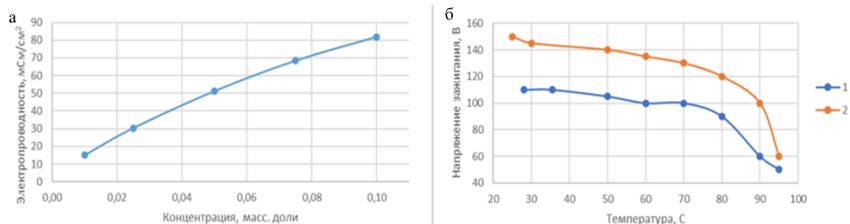


Рисунок 1. а – Зависимость удельной электропроводности от концентрации электролита; б – зависимость напряжения зажигания от температуры: 1 – полученные экспериментальные данные; 2 – литературные данные[2].

В дальнейшем планируется проведение исследований параметрических зависимостей для стационарного и динамического горения от площади и геометрии обрабатываемой детали, взаимного расположения электрода и противоиэлектрода.

Литература

1. Aliofkhaezrai M., Rouhaghdam A.S., Gupta P. Nano-fabrication by cathodic plasma electrolysis // *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*. 2011. Т. 36. № 3. С. 174–190.
2. Yerokhin A.L. и др. *Plasma electrolysis for surface engineering*, 1999. 73–93 с.

© Иванов В.Р., Бакирова Р.Б., Рябков Е.Д., 2023

УДК 544.332

КАЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ОТВЕРЖДЕНИЯ ЭПОКСИДНОГО КОМПОЗИТА В ИЗОТЕРМИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ

К.О. Ильинова, А.П. Сафронов

Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург, Россия

Эпоксидные композиты широко представлены в промышленности и в самых разнообразных материалах и изделиях, окружающих человека в современном мире. В качестве полимерной матрицы композитных материалов используются эпоксидные смолы (ЭС), которые легко отверждаются, образуя сетчатую структуру полимерной матрицы.

Целью данной работы являлось калориметрическое исследование энтальпии отверждения эпоксидной смолы в изотермических условиях с помощью метода дифференциальной сканирующей калориметрии.

Исследовали процесс отверждения эпоксидной смолы ЭД-20. В качестве отвердителя использовали метафенилендиамин (МФДА) в соотношении (ЭС:МФДА) – 5:1. Тепловые эффекты отверждения измеряли с помощью дифференциального сканирующего калориметра SETARAM DSC-131. Измерения проводили в следующем температурном режиме: регистрация

термограмм ДСК начиналась с температуры -10°C , далее в режиме линейного нагрева со скоростью 5 К/мин поднимали температуру до определенного значения, которое поддерживали постоянным в течение 180 мин . За это время происходило отверждение ЭС при заданной температуре. После этого в режиме линейного разогрева со скоростью 5 К/мин поднимали температуру до 250°C . Исследовали изотермическое отверждение при температурах $65, 70, 80, 85, 90, 95, 100, 105, 110, 120^{\circ}\text{C}$.

На рисунке 1 в качестве примера представлены термограммы отверждения при разных температурах.

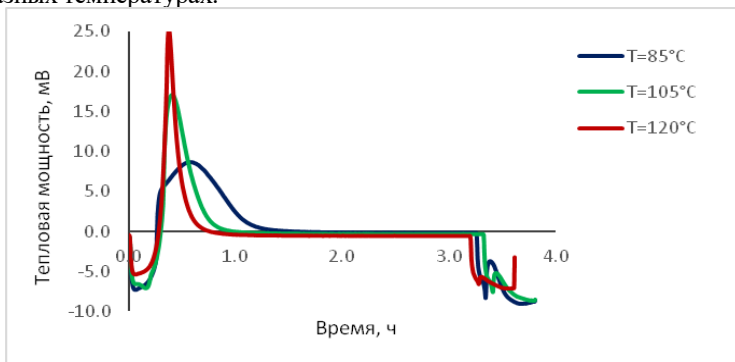


Рисунок 1. Термограммы отверждения эпоксидной смолы ЭД-20 метафенилдиамином при температурах $88, 105$ и 120°C

Было обнаружено, что процесс отверждения ЭС происходит в два этапа. На первом этапе в изотермическом режиме происходит лишь частичное отверждение образца, на втором этапе в процессе политермического линейного нагрева реализуется доотверждение эпоксидного композита.

При выбранных температурах нагрева в изотермическом режиме процесс отверждения протекает не в полном объеме. Это может быть связано с процессом стеклования полимерной матрицы композита. В процессе сшивания эпоксидной смолы происходит уменьшение подвижности образующейся полимерной сетки. В результате этого полимерная сетка может перейти в стеклообразное состояние, в котором полимерные цепи полностью теряют свою конформационную подвижность. Как следствие, процесс отверждения прекращается.

Чтобы возобновить процесс отверждения, необходимо нагреть частично отвержденный композит выше температуры его стеклования. Чем выше температура изотермического статирования, тем дольше сохраняется конформационная подвижность сетки, и тем более полно протекает процесс отверждения.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант 20-12-00031).

© Ильинова К.О., Сафронов А.П., 2023

УДК 544.165:615.22

НОВЫЕ ИНГИБИТОРЫ ИЗОФОРМ ЦИКЛООКСИГЕНАЗ НА ОСНОВЕ НЕКОТОРЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ПИРАЗОЛА

Д.И. Исламов, В.Р. Хайруллина, Ю.З. Мартынова, Л.С. Максимов
Уфимский университет науки и технологии, г. Уфа, Россия

12-Липоксигеназы (12-ЛОГ) участвуют в процессе окисления. Целью настоящей работы был виртуальный скрининг некоторых производных пирозола (ChEMBL1235806, ChEMBL27733, ChEMBL29620, ChEMBL29899, ChEMBL1652453, ChEMBL3601277, ChEMBL1766285, ChEMBL29766, ChEMBL29840, ChEMBL129021) и поиск среди них потенциальных ингибиторов изоформ циклооксигеназ (ЦОГ-1/ЦОГ-2).

Исследования проводились методом молекулярного докинга с помощью программ: Autodock 4.2.6 и Autodock Vina 1.2.0. Коды макромолекул белков – 3N8X и 1PXX для ЦОГ-1 и ЦОГ-2, соответственно. В ходе расчетов молекулы белков были жесткими в то время как молекулы лигандов были подвижными. Размер трехмерного бокса, в который проводили позиционирование лигандов, со-ставлял 22 Å. За центр бокса принимали положения нативных лигандов: нимесулида для ЦОГ-1 и диклофенака для ЦОГ-2. Расчёты проводились параметрами по умолчанию.

Установлено что 9 из 10 изученных лигандов, за исключением соединения ChEMBL1652453 могут быть эффективными, но неселективными ингибиторами обеих изоформ циклооксигеназ.

Таблица 1. Энергия связывания производных пирозола с активными центрами изоформ циклооксигеназ

Шифр	COX-1		COX-2	
	E _{bind} , ккал/моль		E _{bind} , ккал/моль	
	Autodock 4.2.6	Autodock Vina 1.2.0	Autodock 4.2.6	Autodock Vina 1.2.0
ChEMBL1235806	-10.52	-9.57	-7.72	-9.65
ChEMBL27733	-7.19	-2.40	-6.35	-3.72
ChEMBL29620	-9.24	-8.70	-9.68	-10.83
ChEMBL29899	-10.46	-10.31	-10.44	-11.07
ChEMBL1652453	-1.54	2.32	-7.21	-3.25
ChEMBL3601277	-10.84	9.50	-11.09	-10.10
ChEMBL1766285	-11.75	-9.72	-8.77	-9.57
ChEMBL29766	-9.55	-9.05	-9.67	-11.34
ChEMBL29840	-10.29	-9.35	-10.41	-9.20
ChEMBL129021	Не комплементарно	-7.42	-9.95	-11.01

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 19-73-20073, <https://rscf.ru/project/19-73-20073/>.

Литература

1. Хазимуллина Ю. З., Гимадиева А.Р., Хайруллина В.Р., Зайнуллина Л.Ф., Вахитова Ю.В., Мустафин А.Г. Синтез и исследование противовоспалительной активности новых производных пиримидина – ингибиторов изоформ циклооксигеназ // Биоорганическая химия, 2022. – Т. 48, № 5. – С. 569–579.
2. Akhmadiev N., Mescheryakova E., Khayrullina V., Khalilov L., Akhmetova V. DOS strategy, crystal structure and in-silico evaluation of the anti-inflammatory activity of hydroxysulfanilazole derivatives // Journal of the Chinese Chemical Society, 2022. – V. 69, №11. – P. 1954-1967.

© Исламов Д.И., Хайруллина В.Р., Мартынова Ю.З., Максимов Л.С., 2023

УДК 544.723.2

СОРБЦИЯ ТРИТЕРПЕНОВЫХ САПОНИНОВ НА ПРИРОДНОМ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТЕ-ХИТОЗАНЕ В РАВНОВЕСНЫХ УСЛОВИЯХ

У.С. Ищенко, А.А. Стребкова, Н.В. Мироненко

Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия

Инновационным направлением в технологии изготовления лекарственных средств, является сорбционное связывание с использованием матриц-энтеросорбентов, важным преимуществом которого является снижение порога токсичности сорбатов при сохранении, а возможно, и усилении фармакологического эффекта. Соединениями природного происхождения, обладающими широким спектром терапевтического действия, являются тритерпеновые сапонины. В качестве полимерного носителя в последнее время особую популярность приобретает хитозан.

Объектами исследований являлись образцы тритерпеновых сапонинов. Концентрацию сапонинов в растворе определяли спектрофотометрическим методом. В качестве сорбента был выбран хитозан, используемый как биологически активная добавка к пище.

Полученные изотермы сорбции сапонинов приведены на рис.1 На изотерме QS наблюдаются три участка: при малых концентрациях равновесного раствора изотерма линейна. Можно предположить, что при сорбции сапонины из растворов с концентрациями до KKM_1 энергетически выгодной является плоская ориентация молекулы, при которой один углеводородный радикал прочно удерживается хитозаном за счет электростатических сил, а второй, гидратированный, слабо взаимодействует с поверхностью.

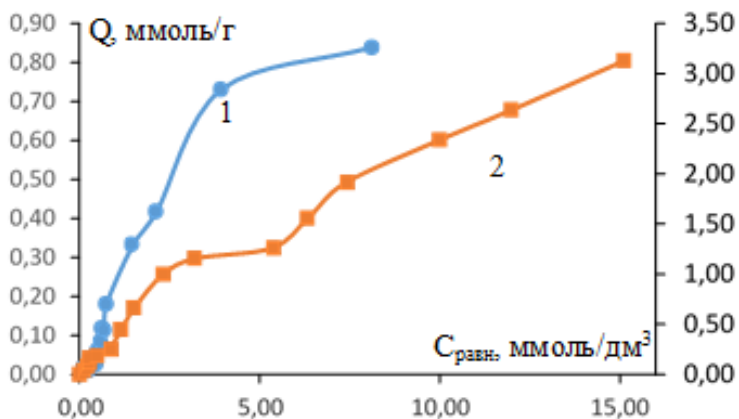


Рис. 1. Изотермы сорбции сапонина *Sapindus Mukorossi* (1) и *Quillaja Saponaria* (2) на хитозане

После образования мономолекулярного адсорбционного слоя происходит переход от параллельной ориентации молекул, к ориентации молекул, нормальной к поверхности сорбента. Дальнейшее увеличение концентрации раствора сапонина приводит к резкому росту изотермы, что связано со структурной перегруппировкой молекул в фазе хитозана, с последующим изменением размера и формы мицелл. Одним из факторов, влияющим на сорбцию ПАВ является температура, при которой протекает процесс. По экспериментальным значениям коэффициента сорбционного равновесия оценивали термодинамические параметры сорбции.

Таблица 1. Равновесные характеристики сорбции в системе «водный раствор сапонина – хитозан»

Т, К	К'	ΔH , кДж/моль	ΔG , кДж/моль	$T \cdot \Delta S$, кДж/моль
298	1520	-14,9	-18,1	3,2
313	1140	-11,4	-18,3	3,4
353	740		-19,4	8,0

Расчёты показали (табл. 1), что повышение температуры приводит к уменьшению константы адсорбционного равновесия, что свидетельствует о снижении энергии взаимодействия молекул сапонина с поверхностью сорбента. Отрицательные значения энергии Гиббса (ΔG) свидетельствуют о самопроизвольном протекании процесса сорбции. Значения энергии лежат в интервале $-\Delta G = 18,1 \div 19,4$ кДж/моль, что подтверждает ранее установленную природу взаимодействий при адсорбции сапонина на

хитозане (ионно-координационные взаимодействия и Н-связи). Процесс поглощения сапонина является экзотермическим.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания ВУЗам в сфере научной деятельности на 2023–2025 годы, проект № FZGU-2023-0009.

Литература

1. Сорбция сапонина *quillaja saponaria molina* хитозаном в равновесных условиях Смусева С.О., Мироненко Н.В., Брежнева Т.А., Селеменев В.Ф., Гречкина М.В. Журнал общей химии. 2017. Т. 87. № 8. С. 1367-1373.
2. Компьютерное моделирование взаимодействия тритерпеновых гликозидов с природным полимером – хитозаном Мироненко Н.В., Смусева С.О., Брежнева Т.А., Селеменев В.Ф., Нечаева Л.С. Журнал общей химии. 2016. Т. 86. № 11. С. 1885-1892.
3. Особенности кинетики сорбции сапонина *quillaja saponaria molina* хитозаном Мироненко Н.В., Смусева С.О., Брежнева Т.А., Селеменев В.Ф., Нечаева Л.С., Бутырская Е.В. Коллоидный журнал. 2017. Т. 79. № 2. С. 166-173.

© Ищенко У.С., Стребкова А.А., Мироненко Н.В., 2023

УДК 612.396.175

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТРУКТУРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК АССОЦИАТОВ В МИЦЕЛЛЯРНЫХ ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ТРИТЕРПЕНОВЫХ САПОНИНОВ

У.С. Ищенко, В.А. Кононова, Н.В. Мироненко

Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия

Наличие в молекуле сапонинов гидрофобного агликона и соединенных с ним гликозидной связью полярных углеводов свидетельствует о высокой поверхностной активности, выражающейся в высокой пенообразующей способности. Факт существования мицелл гликозидов не вызывает сомнений, однако вопрос относительно их формы и особенностей строения и поведения в растворе до настоящего времени выяснен не до конца [1].

Объектами исследования являлись образцы тритерпеновых сапонинов-производных β -амирина: *Quillaja Saponin*, выделенный из мыльного дерева, и *Sapindus Mukorossi*, производства Acros Organics, различающиеся по природе функциональных групп, молекулярной массе, количеству углеводных цепочек. Поверхностное натяжение водных растворов измеряли методом подсчета капель (сталагмометрический метод) и методом отрыва кольца. Вязкость исследуемых растворов сапонинов измеряли с использованием вискозиметра Оствальда – Пинкевича. Для определения размеров (гидродинамических радиусов) агрегатов гликозидов использовали метод динамического рассеяния света.

Используя зависимость σ (С), рассчитывали изотерму адсорбции Ленгмюра. Зная величину A_{∞} , были рассчитаны параметры адсорбционного

слоя – площадь, приходящаяся на 1 молекулу в насыщенном адсорбционном монослое S_m и толщина адсорбционного слоя h .

$$S_m = 1/(A_{\infty} N_a) = 1,29 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2 = 129 \text{ нм}^2,$$

$$h = A_{\infty} \cdot M / \rho = 2,97 \text{ нм}.$$

Экспериментально показано, что при введении электролита в раствор сапонина поверхностное натяжение понижается, что приводит к сдвигу точки критической концентрации мицеллообразования в сторону меньших концентраций.

Результаты измерения вязкости водных растворов сапонина *Sapindus Mukorossi* и *Quillaja Saponaria* проиллюстрированы на рисунке 1. При некоторой концентрации сапонина на кривой наблюдается излом приведенной вязкости, обусловленный изменением структуры и свойств молекул ПАВ. Точку перегиба (локальный минимум) принимали за критическую концентрацию мицеллообразования. Для нахождения коэффициентов диффузии использовали уравнение Стокса-Эйнштейна. Для определения коэффициентов диффузии цилиндрических частиц использовали соотношение Броерса.

Рассчитанное среднее значение коэффициентов диффузий для сферических мицелл составило $13,4 \cdot 10^{-12} \text{ м}^2/\text{с}$, для цилиндрических мицелл $8,7 \cdot 10^{-10} \text{ м}^2/\text{с}$.

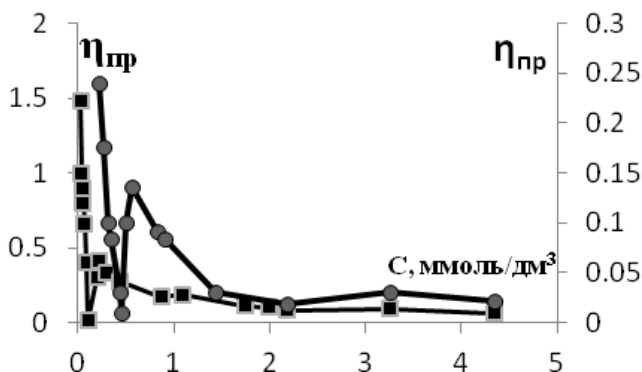


Рис. 1. График зависимости приведенной вязкости от концентрации раствора сапонина: 1 – сапонин *Quillaja*, 2 – сапонин *Mukorossi*

Получены результаты определения среднего размера частиц методом ДРС в области концентраций $0,43 \cdot 10^{-3}$ - $2,17 \text{ ммоль/дм}^3$. Для каждой концентрации наблюдаются изменения размеров частиц в пределах от 499 до 2200 нм. Общей закономерности изменения размера частиц с увеличением концентрации не наблюдается. По-видимому, это связано с

динамическим характером мицеллярной микрофазы, т. е. способностью к полиморфным превращениям [2,3].

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания ВУЗам в сфере научной деятельности на 2023–2025 годы, проект № FZGU-2023-0009.

Литература

1. Муртазина Л.И. Самоассоциация в водных растворах некоторых биологически важных и поверхностно-активных веществ в области низких концентраций : дис. на соискание ученой степени канд. хим. наук / Л.И. Муртазина ; Ин-т органической и физической химии им.А.Е. Арбузова Казанского научного центра РАН. – Казань, - 2009 – 184с.
2. Хохлов А.Р. Самоорганизация в ион-содержащих полимерных системах /А.Р. Хохлов, Е.Е. Дормидонтова // Успехи физических наук. – 1997 – Т.167 №2. – С. 113-128.
3. Свойства супрамолекулярных наноассоциатов, образующихся в водных растворах низких и сверх низких концентраций биологически активных веществ / А. И. Коновалов [и др.] // Доклады академии наук. – 2009 Т. 428, №1. – С. 488-490.

© Ищенко У.С., Кононова В.А., Мироненко Н.В., 2023

УДК 544.72+66

АЛГОРИТМ РЕШЕНИЯ ОБРАТНОЙ КИНЕТИЧЕСКОЙ ЗАДАЧИ ИОННО-КООРДИНАЦИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ДИЕНОВ

А.Г. Кагарманова, В.М. Янборисов

ФГБОУ ВО УУНУТ, Уфа, Россия

Цель: Разработка алгоритма решения обратной кинетической задачи ионно-координационной полимеризации диенов.

Материалы и методы: на примере полимеризации изопрена в присутствии каталитической системы $GdCl_3 \cdot n(i-C_3H_7OH)$ – ТИБА [1] построили кинетическую модель путем анализа экспериментальных данных по конверсии мономера и ГПХ. Методом Монте-Карло провели моделирование полимеризации с формированием ММР.

Результаты: Для построения кинетической модели полимеризации изопрена был проведен анализ экспериментальных данных по конверсии мономера и ГПХ. Провели моделирование полимеризации методом Монте-Карло по двум моделям: с «мгновенным» и «медленным» иницированием. Каждой из модели соответствует система дифференциальных уравнений (СДУ), описывающих скорости реакций.

В ходе работы были сделаны следующие выводы:

1. Определение значений кинетических параметров модели с «мгновенным» иницированием следует осуществлять поэтапно:
 - из максимального значения ММ из ММР ГПХ вычислить минимальное значение константы скорости реакции роста цепей k_p ;

- в соответствии с [2] провести аппроксимацию конверсионной зависимости и определить значение активности роста цепей $A_p = k_p [АЦ]_0$, вычислить значение начальной концентрации активных центров $[АЦ]_0 = A_p / k_p$;

- путем аппроксимации зависимости среднечисленной степени полимеризации от времени определить значение константы скорости реакции передачи цепи на мономер k_m ;

- при различных значениях $[АЦ]_0$ и соответствующих значениях констант k_p и k_m смоделировать методом Монте-Карло эволюцию ММР полимера и проверить ММР на отсутствие пиков Пуассона и соответствие модельного ММР с экспериментальным в различные моменты полимеризации.

2. Для определения значений кинетических параметров модели с «медленным» иницированием разработали следующий алгоритм:

- провести аппроксимацию экспериментальной конверсионной зависимости решением СДУ, варьируя параметры k_i (константа скорости реакции иницирования), k_p , $[ПЦ]_0$ (начальная концентрация предреакционных центров);

- провести аппроксимацию экспериментальной зависимости среднечисленной степени полимеризации решением СДУ, варьируя параметр k_m при фиксированных k_i , k_p , $[ПЦ]_0$;

- провести контроль модельного ММР, рассчитанного при различных значениях k_i , k_p , k_m , $[ПЦ]_0$ на наличие пиков Пуассона.

3. Независимо от модели «мгновенного» или «медленного» иницирования, константы скорости реакций роста и передачи цепей, а также начальная концентрация АЦ или ПЦ могут быть оценены путем аппроксимации зависимостей конверсии мономера и среднечисленной степени полимеризации от времени полимеризации с совместным анализом эволюции модельных ММР в ходе полимеризации.

Литература

1. Стяжкин Д.В., Плотникова Н.В., Янборисов В.М., Захарова Е.М., Мингалеев В.З., Колесов С.В., Захаров В.П. Кинетическое обоснование низкой активности катализаторов на основе изопропольных солятов хлорида гадолиния в полимеризации изопрена / Д.В. Стяжкин, Н.В. Плотникова, В.М. Янборисов, Е.М. Захарова, В.З. Мингалеев, С.В. Колесов, В.П. Захаров // Кинетика и катализ. – 2022. – Т.63. - № 5. – С. 552-558.
2. Янборисов В.М. К определению констант скоростей реакций при цепной полимеризации / В.М. Янборисов // Вестник технологического университета - 2021. - Т.24. - № 2. – С. 28-31.

© Кагарманова А.Г., Янборисов В.М., 2023

УДК 546.22. -121, 661.152, 631.8

ИЗУЧЕНИЕ СОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ ВЫСОКОДИСПЕРСНОГО
КАОЛИНА ПО ОТНОШЕНИЮ К ИОНАМ
ЛАНТАНА (III) И ТЕРБИЯ (III)

А.Ф. Камалова, Р.Р. Ильясова

Уфимский университет науки и технологий, Россия, Уфа

Редкоземельные металлы (РЗМ), благодаря своим физико-химическим свойствам, являются необходимыми материалами для развития таких отраслей промышленности, как ракетостроение, атомная промышленность, радиоэлектроника и др. Ежегодно наблюдается резкий рост спроса на редкоземельные металлы так, что в настоящее время имеется дефицит редкоземельных металлов.

Источником получения редкоземельных металлов являются полиметаллические руды. Второй путь получения редкоземельных металлов – это переработка промышленных жидких отходов, часто содержащих большое количество ценного металлического сырья.

Особое место в технологии извлечения металлов, содержащихся в промышленных отходах, включая жидкие, занимают сорбционные процессы с применением различных сорбентов. Однако имеющиеся сорбенты не всегда эффективны с точки зрения практики.

Цель работы состояла в изучении сорбционных свойств высокодисперсного каолина по отношению к ионам лантана (III) и тербия (III) из водных сред.

Высокодисперсный каолин получен механическим измельчением на ударно-центробежной мельнице, размер полученных частиц составил 1-10 мкм.

Авторами установлены оптимальные условия сорбции ионов частицами высокодисперсного каолина: рН 5,0 (кислая среда); температура 20°C, время установления сорбционного равновесия 60 минут, соотношение массы сорбента к объему водных растворов солей лантана и тербия 1:100.

При этом степень извлечения лантана (+3) и тербия (+3) частицами высокодисперсного каолина составила 92% и 85% соответственно, что выше почти в 2,5 раза по сравнению с исходным каолином природного происхождения с размером частиц около 100 мкм.

Таким образом, полученный механическим измельчением на ударно-центробежной мельнице каолин можно использовать для сорбционного извлечения лантана (+3) и тербия (+3) с высокой эффективностью извлечения из водных сред.

© Камалова А.Ф., Ильясова Р.Р., 2023

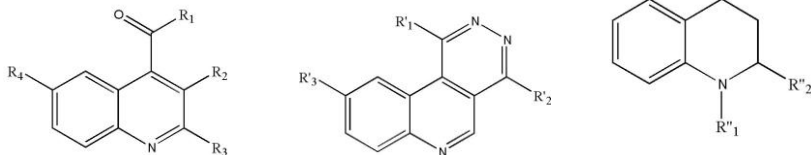
СРАВНИТЕЛЬНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ
ПАРАМЕТРОВ ПРОИЗВОДНЫХ ХИНОЛИНА, ПИРИДАЗИНА И
1.2.3.4-ТЕТРАГИДРОХИНОЛИНА

А.В. Капитонов, С.В. Курбатова

*Самарский национальный исследовательский университет имени академика
С.П. Королева, Самара, Россия*

Среди гетероциклических соединений, обладающих широким спектром биологической активности и играющих важную роль в процессах жизнедеятельности живых организмов, особое место занимают производные хинолина и тетрагидрохинолина, составляющие основу многих широко используемых лекарственных препаратов. Кроме того, разнообразие строения этих соединений и возможность участия в различных химических преобразованиях делает их удобными конструктивными блоками для синтеза структур с высокой биологической активностью. Введение различных заместителей и функциональных групп в основное хинолиновое ядро часто приводит к структурным деформациям, которые могут исказить геометрию молекул и, как следствие, изменять многие характеристики этих веществ и способствовать проявлению особенностей их химического поведения.

Целью настоящей работы явилось исследование влияния структурных изменений на физико-химические параметры производных хинолина, пиридазино[4,5-с]хинолина и 1.2.3.4-тетрагидрохинолина. Были проанализированы впервые синтезированные вещества, общие формулы которых приведены ниже.



Здесь R_1 – $-\text{OCH}_2\text{CH}_3$; R_2 – $-\text{CH}_3$; R_3 – $-\text{CH}_3$, $-\text{OH}$; R_4 – $-\text{Cl}$, $-\text{Br}$; R'_1 – $-\text{OH}$; R'_2 – $-\text{C}_6\text{H}_5$; R'_3 – $-\text{Br}$; R''_1 – $-\text{COCl}$; R''_2 – $-\text{OCH}_3$, $-\text{C}_6\text{H}_5$. Вещества синтезированы на кафедре органической химии Самарского государственного технического университета. Значения мольного объема (V), поляризуемости (α), липофильности ($\log P$), дипольного момента (μ) и др. рассчитывали с использованием библиотеки RdKit.

Как известно, подобные дескрипторы структурных параметров молекул, получаемые расчетным путем только на основании структурной формулы, широко используются в корреляционном анализе, особенно при исследовании влияния строения молекул на их хроматографическое

удерживание. В молекулах исследованных нами соединений присутствие атома (атомов) азота существенным образом сказывается на распределении π -электронной плотности, при этом наличие восстановленного и невосстановленного циклов в производных тетрагидрохинолина способствует перераспределению электронной плотности по сравнению с полностью ароматическими хинолинами и пиридазинами. Различия в электронной структуре данных соединений приводят к различиям в их характеристиках. Из полученных нами данных следует, что объем молекул исследованных веществ лежит в диапазоне $150 - 267 \text{ \AA}^3$ и оказывается минимальным для 3-метилхинолин-2-ола и максимальным для 4-(4-метоксифенил)-пиридазино[4,5-с]хинолин-1-ола. И в целом значения мольного объема и поляризуемости оказываются максимальными для производных пиридазина. При этом данные соединения являются наименее полярными, минимальное значение дипольного момента (0.78 D) соответствует 9-бром-4-фенилпиридазино[4,5-с]хинолин-1-олу. В целом диапазон изменения величины дипольного момента составляет $0.78 - 3.86 \text{ D}$ и определяется преимущественно природой заместителя и его положением в основном фрагменте молекулы. Природа основного фрагмента в наибольшей степени влияет на величины энергии гидратации и сольватации. Так, величина энергии гидратации для производных хинолина изменяется в среднем от ~ 40 до $\sim 80 \text{ кДж/моль}$, для производных пиридазина составляет в среднем $\sim 55 \text{ кДж/моль}$, а для тетрагидрохинолинов - $\sim 32 \text{ кДж/моль}$. При этом энергия сольватации максимальна для производных пиридазина ($500 - 800 \text{ кДж/моль}$), а для производных хинолина и тетрагидрохинолина лежит в пределах $150 - 350 \text{ кДж/моль}$.

На основании полученных данных можно сделать вывод о возможности участия исследованных соединений в том или ином виде межмолекулярных взаимодействий. Так, например, несколько большая поляризуемость фенилсодержащих производных по сравнению с метилсодержащими аналогами в определенной степени увеличивает склонность первых к дисперсионным взаимодействиям. Присутствие карбоксиалкилов вносит отрицательный вклад в величину липофильности, а алкильных и фенильных радикалов - положительный, таким образом, вследствие большей липофильности для соответствующих соединений сольвофобные взаимодействия должны быть выражены в большей степени. На величину дипольного момента существенное влияние оказывает присутствие атомов галогенов, однако, при этом необходимо учитывать и положение этих атомов в основном фрагменте молекулы. Надеемся, что полученные расчетные данные окажутся полезными в предстоящем исследовании механизма сорбции указанных соединений в условиях жидкостной хроматографии.

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ЗАМЕЩЕННЫХ
ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ SrMoO_4 СО СТРУКТУРОЙ ШЕЕЛИТАА.В. Климова^{1,2}, З.А. Михайловская^{1,2}, Е.С. Буянова¹¹Уральский федеральный университет имени первого Президента России

Б.Н.Ельцина, Екатеринбург, Россия

²Институт геологии и геохимии им. ак. А.Н. Заварицкого УрО РАН,

Екатеринбург, Россия

В настоящее время большое внимание уделяется твердым растворам общего состава ABO_4 ($A = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ или Pb ; $B = \text{Mo}$). Материалы на основе замещенных молибдатов стронция обладают широким спектром применения в современной химии. Такие соединения применяются в качестве матрицы для люминофоров; широко используются для изготовления электрических конденсаторов, диэлектрических резонаторов, устройств радиосвязи; благодаря возможности контролировать величину запрещенной зоны допированием могут выступать в качестве фотокатализаторов, активных в УФ и в видимой области света и демонстрируют катионный и анионный тип проводимости.

Целью данного исследования является изучение влияния совместного допирования висмутом и ванадием шеелитоподобных твердых растворов на основе молибдатов стронция на кристаллическую структуру и электропроводящие характеристики полученных соединений.

В ходе исследования по стандартной твердофазной технологии был получен ряд твердых растворов $\text{Sr}_{1-1.5x-y}\text{Vi}_{x+y}\Phi_x\text{Mo}_{1-y}\text{V}_y\text{O}_4$ и $\text{Sr}_{1-1.5x-y}\text{Vi}_x\Phi_x\text{Mo}_{1-y}\text{V}_y\text{O}_{4-d}$, где Φ —катионная вакансия. Отжиг смесей проводили в интервале температур 773–973 К в течение 12 часов на каждой стадии синтеза. Однофазность и структурные параметры твердых растворов были изучены методом порошковой рентгеновской дифракции.

Согласно результатам РФА установлено, что все исследуемые соединения имеют структуру шеелита и кристаллизуются в тетрагональной сингонии (пр. гр. I_4/a) при низких концентрациях допанта висмута до $x=0.4$. При дальнейшем добавлении висмута в систему возникает сверхструктурное упорядочение (пр. гр. I_4/a), природа которого была установлена с помощью полнопрофильного уточнения методом Ритвельда.

Полученные рентгеновские данные использовались для расчета параметров элементарных ячеек. Введение висмута и ванадия в систему привело к немонотонному сжатию элементарной ячейки всех полученных составов. Такое влияние допантов обусловлено меньшим радиусом их ионов

по сравнению с размерами ионов висмута и молибдена ($r\text{Sr}^{2+}_{\text{VIII}} = 1.26\text{\AA}$, $r\text{Bi}^{3+}_{\text{VIII}} = 1.17\text{\AA}$, $r\text{Mo}^{6+}_{\text{IV}} = 0.41\text{\AA}$, $r\text{V}^{5+}_{\text{IV}} = 0.355\text{\AA}$).

Исследование морфологии $\text{Sr}_{1-1.5x-y}\text{Bi}_x\text{Mo}_{1-y}\text{V}_y\text{O}_{4-d}$ методом сканирующей электронной микроскопии показало образование однородных порошков во всем концентрационном диапазоне, распределение элементов во всех составах равномерное. Проведено измерение объемной и расчет рентгенографической плотности образцов $\text{Sr}_{1-1.5x-y}\text{Bi}_x\text{Mo}_{1-y}\text{V}_y\text{O}_{4-d}$. Объемная плотность образцов была измерена методом гидростатического взвешивания. Анализ показал высокую плотность полученных твердых растворов в диапазоне 5.09–5.49 г/см³. Введение в систему более тяжелого иона висмута привело к повышению плотности брикетов с увеличением содержания допанта висмута в образцах.

Электропроводящие характеристики замещенных молибдатов измерены методом импедансной спектроскопии в диапазоне 923–573 К в режиме охлаждения. Анализ построенных по результатам обработки годографов импеданса температурных зависимостей электропроводности в аррениусовских координатах показал, что электропроводность катион-дефицитных твердых растворов $\text{Sr}_{1-1.5x-y}\text{Bi}_{x+y}\text{Mo}_{1-y}\text{V}_y\text{O}_4$ немонотонно растет с увеличением содержания висмута и ванадия в системе. Тогда как, ввод допантов в анион-дефицитную систему привел к понижению проводимости. Такое явление может быть связано с тем, что анионные вакансии препятствуют участию междоузельного кислорода в переносе заряда.

Измерение величины общей электропроводности системы $\text{Sr}_{1-1.5x}\text{Bi}_{x+y}\text{Mo}_{1-y}\text{V}_y\text{O}_4$ при различном парциальном давлении кислорода $p\text{O}_2$ позволили сделать вывод о наличии электронного вклада в проводимость, возрастающего при понижении парциального давления кислорода.

Наличие протонного вклада в проводимости исследуемых твердых растворов было обнаружено при измерении общей электропроводности во влажной атмосфере. Анализ полученных данных показал повышение электропроводящих свойств анион-дефицитной системы на 0.5 – 1 порядка в интервале температур 673–773 К. Для катион-дефицитных образцов значительного влияния на проводимость не обнаружено.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 20–73–10048.

© Климова А.В., Михайловская З.А., Буянова Е.С., 2023

ВЛИЯНИЕ ВНУТРЕННЕЙ ДИФфуЗИИ НА ИЗВЛЕЧЕНИЕ ИОНОВ ЦИНКА (II) АЛЮМОСИЛИКАТНЫМИ ПОРОДАМИ

Ю.А. Косяшников, А.В. Лысенко

Юго-Западный государственный университет, г. Курск, Россия

Известно, что все вещества, которые попадают в окружающую среду, в той или иной степени оказывают влияние на флору и фауну. С учетом этого факта, для отслеживания оптимального уровня элементов и соединений регламентом устанавливается их предельно-допустимая концентрация (ПДК), которая позволяет установить, наносит ли вред определенное вещество при взаимодействии с внешней средой [1-2].

Исключением не является и ионы цинка (II) – одного из распространенных тяжелых металлов, который обнаруживается в сточных водах, после обработки изделий, изготавливаемых из оцинкованных стальных листов [3-4].

Среди известных способов очистки водных растворов достаточно высокоэффективными и перспективными считаются сорбционные методы, широко применяемые для глубокой очистки сточных вод [5-6].

В связи с этим, в качестве сорбентов для извлечения ионов цинка (II) были исследованы алюмосиликатные породы Краснодарского края. По химическому составу они относятся к гидрослюдистым глинам ($\text{CaCO}_3 - 5,4-8,0\%$; $\text{Al}_2\text{O}_3, \text{Fe}_2\text{O}_3 - 22,76-25,36\%$; $\text{SiO}_2 - 47,37-52,45\%$) и имеют характерный темно-серый оттенок [7].

В работе использован метод одноступенчатой статической сорбции: в серию водных растворов с начальной концентрацией ионов Zn (II) равной $0,1 \text{ г/дм}^3$ и объемом $0,02 \text{ дм}^3$ помещали навески массой $0,6 \text{ г}$ следующих сорбентов:

- исходные алюмосиликаты Краснодарского края;
- алюмосиликаты Краснодарского края, обработанные $0,05 \text{ н.}$ раствором HCl;
- алюмосиликаты Краснодарского края, обработанные $0,05 \text{ н.}$ раствором H_2SO_4 .

Полученные смеси перемешивали на магнитной мешалке в течение 1-60 минут при комнатной температуре. Затем пробы фильтровали и определяли остаточную концентрацию ионов Zn (II) из водных растворов фотометрическим методом с сульфарсазеном на спектрофотометре ПЭ 5400УФ Промэколаб при $\lambda=540 \text{ нм}$ по стандартной методике. Эффективность сорбции (S, %) ионов Zn (II) из водных растворов алюмосиликатными породами рассчитывали по формуле [7-8]:

$$S = \frac{(C_0 - C_{\text{ост}}) \cdot 100\%}{C_0}, \quad (1)$$

где C_0 и $C_{\text{ост}}$ – начальная и остаточная концентрация ионов Zn (II) соответственно, г/дм^3 .

Сделать вывод о течение сорбции, а также соотнести относительные скорости сорбции ионов Zn (II) из водных растворов позволило представление экспериментальных данных как зависимость количества сорбированного вещества в момент времени (Γ_t) от времени ($t^{0,5}$). Внутренняя диффузия определяется уравнением:

$$\Gamma_t = K_d t^{0.5} + A, \quad (2)$$

где A - отрезок, отсекаемый прямой зависимости $\Gamma_t=f(t)$ на оси ординат; Γ_t - количество сорбированного вещества в момент времени t , ммоль/г; Константы скорости внутренней диффузии K_d определяют по тангенсу угла наклона зависимости $\Gamma_t-t^{0.5}$ к оси абсцисс.

Доказательством того, что стадией, лимитирующей сорбционный процесс, является внутренняя диффузия, служит соблюдение прямолинейной зависимости в координатах $\Gamma_t-t^{0.5}$ [9]. Зависимости $\Gamma_t-t^{0.5}$ сорбции алюмосиликатами Краснодарского края ионов $Zn(II)$ из водных растворов представлены на рисунке 1.

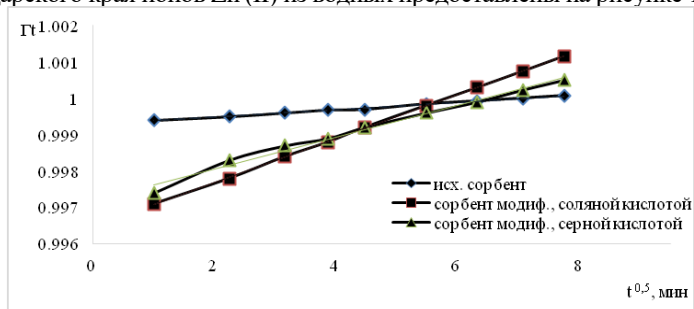


Рисунок 1. Зависимость Γ_t от $t^{0.5}$ при сорбции алюмосиликатами Краснодарского края ионов $Zn(II)$ из водных растворов

В результате обработки кинетических кривых сорбции алюмосиликатами Краснодарского края ионов $Zn(II)$ из водных растворов, были определены параметры, характеризующие внутреннюю диффузию процесса адсорбции, которые представлены в таблице 1.

Таблица 1. Параметры, характеризующие внутреннюю диффузию при сорбции алюмосиликатами Краснодарского края ионов $Zn(II)$ из водных растворов

Время, мин	Количество сорбированного вещества (Γ_t)		
	Исходный сорбент	Модифицированный сорбент 0,05 н. HCl	Модифицированный сорбент 0,05 н. H ₂ SO ₄
5	0,9995	0,9978	0,9983
10	0,9996	0,9984	0,9987
15	0,99968	0,9988	0,9989
20	0,9997	0,9992	0,9992
30	0,99985	0,9998	0,9996
40	0,99993	1,00029	1,00
50	1,000007	1,00074	1,00023
60	1,00007	1,00115	1,0005
K_d	0,0001	0,0006	0,0004
A	0,9993	0,9965	0,9974

Из полученных расчетных данных внутренней диффузии можно сделать заключение, что величина A больше толщины пленки, окружающей зерно адсорбента, из чего следует что внешняя диффузия оказывает большее воздействие на адсорбцию ионов цинка, а скорость внутренней диффузии уменьшается.

Константы скорости внутренней диффузии K_d мала, из-за того, что сопротивление внешней диффузии больше и все реакции проходят на поверхности исследуемого сорбента.

На основе результатов исследования можно сделать вывод, что ионы цинка можно извлекать алюмосиликатными породами и их модификациями.

Литература

1. Котова А.К., Лысенко А.В. Применение отходов дробильно-обогатительного комплекса для очистки сточных вод от катионных красителей // Химия и химическое образование: материалы III Международной научно-практической конференции. 2015. С. 77-79.
2. Косяшников Ю.А., Лысенко А.В. Кислотная модификация карбонатных пород при извлечении железа общего из водных растворов // Инновационные технологии, экономика и менеджмент в промышленности: сборник научных статей по итогам XII международной научной конференции. НИИП Медпромдеталь. Волгоград. 2021. С. 41-43.
3. Косяшников Ю.А., Яхнева В.О., Лысенко А.В. Внутренняя диффузия при извлечении ионов цинка (II) из водных растворов // Будущее науки - 2022: сборник научных статей 10-й Международной молодежной научной конференции. Курск, 2022. С. 293-296.
4. Косяшников Ю.А. Кислотная модификация карбонатных пород при извлечении цинка из водных растворов // Advanced research: problems and new approaches: сборник статей II Международной научно-практической конференции. Петрозаводск. 2022. С. 122-125.
5. Сазонова А.В., Лямцев С.Е. Перспективы использования природных сорбентов для очистки сточных вод от техногенных загрязнений // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии. 2015. №3 (16). С. 80-85.
6. Косяшников Ю.А., Ефремова А., Лысенко А.В. Сравнение эффективности извлечения ионов цинка (II) алюмосиликатными породами Курской области Краснодарского края // Фундаментальные и прикладные исследования в области химии и экологии: материалы международной научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых. ЮЗГУ. 2022. С. 97-100.
7. Сазонова А.В. Термодинамика и кинетика сорбции поллютантов сточных вод нетрадиционными материалами/ диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук / Институт биохимической физики им. Н.М. 15 Эмануэля Российской Академии Наук. Курск. 2013. 148 с.
8. Мальцева В.С., Сазонова А.В. Исследование механизма сорбции фенола из сточных вод природными сорбентами // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Физика и химия. 2013. № 1. С. 065-074.
9. Лысенко А.В., Янкв К.Ф., Левина К.А. Кинетика и константы скорости диффузии при сорбции прямых красителей древесными опилками // За нами будущее: взгляд молодых ученых на инновационное развитие общества: сборник научных статей Всероссийской молодежной научной конференции. 2020. С. 154-158.

© Косяшников Ю.А., Лысенко А.В., 2023

ПОИСК ПОТЕНЦИАЛЬНЫХ АНТИДИАБЕТИЧЕСКИХ СРЕДСТВ
НА ОСНОВЕ ПРОИЗВОДНЫХ ИМИДАЗОПИРИДИНА
МЕТОДОМ МОЛЕКУЛЯРНОГО ДОКИНГА

А.П. Крайнова, А.В. Семелева, О.И. Балакирева, А.В. Семенов
*Национальный исследовательский Мордовский государственный
университет, Саранск, Россия*

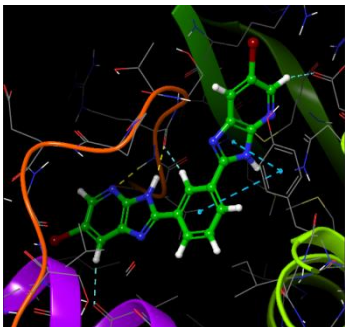
Сахарный диабет – это нарушение обмена веществ, характеризующееся длительным повышением уровня сахара в крови (гипергликемия), которое провоцирует такие осложнения, как болезни сердца, почек и нервной системы [1]. По данным Всемирной организации здравоохранения в 2014 г. около 422 миллионов человек страдали от диабета, и прогнозируется, что к 2040 г. это число достигнет 642 млн человек. Среди различных типов диабета около 90% это случаи сахарного диабета 2 типа (СД2) [2]. Текущие подходы к терапии СД2 включают действие дипептидилпептидазы-IV - ингибитора (DPP-IV), агониста глюкагоноподобного пептида-1 (GLP-1) и ингибитора α -глюкозидазы. α -Глюкозидаза является ключевым ферментом гидролазы углеводов, который регулирует уровень глюкозы в крови путем гидролиза 1,4- α -глюкопиранозидов олигосахаридов и дисахаридов с образованием моносахаридов и, как следствие, повышения уровня глюкозы в организме. Было показано, что ингибирование α -глюкозидазы снижает переваривание углеводов и всасывание глюкозы, следовательно, стабилизируется уровень глюкозы в крови и предотвращает гипергликемию. Акарбоза (первый одобренный ингибитор), воглибоза и миглитол (первый ингибитор псевдомонасахаридов) были одобрены в качестве ингибиторов α -глюкозидазы, снижающих постпрандиальную глюкозу. Однако низкая эффективность и неожиданные побочные эффекты ограничивают их клиническое применение.

В последние несколько лет исследования направлены на создание ингибиторов α -глюкозидазы на основе гетероциклических структур (бензофуран, имидазол, бензотиазол, бензимидазол, имидазопиридины, триазол). Азотсодержащие гетероциклы удовлетворяют большинству ключевых требований и становятся важной группой производных при разработке лекарственных средств. Сочетание их ароматической системы с определенным расположением атомов азота при относительной простоте синтеза облегчает использование имидазопиридинов для различных биологических мишеней. Кроме того, наличие гетероцикла позволяет влиять на параметры ADME соединений, представляющих биологический интерес.

В данной работе мы обратились к молекулярному моделированию потенциальных ингибиторов α -глюкозидазы. В качестве объектов

исследования были выбраны производные имидазо[4,5-*b*]пиридина [3] как одного из наиболее перспективных в этом отношении каркаса.

Соединения были протестированы *in silico* на предмет ингибирующей активности по отношению к α -глюкозидазе.



Для некоторых соединений показана более высокая энергия связывания с мишенью по сравнению с другими лигандами–производными имидазопиридина.

Показано, что фрагмент имидазо[4,5-*b*]пиридина участвует в формировании водородных связей и π - π -стэкинг взаимодействий. Соединения с наилучшими параметрами связывания были отобраны для дальнейшего осуществления синтеза.

Литература

1. Balaji R., Duraisamy R., Kumar, M. Complications of diabetes mellitus: A review. *Drug Invent.* 2019. 12(1), 98–103.
2. Lyssenko V., Laakso M. Genetic Screening for the Risk of Type 2 Diabetes. *Diabetes Care.* 2013. 36, 120–126.
3. Taha M., Ismail N.H., Imran S., IAinaa, M. Selvaraj, Baharudin M.S., Ali M., Khan K.M., Uddin N. Synthesis of 2-phenyl-1H-imidazo[4,5-*b*]pyridine as type 2 diabetes inhibitors and molecular docking studies. *Med. Chem. Res.* 2017. 26, 916–928.

© Крайнова А. П., Семелева А. В., Балакирева О. И., Семенов А.В., 2023

УДК 544.016.2

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ НА СТРУКТУРУ ОКСИГИДРОКСИДА ЦИРКОНИЯ, ПОЛУЧЕНОГО ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ

А.Д. Криволапова, А.О. Куваева

*ФГБОУ ВО «Челябинский государственный университет», Челябинск,
Россия*

Преимущество золь-гель процесса состоит в том, что при низких температурах (менее 500 °С) в мягких условиях можно получать керамические покрытия высокой чистоты, однородного контролируемого состава (в молекулярном масштабе). Возможность с легкостью варьировать условиями золь-гель синтеза расширяет области применения метода. Одним из крупнейших направлений являются покрытия и тонкие пленки, используемые в электронике, оптических и электрооптических компонентах и устройствах [1]. Применение твёрдых электролитов на основе диоксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия (yttria stabilized zirconia,

YSZ) для кислородпроводящих мембран, стимулировало расширение исследований по синтезу, характеристике и улучшению их свойств [2].

Цель данного исследования заключается в анализе влияния различных концентраций гидролитического агента на структуру конвенционально осажденного оксигидроксида циркония.

Синтез образцов осуществляли золь-гель методом при помощи водного раствора аммиака с концентрациями 5% и 20%. К 50 мл 0,1 М раствора оксихлорида циркония при комнатной температуре и интенсивном перемешивании вводили водный раствор аммиака до pH 9,5. После этого выключили мешалку и выдержали раствор в течение суток. Затем декантировали, многократно отмыли водой, взбалтывая и центрифугируя до полного вымывания хлоридов. В результате было получено по 3 образца с разной концентрацией вводимого раствора аммиака.

Электронно-микроскопические исследования (Рис.1) проводили на микроскопе сканирующем электронном JEOL JSM-7001F при ускоряющем напряжении 20 кВ. Изображения получили с использованием детектора вторичных электронов (SE).

Сравнение морфологии оксигидроксида циркония, синтезированного различными концентрациями гидролитического агента показывает, что частицы образцов, полученных 5% раствором имеют разброс в размере и форме пластинчатых частиц, для образцов, полученных 20% раствором характерно наличие крупных монолитных слоистых структур. Существенная разница в структуре образцов связана с первым этапом зародышеобразования (нуклеацией). Меньшая концентрация гидролитического агента влияет на скорость образования и способствует равномерному росту частиц и предотвращению слипания.

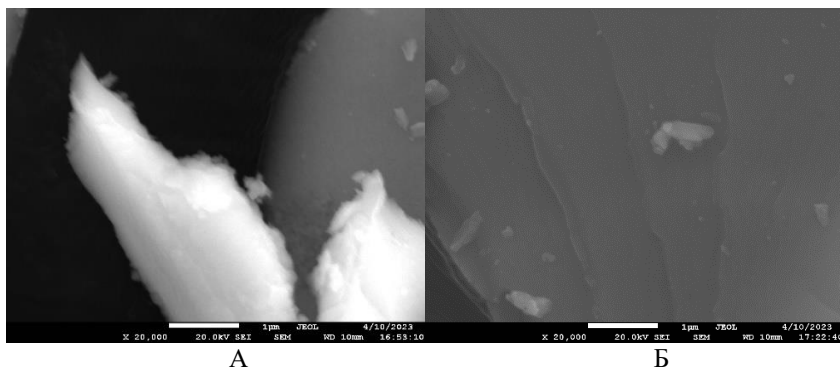


Рисунок 1. СЭМ-изображения оксигидроксида циркония, полученных введением раствора аммиака с концентрацией: А) 5% ; Б) 20%.

При помощи сканирующего электронного микроскопа и специальной программы рассчитали содержание элементов в анализируемых образцах и представили в табл. 1.

Таблица 1

Конц.	O	AL	S	Cl	Ti	Fe	Ni	Zr	Hf	Σ
5%	25,91	0,26	0,1	0,05	0,04	0,04	0,05	71,67	1,88	100
20%	25,92	0,15	0 (Si 0,17)	0,04	0,08	0,16	0,03	71,81	1,64	100

Литература

1. Герстля М. Импеданс зерен и границ зерен золь-гель приготовленных тонких слоев диоксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия (YSZ) // Solid State Ionics. 2012. №225. С. 732–736.
2. Хейрот С. Микроструктура и электропроводность тонких пленок YSZ, полученных методом импульсного лазерного осаждения // Appl. Phys. 2008. № 93 (3). С. 639–643.

© Криволапова А.Д, Куваева А.О., 2023

УДК 54

ИЗУЧЕНИЕ ОСНОВНЫХ ПАРАМЕТРОВ НЕИОНОГЕННЫХ ПАВ

Л.Р. Кудрякова, В.В. Шакирова

*ФГБОУ ВО «Астраханский государственный университет», Астрахань,
Россия*

Химические методы, направленные на увеличение объемов добычи нефти, как правило, связаны с использованием поверхностно-активных веществ (ПАВ). Применяются составы на основе высокоэффективных анионоактивных и неионогенных ПАВ. В качестве НПРАВ чаще всего используют оксиэтилированные алкилфенолы (ОП).

Рост объемов использования НПРАВ приводит к существенным затруднениям при очистке производственных сточных вод. Оказалось, что даже незначительное содержание (0,8 - 2,0 мг/дм³) многих из них в сточных водах вызывает образование устойчивой пены в аэраторах и значительно уменьшает скорость оседания взвешенных частиц в отстойниках. Несмотря на то, что НПРАВ большей частью относятся к «биологически мягким» препаратам, широко применяемые НПРАВ, типа ОП, с трудом поддаются полному биологическому окислению в природных условиях. Токсичность НПРАВ незначительна, но при наличии их в водоеме замедляются процессы самоочистки природных вод, замедляется развитие водных растений и животных организмов, и ухудшаются органолептические характеристики воды.

Все вышеизложенное диктует необходимость снижения содержания оксиэтилированных алкилфенолов в сточных водах нефтедобывающих предприятий. В настоящем исследовании изучены одни из основных

характеристик НПАВ, на примере ОП-10, которые в дальнейшем послужат физико-химическим базисом для разработки эффективных способов очистки сточных вод.

Одной из самых характерных особенностей растворов ПАВ является вязкость. Для измерения вязкости разбавленных растворов ОП-10 в настоящем исследовании применяли капиллярный вискозиметр Пинкевича. Готовили растворы НПАВ с различной концентрацией, путем разбавления исходного рабочего раствора с концентрацией. В качестве растворителя была использована дистиллированная вода. Далее, фиксировали время истечения растворителя и растворов, с помощью секундомера. За результат принимали среднее арифметическое пяти параллельных измерений. С использованием полученных результатов времени истечения растворителя и растворов были рассчитаны значение вязкости по формулам 1 – 3 [1,2].

Относительная вязкость $\eta_{отн}$ представляет собой отношение времени истечения раствора к времени истечения растворителя:

$$\eta_{отн} = \frac{\tau}{\tau_0} \quad (1)$$

где τ_0 – время истечения растворителя; τ – время истечения раствора ОП-10.

Удельной вязкостью называют отношение разности вязкости раствора и растворителя к вязкости растворителя:

$$\eta_{уд} = \frac{\tau - \tau_0}{\tau_0} = \eta_{отн} - 1 \quad (2)$$

Приведенной вязкостью называют отношение удельной вязкости раствора к его концентрации:

$$\eta_{пр} = \frac{\eta_{уд}}{C} \quad (3)$$

Результаты расчета, на основе экспериментальных данных представлены в таблице 1.

Таблица 1. Результаты расчета вязкости

C, %	$\eta_{отн}$	$\eta_{уд}$	$\eta_{пр}$
2	1,133	0,133	0,067
3	1,137	0,137	0,046
4	1,169	0,169	0,042
5	1,187	0,187	0,037
6	1,189	0,189	0,032
7	1,199	0,199	0,028
8	1,213	0,213	0,027
9	1,233	0,233	0,026
10	1,24	0,24	0,024

По полученным данным строили графические зависимости относительной вязкости от концентрации ОП-10, графики проиллюстрированы на рисунках 1-2.

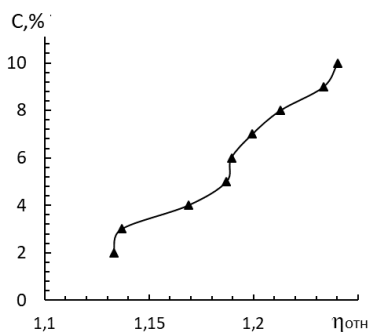


Рис.1. Кривая зависимости относительной вязкости от концентрации ОП-10

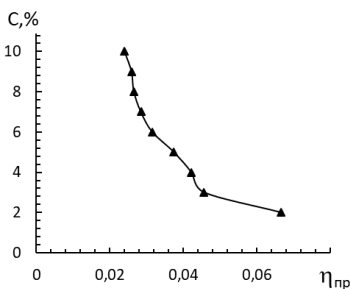


Рис.2. Кривая зависимости приведенной вязкости от концентрации ОП-10

Анализируя графики можно сказать, что по мере увеличения концентрации ОП-10 относительная вязкость возрастает, что указывает на рост молекул ПАВ в растворе.

Размеры частиц в рассматриваемых системах были изучены согласно методике Геллера. Она в своей основе рассматривает изменение коллоидных частиц процесса рассеяния света в зависимости от размера частиц дисперсной фазы и длины волны падающего света. Для характеристики процесса применяют эмпирическое уравнение:

$$D = K \cdot \lambda^{-n} \quad (4)$$

где K – константа, не зависящая от длины волны, D – оптическая плотность раствора, λ – длина волны падающего света.

По экспериментальным данным рассчитывали значения $\lg D$ и $\lg \lambda$ и строили графики зависимости $\lg D$ от $\lg \lambda$, для растворов различных концентраций. Графические зависимости представлены на рис.3.

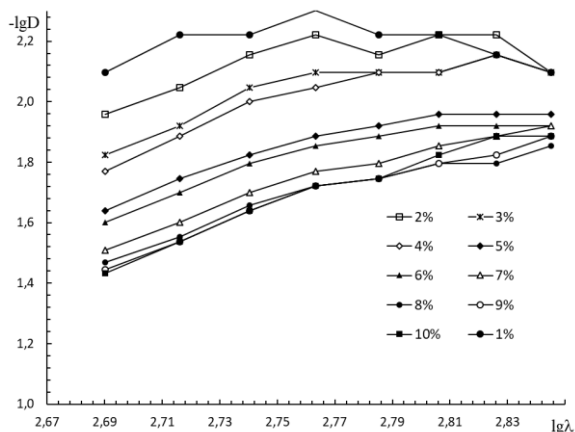


Рис.3. Зависимости $\lg A - \lg \lambda$, для ОП-10

Используя графические зависимости « $\lg D - \lg \lambda$ » были рассчитаны значения тангенсов углов наклона прямых к оси ординат, которые численно равны показателю степени n с минусом. Рассчитанное значение показателя степени n численно зависит от соотношения между размером частицы и длиной волны падающего света, характеризуемого параметром Z :

$$Z = \frac{8 \cdot \pi \cdot r}{\lambda_{cp}} \quad (5)$$

где r – радиус частиц, λ_{cp} – среднее значение длины волны падающего излучения.

Основываясь на полученной величине n определяют соответствующее значение Z по таблице 2, а далее согласно выражению (5) рассчитывают средний радиус частиц исследуемой дисперсной системы [3].

Таблица 2. Показатель степени n в уравнении Геллера в зависимости от параметра Z

n	Z	n	Z
3,812	2,0	2,807	5,5
3,686	2,5	2,657	6,0
3,573	3,0	2,533	6,5
3,436	3,5	2,457	7,0
3,284	4,0	2,379	7,5
3,121	4,5	2,329	8,0
3,060	5,0	–	–

Экспериментальные данные для расчета размеров частиц растворов ОП-10 различных концентраций, а также рассчитанные данные представлены в таблице 3.

Таблица 1. Экспериментальные данные для расчета размеров частиц

C	n	Z	r, нм
0,1	2,648	26,046	551,608
1	2,92	27,058	573,05
2	4,158	31,662	670,54
3	4,598	33,298	705,192
4	4,977	34,709	735,086
5	4,733	33,803	715,881
6	4,859	34,27	725,791
7	4,931	34,538	731,455
8	4,85	34,236	725,058
9	5,074	35,07	742,735
10	5,375	36,19	766,445

Как видно из таблицы с ростом концентрации размер частиц увеличивается для анализируемого НПАВ. Таким образом, полученные значения размеров частиц для анализируемого объекта подтверждают ранее полученные результаты исследования о вязкости ОП-10. Полученные в ходе эксперимента результаты, могут стать фундаментальной основой для разработки методов очистки воды различного назначения от оксиэтилированных алкилфенолов.

Литература

1. Шакирова, В. В. Очистка сточных вод от ингибиторов кислотной коррозии и катионных поверхностно-активных веществ / В. В. Шакирова // Экологические системы и приборы. – 2005. – № 9. – С. 44-46. – EDN KXJLWJ.
2. Блялиева А.А., Шакирова В.В. Использование флокулянтов для очистки сточных вод // Фундаментальные и прикладные проблемы получения новых материалов: исследования, инновации и технологии: материалы XII Международной научно- практической конференции (апрель 2018 г., г. Астрахань). – Издатель: Сорокин Роман Васильевич, 2018. – С.165-166 с.
3. Кастерина Т.В., Шакирова В.В. Исследование основных характеристик катионных флокулянтов / В сборнике: Химические проблемы современности. Сборник материалов IV Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых. Редколлегия: А.В. Белый (отв. ред.). – Донецк. – 2020. – С.229 – 233.

© Кудрякова Л.Р., Шакирова В.В., 2023

УДК: 535.371, 546.273, 539.23

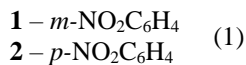
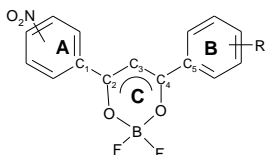
ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ *p*- И *m*-НИТРОДИБЕНЗОИЛМЕТАНАТОВ ДИФТОРИДА БОРА В РАСТВОРАХ И ПОЛИМЕРНОЙ МАТРИЦЕ

Н.А. Любых, Е.В. Федоренко

Институт Химии ДВО РАН, Владивосток, Россия

β -дикетонаты дифторида бора и люминесцентные полимерные композиции на их основе в последнее время привлекают внимание исследователей. В полимерных материалах на их основе формируются супрамолекулярные структуры, такие как эксимеры и эксиплексы, что позволяет управлять люминесцентными свойствами подобных композиций и делает возможным применение их в качестве хемосенсоров, органических светодиодов и в нелинейной оптике.

В данной работе изучено влияние положение акцепторного заместителя (нитрогруппы) (А) и донорного заместителя второго ароматического кольца (В) (Схема 1) на люминесцентные свойства разбавленных растворов *p*- и *m*-нитродибензоилметанатов дифтора бора и полимерных композиций на их основе.



Для соединений **1** и **2** были записаны спектры поглощения, возбуждения люминесценции и люминесценции в растворителях различной полярности - тетрахлорметане, толуоле, бензоле, диоксане, ацетоне, хлороформе, дихлорметане и ацетонитриле. Квантовый выход **1** последовательно возрастает с увеличением полярности растворителя до дихлорметана, а максимум спектров люминесценции сдвигается bathochromно, кроме растворов в ацетоне и ацетонитриле. Растворы **1** в полярных ацетоне и ацетонитриле имеют спектры поглощения и люминесценции, сходные со спектрами **1** в неполярном тетрахлорметане и характеризуются низкими значениями квантового выхода (Таблица 1). Максимумы спектров поглощения **1** при замене растворителя практически не изменяются. Для **2** зависимость положения максимума спектра поглощения также слабо зависит от природы растворителя, а квантовый выход люминесценции очень низкий во всех растворителях, за исключением бензола, толуола и диоксана (Таблица 1).

Таблица 1. Сольватохромные свойства **1** и **2**

Растворитель	1				2			
	λ_{abs} , нм	$\lambda_{\text{ex,Н}}$ м	λ_{lum} , нм	Φ	λ_{abs} , нм	$\lambda_{\text{ex,Н}}$ м	λ_{lum} , нм	Φ
CH ₃ CN	361, 381	361, 381	416, 403	0.02	374	399	458	0.03
Ацетон	366, 381	366, 381	442, 399	0.03	370	372	456	0.03
CH ₂ Cl ₂	383	397	446	0.17	376 392	386	442	0.06
CHCl ₃	380	400	439	0.14	375 389	408	443	0.04
Диоксан	364, 382	364, 382	400, 417	0.03	376 380	390, 408	450	0.03
Бензол	368	368	445	0.15	370	418	473	0.10
CCl ₄	380	401	418	0.04	370 385	410	437	0.02
Толуол	368, 384	368, 384	461	0.19	360	396	494	0.13

Для изучения возможности образования эксиплексов в полимерной матрице были получены пленки **1** и **2** в полистироле. В качестве образца сравнения использовали аналогичные пленки в полиметилметакрилате.

Спектры люминесценции записывали с использованием маски из черного непрозрачного материала для предотвращения эффекта самопоглощения на регистрируемый спектр люминесценции. На рисунке 1, а представлены кривые затухания комплексов **1** в ПММА и ПС, записанные с маской и без нее ($\lambda_{\text{рег}}$ 460 нм). Спектры **1** в ПММА, где невозможно образование эксиплексов, отличаются незначительно, а для **1** в ПС, для которых доказано образование эксиплексов, кривая затухания, записанная без маски, имеет значительный вклад долгоживущей компоненты, соответствующий люминесценции эксиплексов (Рисунок 1, а). Были записаны спектры поглощения, возбуждения, люминесценции и кинетика люминесценции полученных пленок. Для **1** резко увеличивается значение $\Delta\nu_{\text{ST}}$ и времени жизни при переходе от ПММА (1960 см^{-1} , 1,2 нс) к ПС (5199 см^{-1} , 6,8 нс), при этом наблюдается заметное увеличение интенсивности люминесценции **1**. Для **2**, наоборот, $\Delta\nu_{\text{ST}}$ в ПММА (5750 см^{-1}) выше, чем в менее полярном ПС (4623 см^{-1}). На фотографиях пленок (Рисунок 1, б) видно, что люминесценция торцов и поверхности пленок значительно отличаются. Данный эффект можно связать с самопоглощением мономерной люминесценции в коротковолновой части спектра **1** при прохождении света через слой полимера в результате процесса многократного отражения света внутри пленки за счет образования

эксиплексов и триплексов. Интенсивная эксиплексная люминесценция торцов пленок указывает на наличие эффективных светотрансформирующих и волноводных свойств исследуемых ПС композиций.

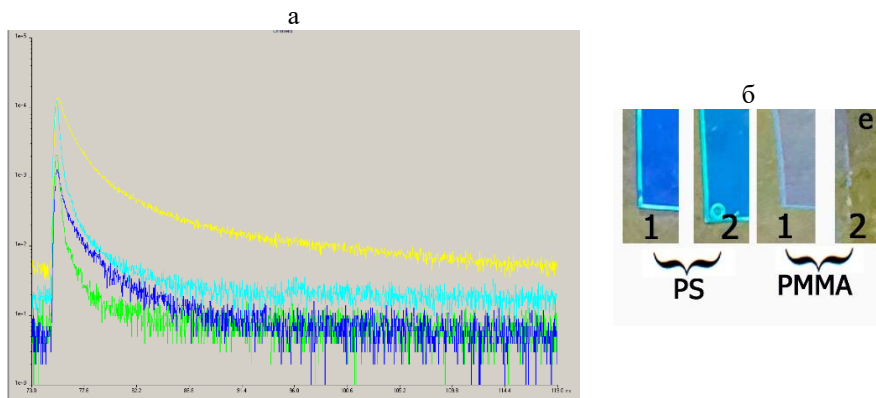


Рисунок 1. а) Кинетика затухания люминесценции 1 в ПС и ПММА при разных условиях записи, $\lambda_{reg} 460nm$: 1 в ПММА записан с маской (зеленый), 1 в ПММА записан без маски (синий), 1 в ПС записан с маской (голубой), 1 в ПС записан без маски (желтый); б) изображения пленок полимерных композиций допированных 1 и 2 при УФ облучении (365 нм)

© Любых Н.А., Федоренко Е.В., 2023

УДК 544.164.032

ТРИАЗОЛ-ХЕЛАТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ЛАНТАНОИДОВ КАК ХИМИЧЕСКИ СТАБИЛЬНЫЕ И НЕТОКСИЧНЫЕ АГЕНТЫ ДЛЯ БИОИМИДЖИНГА

Н.А. Мельников, Н.М. Селиванова

*Казанский национальный исследовательский технологический университет,
Казань, Россия*

Использование N-донорных лигандов в координационной химии вызывает значительный интерес и внимание к последние несколько десятилетий. На сегодняшний день 1,2,3-триазолы и их производные занимают важную нишу среди гетероциклических соединений. Повышенный интерес к этим соединениям обусловлен с одной стороны их применением в качестве лигандов для синтеза новых соединений, с другой стороны ввиду их разносторонней биологической и терапевтической активности. Комплексы лантаноидов, ввиду своих уникальных оптических свойств активно используются в молекулярном распознавании, иммунном анализе, ткане-специфической визуализации и обнаружении одиночных

молекул в живых клетках [1,2]. Сочетание биологической активности замещенных 1,2,3-триазолов и комплексов Ln(III) позволит создать новые полифункциональные соединения для биомедицины [3].

В связи с этим целью данной работы являлось разработка методик синтеза и исследование люминесцентных и цитотоксических свойств замещенных 1,2,3-триазолов и комплексов лантаноидов для создания эффективных биоактивных оптических зондов. В работе синтезированы и исследованы новые гетеролигандные люминесцентные комплексы на основе замещенного 1,2,3-триазола: -бис-1,3-(4- метилкарбоксил-1,2,3-триазол-1-ил)ксилилен (TR), β-дикетонов: ацетилацетона (AcAc), теноилтрифторацетона (ТТА) и гексагидратов хлоридов Tb(III) и Eu(III).

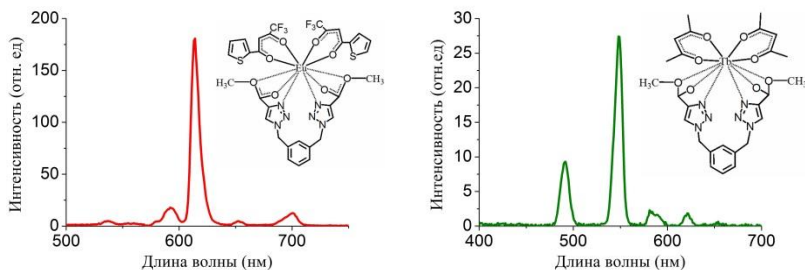


Рис. 1. а Спектр люминесценции комплекса $[Eu(TTA)_2(TR)]$; б Спектр люминесценции комплекса $[Tb(AcAc)_2(TR)]$

Исследование оптических свойств показало, что синтезированные комплексы обладают высокими люминесцентными характеристиками (Рис. 1.). Эффективность люминесценции комплекса $[Tb(AcAc)_2(TR)]$ на 13% выше, чем у комплекса $[Tb(AcAc)_3(H_2O)_2]$.

Табл. 1. Люминесцентные характеристики синтезированных комплексов

Комплекс	$\lambda_{\text{воз}}$, нм	τ , мкс	η
$[Tb(AcAc)_2(TR)]$	325	652	3.17
$[Tb(AcAc)_3(H_2O)_2]$	325	1037	2.94
$[Eu(TTA)_2(TR)]$	330	375	10.10

Для оценки структуры комплексов и подтверждения комплексообразования между лигандом TR и ионом Tb(III) были сняты ИК-спектры. Сдвиги характеристических полос поглощения в области валентных ($1520-1273 \text{ см}^{-1}$) и валентно-деформационных ($1170-962 \text{ см}^{-1}$) колебаний триазольного кольца указывают на участие цикла в образовании координационной связи с ионом Tb(III).

Исследуемый нами лиганд TR и комплекс на основе $[Tb(AcAc)_2(TR)]$ были протестированы на цитотоксичность в отношении нормальных (Chang liver) и раковых (M-HeLa и HuTu80) клеточных линий человека. Исследование цитотоксичности показало, что индивидуальное соединение

TR избирательно действует на клетки аденокарциномы двенадцатиперстной кишки человека (HuTu 80) и не токсично в отношении гепатоцитов человека. Следовательно, можно сделать вывод, что индивидуальный лиганд TR может выступать в качестве лекарственного средства в противоопухолевой терапии. Люминесцентный комплекс $[Tb(AcAc)_2(TR)]$ является цитотоксически неактивным в отношении клеточных линий M-HeLa, HuTu 80 и клеток печени человека. Таким образом, данный комплекс может внедряться в биотические системы, не оказывая на них деструктивного влияния и использоваться в качестве эффективного оптического зонда.

Работа выполнена в рамках проекта, реализуемого победителем грантового конкурса для преподавателей магистратуры 2022/2023 Стипендиальной программы Владимира Потанина.

Литература

1. Selivanova N.M., Galeeva A.I., Gubaydullin A.T., Lobkov V., Galyametdinov Y. Mesogenic and luminescent properties of lyotropic liquid crystals containing Eu(III) and Tb(III) ions. J. Phys. Chem. B. (2012) 116 735–742.
2. Selivanova N., Y. Galyametdinov. Terbium(III) as a fluorescent probe for molecular detection of ascorbic acid. Chemosensors. (2021). 9, 6. 134.
3. N. Selivanova, A. Gubaidullin, Y. Galyametdinov. Structural transformations and phase transitions in hexagonal La-containing lyomesophases. Fluid Phase Equilibria (2023) 568, 113732.

© Мельников Н.А., Селиванова Н.М., 2023

УДК 546.22. -121, 661.152, 631.8

ИЗУЧЕНИЕ СОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ ТОНКОДИСПЕРСНОГО ДИАТОМИТА ПО ОТНОШЕНИЮ К ИОНАМ МЕДИ (II)

Ф.Д. Мусакалимова, Р.Р. Ильясова

Уфимский университет науки и технологий, Россия, Уфа

В настоящее время в условиях высокого спроса на медь (II) для нужд машиностроения, химической и электротехнической промышленности и ухудшения качества медьсодержащих руд (низкое содержание меди (II) в составе металлических руд) альтернативные методы получения меди из жидких промышленных отходов становятся важной задачей, что требует, в свою очередь, внедрения новых эффективных способов извлечения $Cu(II)$ из промышленных сточных вод.

Целью настоящей работы явилось изучение сорбционных свойств высокодисперсного диатомита по отношению к ионам меди (II) с целью разработки высокоэффективного и экономичного сорбента для извлечения меди (II) из промышленных сточных вод.

Для изучения сорбционных свойств получен диспергированный диатомит механическим измельчением исходного минерала с помощью ударно-центрифужной Alpine Z-160 (УЦМ). Размер частиц измельченного диатомита составил 5-7 мкм.

Авторами подобраны оптимальные условия сорбции меди (+2) частицами измельченного диатомита: pH 5,0; температура сорбции 20°C; время установления равновесия сорбции ионов Cu(II) 10 минут; соотношение массы сорбента к объему водного раствора соли Cu(II) является 1 г на 25 мл раствора соли меди (+2).

При оптимальных условиях сорбции степень извлечения меди (+2) частицами измельченного диатомита составила 87%.

Диспергированный диатомит (механически, химически, термически устойчивый, экономичный и экологически безопасный материал) может быть рекомендован для практического применения в качестве эффективного сорбента для сорбционного концентрирования ионов Cu(II) из водных растворов.

© Мусакалимова Ф.Д., Ильясова Р.Р., 2023

УДК: 547.979.733

ВЛИЯНИЕ КАТИОНА ИОННОЙ ЖИДКОСТИ НА ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ РАСТВОРОВ 5,10,15,20-ТЕТРАКИС(4'- АМИНОФЕНИЛ)ПОРФИНА

И.В. Новиков, М.В. Шиловская, Т.А. Агеева

*Ивановский государственный химико-технологический университет,
г. Иваново, Россия.*

При оценке физико-химических свойств ионных жидкостей (ИЖ) для их практического применения важнейшим показателем является их электропроводность, позволяющая судить о корреляции состояния исследуемых комплексов в водных средах и их свойств.

Тетрапиррольные макрогетероциклические соединения, такие как порфирины, широко используемые сегодня в различных областях науки, техники, технологии, обладают одним существенным недостатком – большинство из них практически нерастворимы в водных средах. Этот факт ограничивает использование их уникальных возможностей, в первую очередь в медицине. Образование комплексов этих соединений с ионными жидкостями позволяет решить эту проблему и сделать порфирины и их металлокомплексы растворимыми в воде.

В связи с этим в работе исследована электропроводность водных растворов комплексов, образуемых 5,10,15,20-тетраakis(4'-аминофенил)порфина с рядом имидазолиевых ионных жидкостей: 1-n-

метилимидазолий хлоридом ($n = 12, 14$) и 1-8-метилимидазолий бромидом. Методом кондуктометрии определены электропроводности растворов ИЖ-порфирина. На основании полученных экспериментальных данных рассчитали значения критической концентрации мицеллообразования (ККМ) системы и значения изменения энергии Гиббса при мицеллообразовании. Оценена стабильность водных растворов порфиринов – ИЖ и агрегационные свойства образуемой системы в зависимости от выбранной ионной жидкости.

С помощью квантово-химических расчётов, осуществлённых с помощью программы Gaussian 09W, получены значения энергий отдельных молекул, энергий комплексов, энергий взаимодействия между молекулами в комплексах и дипольные моменты взаимодействующих молекул и образуемых комплексов.

Полученные данные о влиянии ионной жидкости на состояние порфирина в водном растворе позволят спрогнозировать оптимальный состав комплекса тетрапиррольный макрогетероцикл – ионная жидкость, условия его образования и устойчивость, что необходимо в дальнейшем для формирования гибридных функциональных материалов на основе порфиринов и их аналогов.

Работа выполнена в рамках гранта Российского научного фонда (грант № 22-23-01076).

© Новиков И.В., Шиловская М.В., Агеева Т.А., 2023

УДК 544.165:615.22

QSAR-МОДЕЛИРОВАНИЕ ИНГИБИТОРОВ 12-ЛИПОКСИГЕНАЗЫ В
РЯДУ ПРОИЗВОДНЫХ 4-((2ГИДРОКСИ-3-
МЕТОКСИБЕНЗИЛ)АМИНО)БЕНЗЕНСУЛЬФОНАМИДА

А.А. Озер, Ю.З. Мартынова, В.Р. Хайруллина

Уфимский университет науки и технологии, г. Уфа, Россия

12-Липоксигеназы (12-ЛОГ) участвуют в процессе окисления полиненасыщенных кислот. 12-ЛОГ в избытке экспрессируется в различных опухолевых клетках предстательной железы, толстого кишечника, молочной железы и в легких. Поиск ингибиторов данного фермента в связи с этим актуален для биохимии и медицины. Для повышения его эффективности целесообразно использовать QSAR-подход. В связи с этим целью работы заключается в моделировании количественной связи «структура – активность ингибиторов 12-ЛОГ» на основе параметра pIC_{50} . Поиск ингибиторов данного фермента позволит предотвратить воспалительные процессы в организме и уменьшит риск появления новых опухолевых клеток.

QSAR-Модели прогноза параметра pIC_{50} строили на основе 52 ингибиторов 12-ЛОГ в ряду производных 4-((2гидрокси-3-метоксибензил)амино)бензенсульфонамида. Построение и валидацию консенсус-моделей проводили по методике, описанные в работах [1-3], с использованием компьютерной программы GUSAR 2019.

В результате настоящих исследований построено шесть статистически значимых устойчивых консенсус моделей QSAR, с использованием алгоритма SCR, основанного на самосогласованной регрессии. Модели ориентированы на прогноз численных значений pIC_{50} для ингибиторов 12-ЛОГ (таблица 1).

Таблица 1. Статистические параметры моделей QSAR M1-M6 по отношению ингибиторов 12-ЛОГ

OB _i	Дескриптор	N _i	R ² _{OB_i}	F	SD	Q ² _{OB_i}	V	R ² _{ТВ_i}
OB1	QNA	52	0,728	10,961	0,301	0,626	0,8779	7
	MNA		0,802	11,245	0,271	0,714	0,8883	8
	QNA+MNA		0,783	11,894	0,277	0,698	0,8957	8
OB2	QNA	42	0,786	11,216	0,275	0,682	0,5703	7
	MNA		0,806	7,360	0,288	0,690	0,5676	8
	QNA+MNA		0,829	11,911	0,258	0,737	0,6133	7

где N – число структур в OB_i; Q² – коэффициент корреляции; R² – коэффициенты детерминации; F – критерий Фишера; SD – стандартное отклонение, V – число переменных

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 19-73-20073, <https://rscf.ru/project/19-73-20073/>.

Литература

1. Мартынова Ю.З., Хайруллина В.Р., Насретдинова Р.Н. [и др.] Определение констант скорости обрыва цепи радикально-цепного окисления органических соединений на молекулах антиоксидантов методом QSPR // Известия Академии наук. Серия химическая, 2020. – №9. – С. 1679-1691.
2. Хайруллина В.Р., Акбашева Ю.З., Янгирова К.Р. [и др.] QSAR-моделирование некоторых производных урацила с выраженной ингибиторной активностью в отношении дезоксиурдинфосфорилазы // Вестник Баш-го ун-та. 2018. – Т.23, № 4. – С. 987-993.
3. Khairullina V., Martynova Y., Safarova I. [и др.] QSPR Modeling and Experimental Determination of the Antioxidant Activity of Some Polycyclic Compounds in the Radical-Chain Oxidation Reaction of Organic Substrates // Molecules. 2022. – V. 27. – 6511.

© Озер А., Мартынова Ю.З., Хайруллина В.Р., 2023

УДК 544.421.032.4

ВЛИЯНИЕ АНИОННОГО ФЛОКУЛЯНТА BESFLOC K4034 НА
КИНЕТИКУ ЦЕМЕНТАЦИИ КАДМИЯ ПОРОШКОМ ЦИНКА

Д.А. Павловский, Е.И. Агеенко, А.В. Колесников

ФГБОУ ВО Челябинский государственный университет, Челябинск, Россия

Кадмий является сопутствующим элементом в цинковых рудах, его удаление производится цементационно. Используемые флокулянты в технологическом процессе могут загрязнять растворы, подаваемые на цементационную очистку. Цель работы заключалась в изучении влияния анионного флокулянта Besfloc K4034 на кинетику цементации кадмия порошком цинка.

Цементацию проводили при температурах от 30 до 50 °С с точностью поддержания температуры $\pm 1,0$ °С и с постоянной скоростью перемешивания – 200 об/мин, постоянной кислотностью (рН 3,9–4,1). Контроль за ходом реакции осуществляли потенциометрически. Мольное соотношение кадмий : цинк соответствовало 1 : 3.

Кинетические кривые, построенные в координатном пространстве $\ln(C_0/C) - \tau$ [1] имеют три участка без добавки флокулянта и два участка при его наличии. Степень цементации, достигаемая за 10 минут при 50 °С в присутствии Besfloc K4034, составила 44%, а без его добавки – 73%.

Расчитанные значения кажущихся констант скоростей позволили определить энергии активации на каждом участке кинетических кривых (табл 1).

Таблица 1. Энергии активации процесса цементации

Участок кривой	1	2	3
E_a (без флокулянта), кДж/моль	46 \pm 5	32 \pm 3	13 \pm 2
E_a (в присутствии флокулянта), кДж/моль	45 \pm 5	49 \pm 3	-

Из результатов приведенных в таблице следует, что добавка флокулянта оказывает влияние на кинетику цементации. Так на втором участке наблюдается изменение режима цементации со смешанного на кинетический.

Уменьшение степени цементации и увеличении энергии активации позволяют сделать вывод о отрицательном влиянии анионоактивного флокулянта Besfloc K4034 на цементацию кадмия, следовательно, использование данного флокулянта не рекомендовано в процессах, связанных с цементацией кадмия цинковой пылью и предшествующих ей стадиях.

Литература

1. Asadrokht M., Zakeri A. Effect of concurrent ball milling on cementation reactions: The case of Cu-Al system //Minerals Engineering. – 2018. – Т. 125. – С. 15-25.

© Павловский Д.А., Агеенко Е.И., Колесников А.В., 2023

УДК 544.252.23

ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИЯ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК ДЛЯ СОЗДАНИЯ ФЕРРОМАГНИТНЫХ НЕМАТИЧЕСКИХ КОЛЛОИДОВ

Е.А. Положенцева¹, Ю.А. Лебедев²

¹Уфимский университет науки и технологий, Уфа, Россия

²Институт физики молекул и кристаллов уфимского научного центра российской академии наук, Уфа, Россия

Композиционные материалы на основе анизотропных дисперсионных сред, в частности жидких кристаллов в настоящее время широко распространены в электронике и электротехнике. Основным свойством таких композитов является то, что их физические свойства зависят от направления, поэтому в качестве дисперсной фазы в этих композитах чаще всего применяются УНТ, т.к. они могут вписываться в ЖК-матрицу и имеют ориентацию, параллельную директору.

Для управления ориентацией молекул ЖК в технике широко используется электрическое поле, в отличие от магнитного, т.к. молекулы ЖК имеют низкую чувствительность к магнитным полям. Поэтому возник интерес к разработке магнитных ЖК-коллоидов с повышенной чувствительностью к магнитному полю. Эта чувствительность повышается за счет связи, возникающей между магнитными моментами наночастиц и мезогенными молекулами ЖК. [1]

Целью работы являлось получение магнитного жидкокристаллического коллоида на основе дисперсии функционализированных ферромагнитными частицами Fe_3O_4 углеродных нанотрубок в нематическом жидком кристалле N-(4-метоксибензилиден)-4-бутиланилина.

В качестве объектов исследования были выбраны жидкий кристалл N-(4-метоксибензилиден)-4-бутиланилин (МББА), некарбоксилированные (УНТ1) и карбоксилированные (УНТ2) углеродные нанотрубки.

На этапе отработки методики функционализации УНТ магнитными группами и выбору концентрации УНТ в дисперсии с МББА исследования проводили с УНТ1. Нанотрубки окисляли смесью азотной и серной кислот и выдерживали при перемешивании 18 часов, затем окисленные УНТ1 обрабатывали смесью $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и щелочи и получали УНТ1 с ферромагнитными частицами оксида железа [2]. На начальном этапе исследования было решено приготовить дисперсию с концентрацией 0,03 % масс.

С помощью ИК-спектров кУНТ1 и Fe-УНТ1 и полученным элементным составом Fe-УНТ1 выявлено содержание железа 10,72 атом. %.

Приготовили дисперсию Fe-УНТ1 в МББА с концентрацией 0,03%. Методом оптической микроскопии установлено, что при концентрации нанотрубок 0,03 % масс, они образуют крупные агломераты и только малое

количество УНТ остается в высокодисперсном состоянии. Агломераты представляют собой переплетенные однослойные нанотрубки. Поэтому для дальнейших экспериментов с карбоксилированными углеродными нанотрубками УНТ2 было решено готовить дисперсии с концентрации Fe-УНТ2 0,02 % и 0,002% масс.

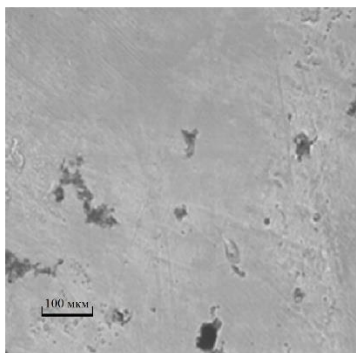


Рис.1. Фотография дисперсии углеродных нанотрубок Fe-УНТ1 в МББА; Поляризационно-оптический микроскоп, увеличение 20х; концентрация частиц Fe-УНТ1 0,03%



Рис.2. Фотография УНТ1; СЭМ, увеличение 83000 ×

В результате обработки УНТ2 смесью $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и щелочи получены модифицированные нанотрубки с ферромагнитными частицами оксида железа. Модификация УНТ2 подтверждена данными ИК-спектроскопии (668 см^{-1}) и результатами анализа элементного состава образца методом СЭМ. По данным СЭМ содержание железа в УНТ2 составляет 7,32 атом.%. Были приготовлены дисперсии Fe-УНТ2 в нематическом жидком кристалле МББА и методом оптической микроскопии изучена их структура.

В дисперсии с содержанием Fe-УНТ2 0,02% масс. образуются агломераты размером до 260 мкм, но присутствует и небольшие частицы до 5 мкм. При концентрации 0,002% дисперсная фаза представлена агломератами углеродных нанотрубок размерами до 20 мкм при большом количестве высокодисперсной фазы.

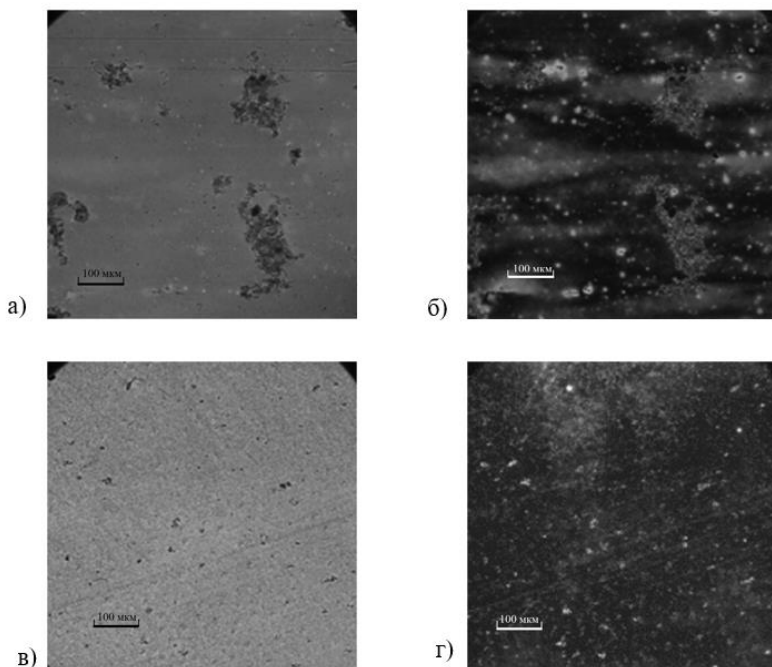


Рис. 3. Фотография полученных дисперсий функционализированных углеродных нанотрубок в МББА с увеличением микроскопа 20х и концентрацией частиц: а – 0,02% при естественном свете, б – 0,02% при поляризованном свете, в - 0,002% при естественном свете, г – 0,002% при поляризованном свете

Таким образом, установлено, что в полученных дисперсиях при увеличении содержания углеродных нанотрубок с 0,002 до 0,02% масс. размеры частиц дисперсной фазы возрастают с 11,25 до 130,75 мкм, а также возрастает число агломератов.

Литература

1. Podoliak N., Buchnev O., Bavykin D.V., Kulak A.N., Kaczmarek M., Sluckin T.J. Magnetite nanorod thermotropic liquid crystal colloids: Synthesis, optics and theory // *Journal of Colloid and Interface Science* – 2012. - V. 386, № 1, - P. 158–166.
2. Т.П. Дьячкова, А.Г. Ткачев. Методы функционализации и модифицирования углеродных нанотрубок // М.: Издательский дом «Спектр» - 2013. – С. 5-10.

© Положенцева Е.А., Лебедев Ю.А., 2023

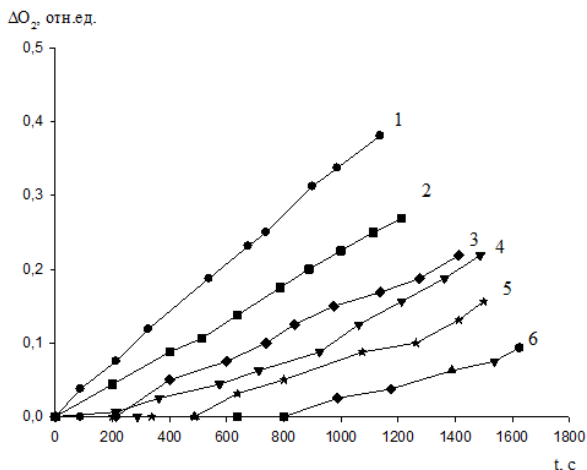
РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ПРОИЗВОДНОГО ХИНОЛИНА В КАЧЕСТВЕ ИНГИБИТОРА ОКИСЛЕНИЯ 1,4-ДИОКСАНА

Л.В. Рамазанова, И.В. Сафарова

Уфимский университет науки и технологий, г. Уфа, Россия

Хинолин – органическое гетероциклическое ароматическое соединение, известное достаточно давно. Его производные широко распространены и применяются для лечения различных заболеваний. Перспективно использование новых соединений, синтезированных на базе хинолина, которые обладают противогрибковым, противовирусным, противоопухолевым, противовоспалительным, противосудорожным, местноанестезирующим и другими эффектами.

В настоящей работе изучена реакционная способность 4,8-бис(2-фторфенил)-3,3а,4,5,7,8,8а,9,11а,12b-декагидроциклопента[4,5]пиридо[3,2]хинолина в качестве ингибитора радикально-цепного окисления 1,4-диоксана ($T = 348\text{K}$, инициатор – АИБН, скорость иницирования $V_i = 2.4 \cdot 10^{-7} \text{ M/c}$). Эксперимент проводили с помощью универсальной манометрической установки. Введение ингибитора в окисляющийся 1,4-диоксан приводит к снижению скорости поглощения кислорода. Этот результат свидетельствует о том, что исследуемое вещество обладает свойством антиоксидантов.



Кинетические кривые поглощения кислорода при окислении 1,4-диоксана в присутствии ингибитора. 1 – без добавок, 2 – $9 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, 3 – $1,2 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, 4 – $1,5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, 5 – $2,1 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, 6 – $2,4 \cdot 10^{-4} \text{ M}$. $V_i = 2.4 \cdot 10^{-7} \text{ M/c}$, $T = 348\text{K}$.

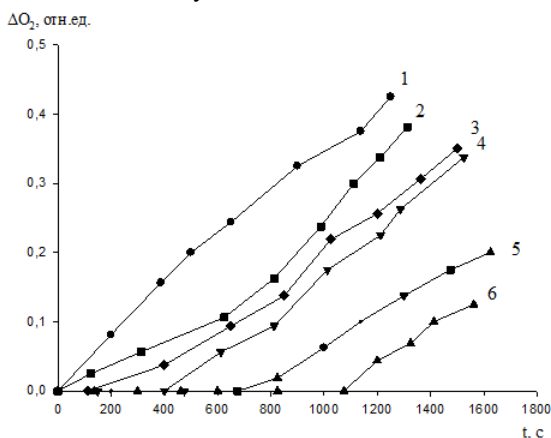
ПРОИЗВОДНОЕ ФЕНАНТРОЛИНА КАК ИНГИБИТОР РАДИКАЛЬНО-ЦЕПНОГО ОКИСЛЕНИЯ 1,4-ДИОКСАНА

Л.В. Рамазанова, И.В. Сафарова

Уфимский университет науки и технологий, г. Уфа, Россия

В настоящее время интерес к антиоксидантам растет всё больше и больше, это обусловлено тем, что антиоксиданты обладают способностью блокировать повреждающее воздействие свободных радикалов и, тем самым, они предохраняют организм от многих заболеваний. Специалисты уделяют большое внимание моделированию противорадикальной и противooksидлительной активности антиоксидантов. Также большое внимание уделяется количественной оценке антиоксидантной активности пищевых продуктов, биообъектов и лекарственных препаратов, так как значительное количество антиоксидантов не синтезируются в организме, а попадают в него лишь в составе пищевых продуктов и лекарственных средств.

В данной работе рассмотрено влияние производного фенантролина - 1,1,1-трифторэтан-4-фенил-7-[4-(трифторметил)фенил]-3,3а,4,5,6,7,7а,8,10а,12b-декагидродициклопента-1,10-фенантролина на радикально - цепное окисление 1,4-диоксана. Выявлено, что введение изучаемого вещества в окисляющиеся при 75°C 1,4-диоксан приводят к появлению периодов индукции на кинетических кривых поглощения кислорода, что свидетельствует об антиоксидлительном действии изучаемого соединения.



Кинетические кривые поглощения кислорода при окислении 1,4-диоксана в присутствии ингибитора. 1 – без добавок, 2 – $5 \cdot 10^{-5}$ М, 3 – $1,2 \cdot 10^{-4}$ М, 4 – $1,7 \cdot 10^{-4}$ М, 5 – $2,2 \cdot 10^{-4}$ М, 6 – $2,7 \cdot 10^{-4}$ М. $V_i = 2,4 \cdot 10^{-7}$ М/с, $T = 348$ К.

© Рамазанова Л.В., Сафарова И.В., 2023

УДК 544.165:615.22

МОДЕЛИРОВАНИЕ КИНЕТИКИ ОКИСЛЕНИЯ 1,4-ДИОКСАНА В ПРИСУТСТВИИ ИНГИБИТОРОВ ПРОИЗВОДНЫХ ХРОМАНОВ

Я.О. Рассказова, Ю.З. Мартынова, В.Р. Хайруллина

Уфимский университет науки и технологии, г. Уфа, Россия

Целью данной работы является проведение моделирования механизма антиокислительного действия $C_{47}H_{57}NO$.

Анализ механизма действия антиоксидантов экспериментальным путем затрудняется, вследствие значительного количества промежуточных продуктов. В связи с этим для изучения механизма целесообразно применить метод математического моделирования.

Для достижения цели был использован программный комплекс “ChemKinOptima”, с помощью которого осуществлялось математическое моделирование кинетики сложных химических реакций. Основные вычислительные возможности “ChemKinOptima” заключаются в решение прямой и обратной задачи химической кинетики.

Для решения прямой задачи выбран полуявный метод Мишельсона с автоматическим выбором шага интегрирования. Решение обратной химической задачи производилось на основе индексного метода глобальной оптимизации.

При использовании программного комплекса “ChemKinOptima”, был исследован механизм реакции радикально-цепного окисления 1,4-диоксана в присутствии добавки $C_{47}H_{57}NO$. Путем решения обратной задачи химической кинетики были найдены комплексы констант скоростей реакции.

В качестве экспериментальных данных служили результаты, ранее полученные на кафедре. Вследствие решения обратной и прямой задачи химической кинетики, было получено хорошее совпадение между рассчитанными и экспериментальными кинетическими кривыми. Наряду с этим был рассчитан набор констант скоростей реакции.

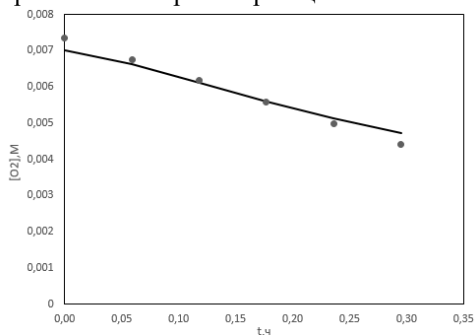


Рисунок 1. Рассчитанные (линия) и экспериментальные (точки) кинетические кривые расходования O_2 в реакции окисления $C_{47}H_{57}NO$

Таблица 1. Значения констант скорости элементарных стадий реакции окисления 1,4-диоксана в присутствии антиоксиданта

Константа скорости	Литературные значения [1,2]	Рассчитанные константы [M ⁻¹ c ⁻¹]
k _i	7·10 ⁻⁵	8·10 ⁻⁶
k ₁	–	6.1·10 ⁸
k ₂	–	6.2·10 ⁸
k ₃	7.9	1.96
k ₄	3.5·10 ⁷	4·10 ⁷
k ₅	–	7·10 ³
k ₆	2.5·10 ⁵	5·10 ⁷

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 19-73-20073, <https://rscf.ru/project/19-73-20073/>.

Литература

1. Khairullina V.R., Gerchikov A.Y., Safarova A.B., Khalitova R.R., Spivak A.Y., Shakurova E.R., Odinkov V.N. [Antioxidant properties of conjugates of triterpenic acids with amido derivatives of trolox]. *Kinetics and catalysis*, 2011, vol.52, no.2, pp.186-191.
2. Denisov E.T., Azatian V.V. [Inhibition of Chain Reactions]. London, Gordon & Breach Publ., 2000, 337 p.

© Рассказова Я.О., Мартынова Ю.З., Хайруллина В.Р., 2023

УДК 544.252.2:544.18:544.164

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЯВЛЕНИЯ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СВОЙСТВ У БИЯДЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ ЛАНТАНОИДОВ(III)

К.А. Романова, Ю.Г. Галяметдинов

*Казанский национальный исследовательский технологический университет,
Казань, Россия*

В данной работе была произведена оценка возможности проявления жидкокристаллических (ЖК) свойств у мезогенных биядерных комплексов лантаноидов(III) (Ln(III) = Nd(III), Sm(III), Eu(III), Tb(III), Er(III), Yb(III)) с различными замененными β-дикетонами и основаниями Льюиса (рис. 1). На основе результатов оптимизации геометрии молекул была изучена взаимосвязь между особенностями строения координационных полиэдров комплексов, их геометрическими параметрами и величинами анизотропии геометрии молекул, при которых возможно наличие у них мезофаз. Оптимизация геометрии осуществлялась с помощью метода теории функционала плотности с использованием функционала PBE и релятивистского базисного набора. Установлено, что биядерным комплексам соответствуют меньшие значения анизотропии по сравнению с моноядерными комплексами Ln(III) со схожим лигандным окружением.

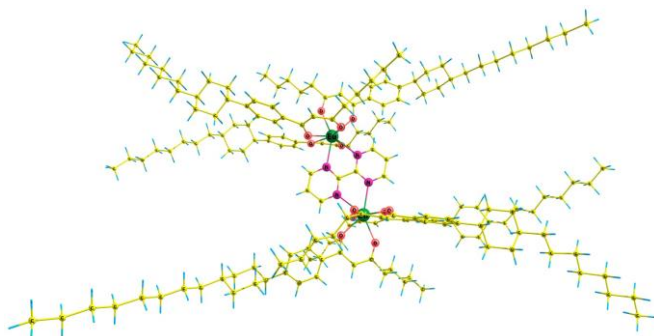


Рисунок 1. Мезогенный биядерный комплекс Eu(III)

Для оценки влияния радиуса центрального иона Ln(III) был произведен расчет параметров полиэдров Вороного-Дирихле у биядерных комплексов и их сравнение с соответствующими величинами для мооядерных ЖК комплексов, что позволило спрогнозировать проявление определенных мезофаз у биядерных соединений.

Далее методом TDDFT был произведен расчет энергий низших синглетных и триплетных возбужденных состояний, локализованных на лигандах, которые позволили оценить эффективность внутримолекулярного переноса энергии, интенсивность люминесценции и дальнейшее применение комплексов в устройствах оптоэлектроники. Для оценки точности произведенных расчетов были использованы экспериментальные величины триплетных уровней, найденные по спектрам флуоресценции комплексов Gd(III).

Квантово-химические расчеты были проведены с использованием суперкомпьютеров МВС-10П и МВС-100К «Межведомственного суперкомпьютерного центра РАН». Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках государственного задания на оказание государственных услуг (выполнение работ) от 29.12.2022 г. № 075-01508-23-00. Тема исследования «Создание научных основ получения новых мультифункциональных материалов широкого спектра применения».

© Романова К.А., Галяметдинов Ю.Г., 2023

УДК 546.824-33:544.52

ПЛЕНОЧНЫЕ КОМПОЗИТЫ Ti/TiO₂-SiO₂-ZnO: ФОРМИРОВАНИЕ, СОСТАВ, ОПТИЧЕСКИЕ И ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

А.А. Рыбалка, М.С. Васильева

Дальневосточный федеральный университет, Владивосток, Россия

Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия

Материалы на основе диоксида титана широко исследуются в качестве фотокатализаторов в области защиты окружающей среды и энергетики. Однако

TiO₂ имеет ряд недостатков, в том числе широкую запрещенную зону и низкий квантовый выход. Одним из эффективных способов улучшения фотокаталитических свойств диоксида титана является его интеграция с другими полупроводниками, например, ZnO [1]. Плазменно-электролитическое окисление (ПЭО) – электрохимический метод, позволяющий за короткое время получать нано- и микропористые оксидные покрытия. Покрытия TiO₂, полученные на металлической подложке, обладают лучшими механическими свойствами и их легче использовать непрерывно в фотокатализе, поскольку для их удаления из очищаемого раствора не требуется фильтрация, как в случае нанопорошков [2,3].

В данной работе представлены результаты исследования состава, морфологии поверхности, оптических и фотокаталитических свойств Zn-содержащих пленок на титане, полученных комбинацией методов ПЭО, пропитки и отжига. ПЭО-обработку проводили в гальваностатическом режиме при плотности тока 0,1 А/см² в течение 10 мин в водном электролите, содержащем Na₂SiO₃ (Ti/Si). Часть образцов после ПЭО помещали в 95%-этиловый спирт и обрабатывали ультразвуком (Ti/Si-уз). Далее ПЭО-слои выдерживали в течение 1 часа в водном растворе, содержащем ацетат цинка, после чего сушили на воздухе и отжигали в муфельной печи при температуре 500°C в течение 1 часа (образцы Ti/Si/Zn и Ti/Si-уз/Zn).

Фазовый состав модифицированных образцов не зависит от дополнительной обработки поверхности ультразвуком. В составе обоих модифицированных образцов обнаружены оксид цинка и диоксид титана в анатазной и рутильной модификациях. По данным энергодисперсионного анализа Ti/Si образцы содержат С, О, Ti, Si и 2,1 ат.% Na. В составе модифицированных ПЭО-покрытий Na не обнаружен. Дополнительная обработка поверхности ультразвуком перед нанесением ацетата цинка приводит к увеличению концентрации Zn (Таблица 1).

Таблица 1. Фазовый, элементный составы и прямая (n=1/2) и непрямая (n=2) ширина запрещенной зоны E_g сформированных ПЭО-покрытий

Обозначение образца	Фазовый состав	Элементный состав, ат.%						E _g , эВ	
		С	О	Na	Ti	Si	Zn	n=1/2	n=2
Ti/Si	TiO ₂ (анатаз, рутил)	7,4	62,9	2,1	6,2	21,4	–	3,12	2,77
Ti/Si/Zn	TiO ₂ (анатаз, рутил), ZnO	7,1	56,7	–	6,4	21,4	8,4	3,24	3,08
Ti/Si-уз/Zn	TiO ₂ (анатаз), Ti _{0,928} O ₂ (рутил), ZnO	6,1	51,7	–	7,7	17,5	17,0	3,27	3,14

Методом диффузного отражения было установлено, что значения ширины запрещенной зоны не зависят от условий получения ПЭО-покрытий. Значения

ширины запрещенной зоны E_g для всех образцов для прямого ($n=1/2$) разрешенного перехода составляют $\Sigma 3,10$ эВ (Таблица 1).

Фотокаталитические исследования показали, что сформированные композиты проявляют активность в реакции деградации индигокармина (ИК) в условиях облучения солнечным (б) и УФ (а) светом (Рисунок 1). Наибольшую фотокаталитическую активность проявляет образец Ti/Si-уз/Zn. Данный факт может быть обусловлен более высоким содержанием цинка в составе данного образца.

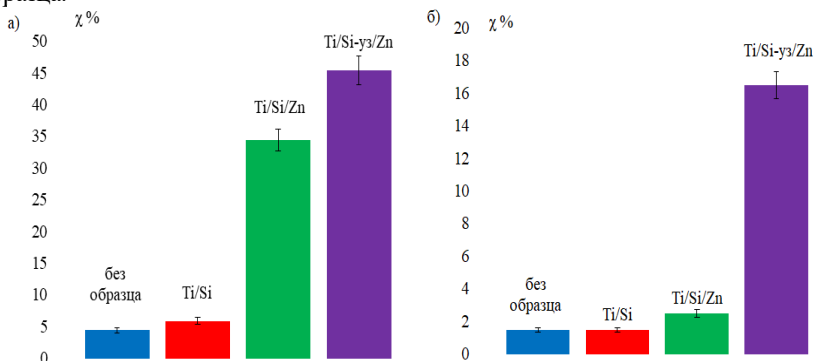


Рисунок 1. Степень деградации индигокармина (10 мг/л) в условиях УФ(а) и солнечным(б) светом в отсутствие и в присутствии образцов.

Таким образом, в данной работе комбинацией методов ПЭО, пропитки и отжига сформированы оксидные слои на титане, содержащие оксид цинка, перспективные для использования в качестве фотокатализаторов деградации органических загрязнителей в условиях УФ и видимого облучения.

Работа выполнена в рамках государственного задания Института химии ДВО РАН № FWFN (205)-2022-0001.

Литература

1. Ума, Р. Подготовка пленок ZnO, допированных Co + F, для использования в качестве фотокатализатора дневного света / Р. Ума, К. Равичандран – DOI: 10.7868/S0453881118010082 // Кинетика и катализ – 2018. – Т. 59, № 1. – С. 69–78.
2. Суминов, И.В., Белкин П.Н., Эпельфельд А.В. и др. Плазменно-электролитическое модифицирование поверхности металлов и сплавов: в 2-х томах Т. II / под общ. ред. И. В. Суминова. Москва: Техносфера, 2011. 512 с.
3. Drunka, R. Preparation of ZnO modified TiO₂ nanoporous coatings and their photocatalytic properties / R. Drunka, J. Grabis, A. Letlena, Dz. Jankovica, A. Krumina and I Steins – DOI 10.1088/1757-899X/503/1/012008 // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering – 2018. – V. 503 – P. 012008.

© Рыбалка А.А., Васильева М.С., 2023

ВЗАИМОСВЯЗЬ «СТРОЕНИЕ – УДЕРЖИВАНИЕ» В РЯДУ
ПРОИЗВОДНЫХ ХИНОЛИНА

С.А. Рьжкин, С.В. Курбатова

*Самарский национальный исследовательский университет имени академика
С.П. Королева, Самара, Россия*

Проблема установления зависимости физико-химических параметров органических соединений от их строения занимает одну из ключевых ролей в современной теоретической химии. Новые исследования в этой области открывают возможности для создания веществ и материалов с заданными характеристиками, что особенно востребовано в фармацевтической отрасли. Широко распространен метод КССУ (количественные соотношения структура – удерживание), в рамках которого используют физико-химические параметры (например, сорбционные характеристики), опосредованно отражающие структуру соединения [1]. Возможность реализации разнообразных сочетаний неподвижных и подвижных фаз в высокоэффективной жидкостной хроматографии позволяет исследовать различные специфические и неспецифические межмолекулярные взаимодействия, реализуемые в хроматографической системе, и, таким образом, способствует эффективному установлению зависимости удерживания сорбатов от их строения.

Целью настоящей работы явилось изучение взаимосвязи строения производных хинолина, 1,2,3,4-тетрагидрохинолина, а также пиридазино[4,5-с]хинолина и их удерживания. Выбор данных соединений обусловлен в первую очередь их высокой биологической активностью, и, таким образом, необходимостью постоянного анализа подобных соединений при производстве новых лекарственных препаратов. Кроме того, присутствие разнообразных функциональных групп и ароматических гетероциклических фрагментов в структуре данных соединений делает интересным их использование в качестве моделей для изучения межмолекулярных взаимодействий в хроматографической системе.

Эксперимент проводили на жидкостном хроматографе Милихром А02, оснащенный УФ-спектрофотометрическим детектором при длине волны 254 нм при 298К. В качестве неподвижной фазы использовали монодисперсный сверхсшитый полистирол со степенью сшивки 150%. Элюирование осуществляли водо-ацетонитрильными смесями с содержанием ацетонитрила 50, 60 и 70%. Расчет физико-химических параметров сорбатов проводили с использованием библиотеки RdKit [2].

Характерной особенностью строения производных хинолина является наличие в их структуре одного или нескольких атомов азота, которые существенно влияют на распределение электронной плотности. Так, в пиридиновом фрагменте производных хинолина атом азота проявляет, как отрицательный мезомерный, так и отрицательный индуктивный эффект, что приводит к понижению электронной плотности в положениях 2 и 4 хинолинового ядра. В то же время, азот пиперидинового фрагмента проявляет только

отрицательный индуктивный эффект, что делает электроноизбыточной бензольную часть производных тетрагидрохинолина [3].

В обращенно-фазовом режиме ВЭЖХ удерживание осуществляется за счет дисперсионных и гидрофобных взаимодействий, следовательно, можно ожидать симбатность в изменении факторов удерживания и величин молекулярного объема, поляризуемости и липофильности сорбатов. Так, замена фторфенильного заместителя на хлорфенильный приводит к возрастанию объема и поляризуемости соединения, что закономерно увеличивает его удерживание. В то же время замена хлора на метокси группу, несмотря на увеличение геометрических размеров молекулы, приводит к уменьшению фактора удерживания, вероятно, в связи с существенно меньшим значением липофильности последнего.

В случае сорбции на ССПС вклад в удерживание будут вносить также π -электроны ароматической системы и заместители с вакантными d-орбиталями и свободными электронными парами [4]. При этом максимальные значения фактора удерживания наблюдаются у производных пиридазино[4,5-с]хинолина, молекулы которых представляют собой конденсированную систему трех ароматических циклов. Производные тетрагидрохинолина удерживаются наиболее слабо в связи с наименьшим числом π -электронов в соответствующих молекулах. Существенной оказывается и сила взаимодействия молекул сорбата с полярной подвижной фазой. При переходе от производных хинолина к производным тетрагидрохинолина наблюдается увеличение значений энергии сольватации (22,6 кДж/моль для 2-фторфенилхинолина и 28,2 кДж/моль для 2-фторфенил-1,2,3,4-тетрагидрохинолина). Можно предположить, что вокруг восстановленного производного хинолина образуются более прочные сольватные оболочки, вследствие чего их взаимодействие с поверхностью сорбента ослабевает. Для производных пиридазино[4,5-с]хинолина диапазон значений энергии сольватации оказывается ещё выше (51,5 кДж/моль – 62,3 кДж/моль), что можно связать с присутствием дополнительных атомов азота в структуре, которые за счет своих электронодонорных способностей будут стремиться к взаимодействию с молекулами элюента.

Таким образом, можно заключить, что удерживание рассмотренных производных хинолина определяется результирующим эффектом их взаимодействия с поверхностью сорбента и с молекулами элюента. Ключевую роль в этом случае играет число и природа заместителей в молекуле производных хинолина, а также степень насыщенности хинолинового ядра.

Литература

1. Kritikos N., Tsantili-Kakoulidou A., Loukas Y.L., Dostikas Y. // J. Chromatogr. A. – 2015. – 1403. – P. 70.
2. RDKit: Open-source cheminformatics. <http://www.rdkit.org>. n.d.
3. Некрасова Н.А. Сорбция производных хинолина и 1,2,3,4 тетрагидрохинолина в условиях обращенно-фазовой ВЭЖХ. Дисс. канд. хим. н. Саратов. 2018. 136 с.
4. Davankov V.A., Sychoy C.S., Ilyin M.M. et al. Hypercrosslinked polystyrene as a novel type of high-performance liquid chromatography column 49 packing material. Mechanisms of retention // J. Chromatogr. A. 2003. V. 987. P. 67 – 75.

УДК 675.043.42

ИЗМЕНЕНИЕ КИНЕТИКИ ЦЕМЕНТАЦИИ КАДМИЯ ПОРОШКОМ ЦИНКА В ПРИСУТСТВИИ НЕИОННОГЕННОГО ФЛОКУЛЯНТА

В.П. Савицкая, Е.И. Агеенко

Челябинский государственный университет, Челябинск, Россия

В настоящее время ПАВ используют в горнодобывающей промышленности для бурения шахт и в качестве пылеподавителей [1]. Однако их попадание в горную породу оказывает влияние на дальнейшие процессы очистки получаемых металлов, в частности при удалении примесей кадмия из цинковых концентратов методом цементации, поэтому их воздействие необходимо учитывать. Целью работы было изучение влияния неионогенного флокулянта Vesfloc 4000 на кинетику процесса цементации кадмия цинком.

Провели цементацию раствора кадмия с трехкратным избытком цинка по мольному соотношению. Опыты проводили при температуре 50 °С при непрерывном перемешивании со скоростью 200 об/мин. рН раствора поддерживали в пределах 3,9-4,1. Концентрацию ионов кадмия контролировали потенциометрическим методом в непрерывном режиме. Цементацию проводили в течении 40-50 минут.

Кинетические кривые в координатах $\ln(C_0/C) - \tau$, содержали три участка, при добавлении флокулянта третий участок пропадает. Наблюдалось изменение продолжительности начального участка в зависимости от концентрации флокулянта. До концентрации 50 мг/мл наблюдалось увеличение, при дальнейшем повышении концентрации изменений не было. Константа скорости при добавлении флокулянта уменьшилась с $4,07 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ до $2,8 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ для первого участка, и с $3,27 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ до $1,24 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ для второго, при его содержании 70 мг/мл. Степень цементации за 20 минут составила 85% без флокулянта и 57%.

Уменьшение констант скоростей, степени цементации, а также увеличение продолжительности первого участка позволяют сделать вывод об ингибирующем действии флокулянта на цементацию кадмия. Для установления лимитирующей стадии необходимо провести расчет энергий активации.

Литература

1. Латышев О.Г. Использование поверхностно-активных веществ в процессах горного производства / О.Г. Латышев // Известия Уральского государственного горного университета. – 2000. - №11. – с. 155-161.

© Савицкая В.П., Агеенко Е.И., 2023

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КВАНТОВЫХ ТОЧЕК CdS, ДОПИРОВАННЫХ ИОНАМИ Eu^{2+}

Д.О. Сагдеев, А.Р. Муртазина, Ю.Г. Галяметдинов

*Казанский национальный исследовательский технологический университет,
Казань, Россия*

Внедрение парамагнитных ионов металлов в полупроводниковые наночастицы приводит к изменению их электронной структуры, что позволяет получать наноматериалы с уникальными свойствами.

Хорошо изученным является влияние внедрения парамагнитных ионов марганца, кобальта и меди на оптические и магнитные свойства квантовых точек халькогенидов кадмия и цинка, перовскитов. Однако, процессы, происходящие в квантовых точках, допированных ионами лантаноидов, часть из которых обладают парамагнитными свойствами, изучено слабо.

В рамках данной работы были изучены оптические свойства коллоидных квантовых точек сульфида кадмия, допированных ионами европия (II), полученных в водной среде по усовершенствованной методике с использованием в качестве стабилизатора L-цистеина. Внедрение ионов европия в степени окисления +2 подтверждено при помощи метода электронного парамагнитного резонанса.

Установлено, что оптические свойства допированных наночастиц изменяются по сравнению с контрольным образцом, не содержащим ионы европия. Внедрение примесных ионов приводит к смещению пика люминесценции с 625 до 410 нм (рис. 1).

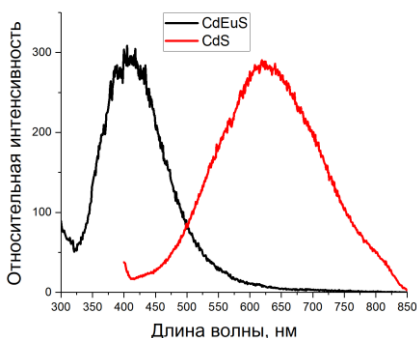


Рис. 1. Спектры поглощения и люминесценции квантовых точек $\text{Cd}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}\text{S}$.

Известно, что излучение при данной длине волны обусловлено электронными переходами ${}^4\text{F}_6, {}^5\text{D}_1 \rightarrow {}^4\text{F}_7$, что можешь говорить о переносе энергии возбуждения с уровней поглощения сульфида кадмия на ионы европия [1].

Повышение содержания европия (II) в составе квантовых точек до 10% приводит к намного более эффективному переносу энергии на излучательные уровни допанта по сравнению с ранее исследованными нашей группой КТ $\text{Cd}_{0,95}\text{Eu}_{0,05}\text{S}$ [2].

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках государственного задания на оказание государственных услуг (выполнение работ) от 29.12.2022 г. № 075-01508-23-00. Тема исследования «Создание научных основ получения новых мультифункциональных материалов широкого спектра применения».

Литература

1. Zhang Q., Qiao Y., Qian B., Dong G., Ruan J., Liu X., Zhou Q., Chen Q., Qiu J., Chen D. Luminescence properties of the Eu-doped porous glass and spontaneous reduction of Eu^{3+} to Eu^{2+} // Journal of luminescence. 2009. Vol. 129. I. 11. P. 1393-1397.
2. Сагдеев Д.О., Шамилов Р.Р., Воронкова В.К., Суханов А.А., Галяметдинов Ю.Г. Люминесценция и парамагнитные свойства квантовых точек CdS, легированных ионами лантаноидов // Известия Академии наук. Серия химическая. 2020. №. 9. С. 1749-1754.

© Сагдеев Д.О., Муртазина А.Р., Галяметдинов Ю.Г., 2023

УДК 544.252.2:544.18:544.164

ПОДБОР МЕТОДИКИ ДЛЯ КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ МЕЗОГЕННЫХ КОМПЛЕКСОВ ЕВРОПИЯ(III)

А.В.Самойленко, К.А. Романова, Ю.Г. Галяметдинов

*Казанский национальный исследовательский технологический университет,
Казань, Россия*

Ионы лантаноидов(III) (Ln(III)), благодаря интенсивной инфракрасной люминесценции, нашли широкое применение при создании люминесцентных многофункциональных материалов, в качестве зондов для магнитно-резонансной томографии, контрастных агентов в биомедицинской визуализации, биоанализе и доставке лекарств, в устройствах телекоммуникации и для преобразования солнечной энергии. Однако синтез и экспериментальное изучение свойств комплексов Ln(III) являются трудоемкими и дорогостоящими процессами, поэтому в настоящее время особо актуальной является область их квантово-химического моделирования, в том числе функциональных материалов на их основе.

Целью исследования являлось изучение влияния строения и природы лигандного окружения мезогенных комплексов европия(III) (Eu(III)) на эффективность их люминесценции и применение в функциональных материалах для оптоэлектроники. В качестве примера на рисунке 1 приведена оптимизированная геометрия комплекса Eu(III) .

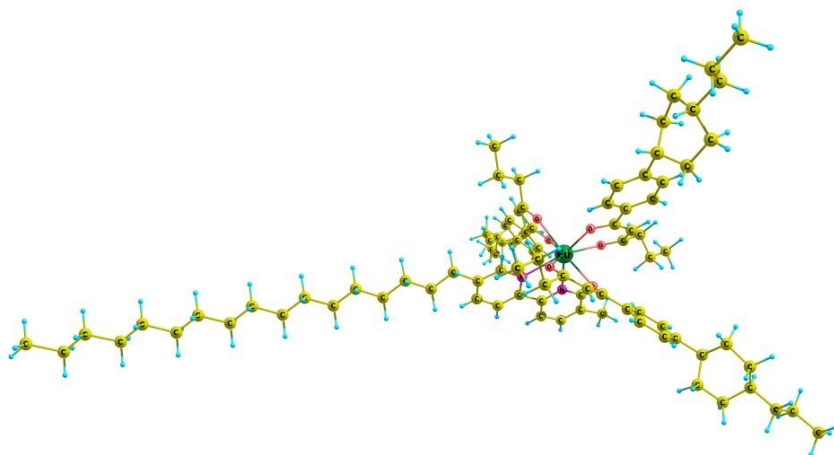


Рисунок 1 – Оптимизированная геометрия мезогенного комплекса Eu(III)

Был проведён расчёт геометрии модельных соединений Eu(III) ($\text{Eu}(\text{Btfa})_3\text{Vru}$ и $\text{Eu}(\text{Bzac})_4$), обладающих схожим лигандным окружением с изучаемым мезогенным комплексом. Для $\text{Eu}(\text{Btfa})_3\text{Vru}$ был проведён расчёт спектров поглощения с использованием различных *ab initio* и полуэмпирических методов в программе ORCA. На основе сравнения рассчитанных данных с экспериментальными был выбран наиболее оптимальный подход к моделированию спектров поглощения комплексов Eu(III), основанный на использовании метода теории функционала плотности с гибридным функционалом B3LYP с включением дисперсионной поправки D3BJ. Коррекция дисперсии заключалась в использовании подхода DFT-D3 при помощи схемы демпфирования Бэке-Джонсона. В расчёте применялся базисный набор 6-31G**. Для $\text{Eu}(\text{Bzac})_4$ был проведён расчёт ИК-спектров в нескольких программах с использованием различных *ab initio* методов. Наиболее точные данные, близкие к экспериментальным, получились в квантово-химической программе Prigoda. Для комплексов Eu(III) оптимальный подход к расчёту ИК-спектров основан на применении теории функционала плотности с использованием функционала PBE. В расчёте использовался базис basis4.in(L1, L11).

© Самойленко А.В., Романова К.А., Галяметдинов Ю.Г., 2023

УДК 547.823

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ОКИСЛЕНИЯ ЛИНОЛЕВОЙ КИСЛОТЫ В ПРИСУТСТВИИ ПРОИЗВОДНЫХ 3-ГИДРОКСИПИРИДИНА

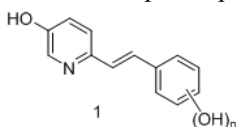
Р.И. Сагтаров, О.И. Балакирева, А.В. Семенов

Национальный исследовательский Мордовский государственный университет, Саранск, Россия

Свободные радикалы и другие активные формы кислорода (АФК) образуются в организме в результате метаболических процессов, а также в результате воздействия различных физиологических и патологических факторов, таких как ультрафиолетовое излучение, загрязнение окружающей среды, воспаление, и другие. Они могут приводить к повреждению клеток и тканей, включая окисление липидов, белков и ДНК, что может вызывать функциональные нарушения и повреждения организма.[1]

Для снижения воздействия свободных радикалов организм задействует собственную систему антиоксидантной защиты, которая включает ферменты и молекулы, способные нейтрализовать АФК или предотвращать их образование. Однако, в некоторых случаях, антиоксидантная система может быть недостаточно эффективной или ослаблена различными факторами, такими как возраст, заболевания, стресс, воздействие окружающей среды и другие внешние и внутренние факторы.[2]

Соединениям 3-гидроксипиридинового ряда уделяется большое внимание как ингибиторам свободнорадикального окисления липидов. В частности, такие производные 3-гидроксипиридина как эмоксипин и мексидол, широко применяются в медицине.

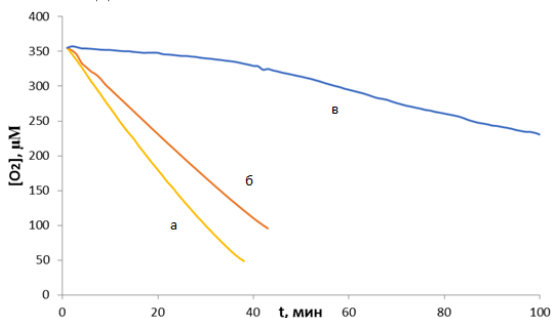


Ранее нами были получены некоторые производные 3-гидроксипиридина (1). Продолжая исследования в этом направлении, мы обратились к изучению их антиоксидантных свойств.

Исследование проводилось кинетическим методом с использованием электрода Кларка [3] на модели иницированного окисления линолевой кислоты. В качестве стандартного антиоксиданта был выбран 3-гидрокси-6-метил-2-этилпиридин.

Результаты исследования показали, что в присутствии 3-гидрокси-6-метил-2-этилпиридина скорость окисления субстрата уменьшалась в 1,4 раза по сравнению с неингибированным окислением. В то же время, в случае исследуемого антиоксиданта (АО) наблюдался период индукции, равный 38 мин, при этом после его окончания скорость окисления оставалась низкой - в 5,3 раза меньше, чем при неингибированном окислении.

Таким образом, исследуемое соединение эффективно ингибировало процесс окисления и показало лучшие антиоксидантные свойства, чем стандартный антиоксидант.



Кинетика окисления линолевой кислоты в присутствии добавок АО: а- контроль, б- 3-гидрокси-6-метил-2-этилпиридин, в- исследуемый АО; 37 °С.

Литература

1. Nakazawa H., Genka C., Fujishima M. Pathological aspects of active oxygens/free radical // Japanese Journal of Physiology. 1996. 46, 15-32.
2. Vona R., Pallotta L., Cappelletti M., Severi C., Matarrese P. The Impact of Oxidative Stress in Human Pathology: Focus on Gastrointestinal Disorders. Antioxidants. 2021. 10(2), 201
3. Roginsky V., Barsukova T. Chain-Breaking Antioxidant Capability of Some Beverages as Determined by the Clark Electrode Technique. Journal of Medicinal Food. 2001. 4, 219-229.

© Саттаров Р.И., Балакирева О.И., Семенов А.В., 2023

УДК 533.581;621.593;661.183.12

ИЗУЧЕНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ СТАБИЛЬНОСТИ ЦЕОЛИТОВ ТИПА LSX РАЗЛИЧНОЙ ДИСПЕРСНОСТИ

Д.Л. Сафина¹, И.Н. Павлова²

¹ФГБОУ ВО Уфимский государственный нефтяной технический университет, кафедра ГМХТП, Уфа, Россия

²Институт нефтехимии и катализа ЦФИЦ РАН, Уфа, Россия

Возможность использования цеолитов в качестве адсорбентов определяется целым рядом необходимых свойств, среди которых существенную роль играет их термическая стабильность[1]. Обычно цеолиты синтезируют в порошкообразном виде, а для дальнейшего их использования в виде адсорбентов они должны быть сформованы в гранулы, и затем подвергнуты термической обработке для придания им механической прочности. При термообработке происходит дегидратация цеолитов, до определенной степени без существенного изменения их кристаллической структуры. Далее нагревание обычно приводит к аморфизации цеолита и кристаллизации новых фаз в зависимости от химического состава цеолита[2].

Данное исследование посвящено изучению влияния термической обработки на фазовый состав, пористую структуру и адсорбционные свойства синтезируемых образцов цеолита LSX различной дисперсности.

В результате были синтезированы образцы крупнодисперсного (КД) и мелкодисперсного (МД) цеолита LSX и исследована термическая стабильность полученных адсорбентов в интервале температур 450÷750 °С. Установлено, что после термообработки при 750 °С кристаллическая структура цеолита NaKLSX-КД сохраняется, а у NaKLSX-МД происходит разрушение его структуры. Определено, что термообработка в интервале температур 450÷750 °С приводит к снижению значений удельной поверхности и объема пор, определенных по низкотемпературной адсорбции - десорбции азота образцов цеолита LSX разной дисперсности. Термообработка цеолита NaKLSX-КД приводит к снижению значений удельной поверхности (S_N) с 712 м²/г у исходного до 139 м²/г у прокаленного при 750⁰С, а объема пор (V_n) с 0.298 до 0.138см³/г. Термообработка цеолита NaKLSX-МД при 650⁰С, приводит к снижению значений удельной поверхности (S_N) с 722 м²/г у исходного до 90м²/г, а объема пор (V_n) с 0.320 до 0.196см³/г. После прокалки при 750⁰С кристаллическая структура цеолита LSX-МК подверглась разрушению, что подтвердили низкие значения у исследуемого образца (S_N) и (V_n) равные 17м²/г и 0.125см³/г соответственно.

Показано, что увеличение температуры термообработки образцов приводит к снижению значений их равновесной адсорбционной емкости по парам воды и бензолу.

Литература

1. Cruciani G. Zeolites upon heating: Factors governing their thermal stability and structural changes. *Journal of Physics and Chemistry Solids* 67. 2006. p. 1973-1994.
2. S. Chandrasekhar, P.N. Pramada. Thermal studies of low silica zeolitis and their magnesium exchanged forms. 2002. *Ceramics International*, 28 (2), pp. 177-186.

© Сафина Д.Л., Павлова И.Н., 2023

УДК 544.723.21

ИЗУЧЕНИЕ СОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ КОМПОЗИТА ПОЛИ-О-ЦИКЛОГЕКСЕНИЛАНИЛИНА/ХИТОЗАН ПО УДАЛЕНИЮ КРАСИТЕЛЯ МЕТИЛОВОГО ОРАНЖЕВОГО

В.Б. Силаева., Т.Т. Садыков

Уфимский университет науки и технологий, Уфа, Россия

Полианилин и композиты на его основе всё чаще находят своё применение в качестве полимерных материалов для очистки вод от различных загрязняющих веществ. Выбор данного полимера обусловлен особенностью его химического строения, позволяющей ему активно взаимодействовать с различными группами загрязнителей.

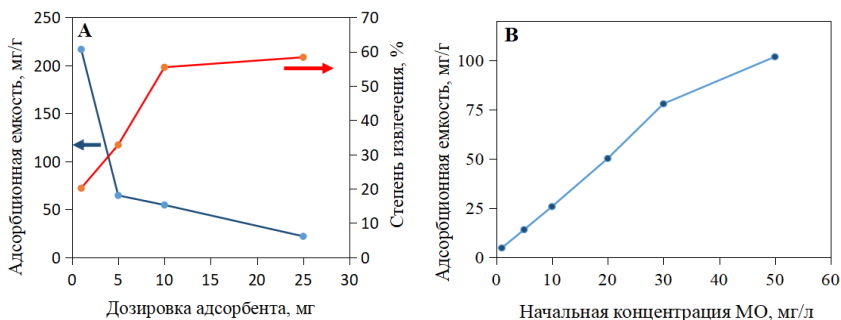
Целью настоящей работы было изучение влияния дозы адсорбента и начальной концентрации красителя метилового оранжевого (МО) на

адсорбционную ёмкость полимерного сорбента. В качестве сорбента был синтезирован композит на основе поли-о-циклогексениланилина и хитозана (ПОЦГА/ХИТ).

Количественные измерения были проведены методом УФ-спектроскопии. Соблюдались следующие условия сорбции красителя: рН = 6, температура 24 °С, концентрация красителя 1–50 мг/л, доза адсорбента 1–25 мг, объём раствора 50 мл, время контакта фаз 1–60 мин. Степень извлечения красителя и адсорбционную ёмкость ПОЦГА/ХИТ рассчитывали по уравнениям (1) и (2), соответственно:

$$R = \frac{(C_0 - C_e)100}{C_0} \quad (1)$$

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{W} \quad (2)$$



где C_0 и C_e — начальная и равновесная концентрации красителя в (мг/л), V — объём раствора (л), W — масса ПОЦГА/ХИТ (г), R — степень извлечения (%)

Рис. 1. **А** Влияние дозировки адсорбента на адсорбционную ёмкость и степень извлечения красителя МО на ПОЦГА/ХИТ ($C_0 = 20$ мг/л, $W = 1-25$ мг); **В** Влияние начальной концентрации красителя МО на адсорбционную ёмкость ПОЦГА/ХИТ ($C_0 = 1-50$ мг/л, $W = 10$ мг)

Максимальная адсорбционная ёмкость по МО составила 217 мг/г при дозе адсорбента 1 мг. При увеличении дозы адсорбента от 1 до 25 мг происходит увеличение степени извлечения R от 20 до 58 %. В качестве оптимальной дозы адсорбента для извлечения красителя МО было выбрано 10 мг. Адсорбционная ёмкость линейно увеличивается с увеличением концентрации МО от 1 до 30 мг/л. При дальнейшем увеличении концентрации МО до 50 мг/л линейность теряется. Установлено, что адсорбционная ёмкость составляет 102 при $C_0 = 50$ мг/л.

© Силяева В.Б., Садыков Т.Т., 2023

УДК 544.165:615.22

МОЛЕКУЛЯРНЫЙ ДОКИНГ ЛИГАНДОВ В АКТИВНЫЙ ЦЕНТР ЦИКЛООКСИГЕНАЗЫ

И.Р. Сулейманова, Ю.З. Мартынова, В.Р. Хайруллина

Уфимский университет науки и технологии, г. Уфа, Россия

Главным инструментом при создании новых лекарственных веществ с помощью компьютера, а также в структурной молекулярной биологии стоит молекулярный докинг. Молекулярный докинг - это процесс, который включает в себя размещение молекул в соответствующих конфигурациях для взаимодействия с рецептором. Во многих приложениях для поиска лекарств стыковка осуществляется между маленькой молекулой и макромолекулой, например, стыковка белок-лиганд.

В настоящей работе было изучено возможности ингибирования каталитической активности ЦОГ-1 и ЦОГ-2 некоторыми производными 3,4-дигидропиримидин-2-она. Для осуществления данной задачи нами было использовано метод молекулярного докинга.

Мы взяли 15 соединений, являющимися производными 3,4-дигидропиримидин-2-она. Моделирование подразумевало расчет геометрии комплекса белка с предполагаемым ингибитором с использованием генетического алгоритма Ламарковского, реализованного в программе AutoDock 4.2.6 и AutoDock Vina.

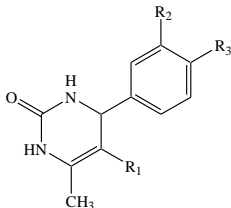


Рис. 1. Общая структурная формулы моделируемых производных.

В ходе работы было выявлено, что, теоретически, все 15 протестированных производных 3,4-дигидропиримидин-2-она могут являться неселективными ингибиторами изоформ ЦОГ. Данный вывод был сделан при сравнительном анализе численных значений энергий связывания (E_{bind}) для одних и тех же соединений, которые рассчитанные при исследовании энергии, необходимой веществу для присоединения электрона, с активными центрами ЦОГ-1 и ЦОГ-2. Тем не менее чтобы узнать конечные выводы нужны биологические испытания.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 19-73-20073, <https://rscf.ru/project/19-73-20073/>.

Литература

1. Хазимуллина Ю. З., Гимадиева А.Р., Хайруллина В.Р., Зайнуллина Л.Ф., Вахитова Ю.В., Мустафин А.Г. Синтез и исследование противовоспалительной активности новых производных пиримидина – ингибиторов изоформ циклооксигеназ // *Биоорганическая химия*, 2022. – Т. 48, № 5. – С. 569–579.

2. Akhmadiev N., Mescheryakova E., Khayrullina V., Khalilov L., Akhmetova V. DOS strategy, crystal structure and in-silico evaluation of the anti-inflammatory activity of hydroxysulfanilazole derivatives // Journal of the Chinese Chemical Society, 2022. – V. 69, №11. – P. 1954-1967.

© Сулейманова И.Р., Мартынова Ю.З., Хайруллина В.Р., 2023

УДК 54-386

СИНТЕЗ КОМПЛЕКСОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ С L-ЛИЗИНОМ

Г.А. Такиева

Уфимский университет науки и технологий, Уфа, Россия

В последнее время наблюдается рост устойчивости бактерий к известным антибактериальным препаратам. Поэтому в настоящее время возникает необходимость поиска новых соединений для антибактериальной терапии. Одним из перспективных в этом направлении соединений являются комплексы *L*-лизина с ионами Cu(II) [1].

В данной работе изучено комплексообразование *L*-лизина с ионами переходных металлов Cu(II), Co(II), Ni(II), Zn(II) в соотношении 2:1 в водной среде в течение 24 часов. В ходе реакции получены комплексы 1-4 общей формулой $[M((NH_3Cl)(CH_2)_4CHNH_2COO)_2] \cdot 2H_2O$ [1] с выходом 31-81%, которые проанализированы методом ИК спектроскопии [2-3] (таблица 1).

Таблица 1

Комплексное соединение	Выход, %	Окраска соединения	Характеристические частоты		
			$\nu_{as}(COO)$	$\nu_s(COO)$	$\delta(NH_2)+\delta(CH)$
<i>L</i> -lysH	-	белый	1584 о.с.	1408 ср.	1158 м.
[Cu(<i>L</i> -lys) ₂] (1)	81	светло-синий	1661 о.с. 1618 о.с.	1393 ср. 1385 ср.	1133 м. 1108 м. 1079 м.
[Co(<i>L</i> -lys) ₂] (2)	80	темно-фиолетовый	1629 о.с. 1621 о.с. 1615 о.с.	1390 ср. 1380 ср.	1178 м. 1145 м.
[Ni(<i>L</i> -lys) ₂] (3)	60	бирюзовый	1582 о.с.	1414 ср.	1087 м.
[Zn(<i>L</i> -lys) ₂] (4)	31	белый	1616 о.с. 1592 о.с. 1577 о.с.	1457 ср. 1411 ср.	1115 м.

Было показано, что комплексы 1-4 представляют собой индивидуальные, кристаллические, хорошо растворимые в воде соединения и являются перспективными в качестве антибактериальных препаратов.

Литература

1. Z. Wu, Z. Fu, Y. Tian, M. Hasan, L. Huang, Y. Yang, C. Li, A. Zafar, X. Shu. // Green Processing and Synthesis. 2022. Vol. 11. P. 445–457.
2. Berestova T. V., Khursan S. L., Mustafin A. G. // Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular. 2020. V.229. 117950.
3. Berestova, T.V., Gizatov, R.R., Galimov, M.N., Mustafin, A.G. // J. Mol. Struct. 1236. 2021. 130303.

© Такиева Г.А., 2023

ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОСТРУКТУРИРОВАННОГО
ДИОКСИДА ТИТАНАВ.Д. Тембо¹, Е.В. Щитовская^{1,2}¹Департамент химии и материалов ИНТупМ ДВФУ, Владивосток, Россия²Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия

В настоящее время особый интерес представляет наноразмерный диоксид титана, который обладает наибольшей фотокаталитической активностью. Современные катализаторы на основе диоксида титана, получаемые в виде порошков, имеют ограниченное применение в химической технологии. Поэтому создание фотокаталитически активных покрытий с высокоразвитой поверхностью на основе TiO_2 является актуальной задачей современной промышленности.

В данной работе формирование нанотрубок TiO_2 из водных фторсодержащих растворов на титановой фольге, проводили методом электрохимического окисления титана ($\text{Ti}/\text{TiO}_2\text{NT}$) [1]. Площадь образцов площадью 6 см^2 . Термообработку образцов $\text{Ti}/\text{TiO}_2\text{NT}$ проводили в муфельной печи при температуре $400\text{--}450 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 10 минут. Модификацию поверхности образцов наночастицами золота ($\text{Ti}/\text{TiO}_2\text{NT-Au}$) и платины ($\text{Ti}/\text{TiO}_2\text{NT-Pt}$) проводили методом циклической вольтамперометрии в диапазоне потенциалов от $-0,4$ до $+0,5 \text{ В}$ (10 циклов) со скоростью развертки потенциала 10 мВ/с .

Состав растворов для модификации наночастицами золота содержал $0,2 \text{ мМ H AuCl}_4$ и $10 \text{ мМ H}_2\text{SO}_4$ [2], для модификации наночастицами платины – $0,2 \text{ мМ H}_2\text{PtCl}_6$ и $25 \text{ мМ H}_2\text{SO}_4$ [3].

Исследование фотокаталитической активности покрытий проводили в фосфатном буфере, $\text{pH } 6,86$ измерением фототоков, генерируемых образцами при УФ облучении лампой Labino Duo UV S135 Midlight, $\lambda = 365 \text{ нм}$ (рис. 1).

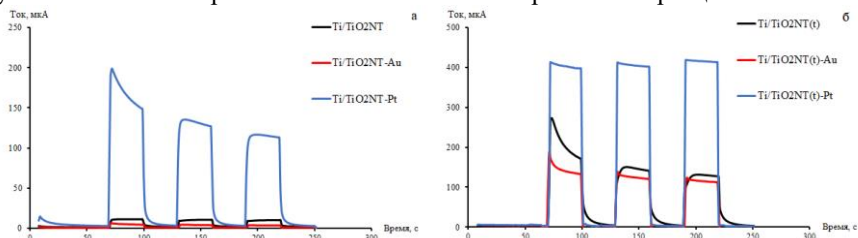
Из рис. 1 видно, что при УФ облучении на всех образцах мгновенно возникают фототоки, которые полностью исчезают после его отключения.

Из полученных данных видно, что после прохождения этапа термообработки значения фототоков возрастает примерно в 13 раз, что связано с формированием анатазной модификации TiO_2 при термообработке.

Модификация поверхности наночастицами золота приводит к ухудшению фотокаталитических свойств образцов, как для термообработанных ($\text{Ti}/\text{TiO}_2\text{NT}(t)\text{-Au}$), так и для образцов без термообработки ($\text{Ti}/\text{TiO}_2\text{NT-Au}$).

Модификация наночастицами платины образцов, не прошедших этап термообработки, привела к возрастанию фототоков в 12 раз, а

термообработанных образцов – в 2,6 раза, что скорее всего, связано с увеличением электрохимически активной поверхности образцов.



а – образцы без термообработки; б – образцы с термообработкой
Рисунок 1. Фототоки, генерируемые образцами при УФ облучении

Таблица 1. Значения фототоков, генерируемых образцами при УФ-облучении

Образец	Без термообработки			С термообработкой		
	Ti/TiO ₂ NT	Ti/TiO ₂ NT-Au	Ti/TiO ₂ NT-Pt	Ti/TiO ₂ NT(t)	Ti/TiO ₂ NT(t)-Au	Ti/TiO ₂ NT(t)-Pt
Ток, мкА	11	6	130	150	125	400

Наилучшие фотокаталитические свойства выражены у образца, прошедшего этап термообработки и модификации наночастицами платины (Ti/TiO₂NT(t)-Pt), значение генерируемых фототоков поверхностью которого составило 400 мкА.

Литература

1. Grinberga, L. Nanostructured TiO₂ layers for hydrogen production / L. Grinberga, J. Linitis, J. Kleperis // *Alternative Energy and Ecology*. – 2012. – Vol. 9 (113). – P. 66–71.
2. Partial photoelectrocatalytic oxidation of 3-pyridinemethanol by Pt, Au and Pd loaded TiO₂ nanotubes on Ti plate / S. Yurdakal, S. Çetinkaya, L. Ozcan, O. Gok. – DOI: 10.1016/j.cattod.2020.11.003. – 2021. – Vol. 380. – P. 248-258.
3. Pt modified TiO₂ nanotubes electrode: Preparation and electrocatalytic application for methanol oxidation / X. Li, J. Jianbo, W. Yizhe, Z. Bailin // *International journal of hydrogen energy*. – 2010. – Vol. 35. – P. 12169-12173.

© Такиева Г.А., 2023

ПРОТИВОКОРРОЗИОННАЯ ЭФФЕКТИВНОСТЬ АММОНИЙНЫХ
СОЛЕЙ ДЛИННОЦЕПОЧЕЧНЫХ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ С
ДИМЕТИЛАМИНОГРУППОЙ В БОКОВОЙ ЦЕПИ

К.А. Ткаченко, О.А. Козадеров

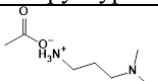
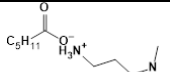
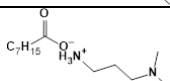
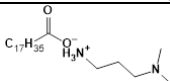
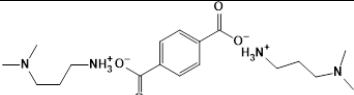
Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия

Для снижения скорости коррозионного разрушения железобетонных конструкций применяются различные способы, одним из наиболее эффективных является использование органических ингибиторов. Длинноцепочечные жирные кислоты, их функциональные производные, продукты переработки растительных масел и отходов их производства являются перспективными соединениями с потенциально высоким ингибирующим действием в отношении к хлоридной коррозии арматурной стали в бетонах.

Задача работы – оценка ингибирующего эффекта аммонийных солей длинноцепочечных органических кислот с диметиламиногруппой в боковой цепи по отношению к коррозии арматурной стали в зависимости от их строения, длины углеводородного радикала и концентрации в коррозионной среде.

Структуры исследуемых соединений приведены в табл. 1.

Табл. 2. Структуры исследуемых органических соединений

Обозначение	Структура
C1	
C5	
C7	
C17	
Б	

Электрохимические измерения проводились на стали марки 35ГС в водной вытяжке из бетона без добавок, а также с добавлением 1 М NaCl и органического соединения в различной концентрации. Потенциал свободной

коррозии стали $E_{кор}$ определяли методом хронопотенциометрии. Скорость коррозии в токовых единицах определяли методом поляризационного сопротивления по вольтамперограммам, полученным в диапазоне потенциалов от $(E_{кор} - 30)$ до $(E_{кор} + 30)$ мВ со скоростью сканирования 0,2 мВ/с.

Ингибирующий эффект изученных аммонийных солей по отношению к хлоридной коррозии арматурной стали составил от 20% до 70%. Найдено, что противокоррозионное действие в целом возрастает при увеличении длины углеводородного радикала и концентрации органической добавки. Максимальный эффект наблюдали для молекулы, имеющей в составе ароматическое кольцо.

Полученные результаты коррелируют с адсорбционными характеристиками соединений, рассчитанными квантовохимическим методом DFT (рис. 1).

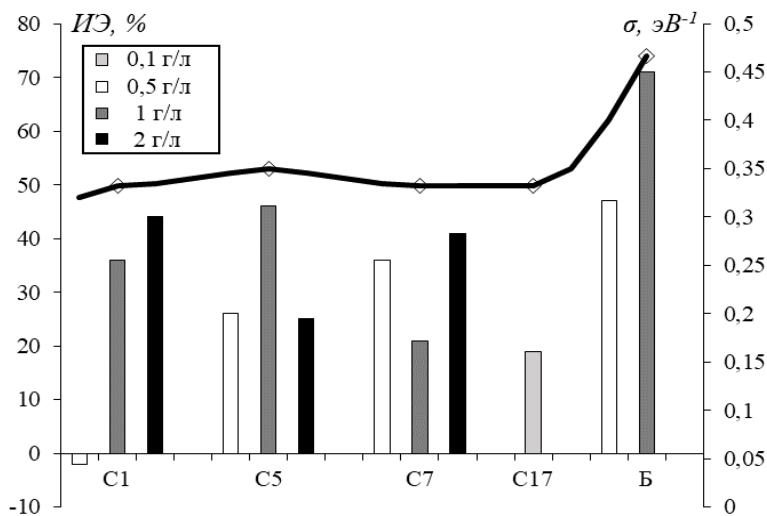


Рис. 1. Ингибирующий эффект (ИЭ) и квантово-механическая мягкость (σ) исследуемых соединений

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-23-01144, <https://rscf.ru/project/22-23-01144/>.

© Ткаченко К.А., Козадеров О.А., 2023

КОНСТАНТА СКОРОСТИ РЕАКЦИИ ПЕРОКСИЛЬНОГО РАДИКАЛА ТЕТРАГИДРОФУРАНА С АСКОРБИНОВОЙ КИСЛОТОЙ

С.А. Толстошеева¹, А.Р. Мигранов¹, Р.А. Насибуллина², Л.Р. Якупова²,
Р.Л. Сафиуллин²

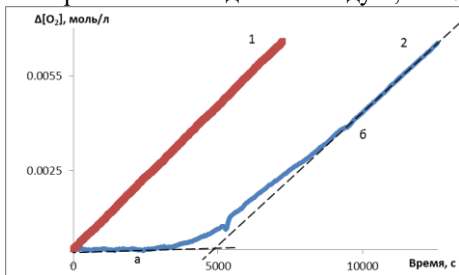
¹ФГБОУ ВО «Уфимский университет науки и технологий», Уфа, Россия

²УФИХ УФИЦ РАН, Уфа, Россия

Аскорбиновая кислота является биологически активным соединением, которая в природе содержится во многих фруктах и овощах. Также она проявляет антиоксидантные свойства.

В настоящей работе измерена константа скорости реакции пероксильного радикала тетрагидрофурана (ТГФ) с аскорбиновой кислотой (k_7) при 36°C. Для этого проводили инициированное 2,2'-азо-бис-изобутиронитрилом (АИБН) окисление ТГФ кислородом воздуха, которое в условиях нашего эксперимента протекает по радикально-цепному механизму с квадратичным обрывом цепи. За кинетикой реакции следили по поглощению кислорода с помощью манометрической дифференциальной установки. На рисунке приведена типичная кинетическая кривая поглощения кислорода в отсутствие (1) и в присутствии аскорбиновой кислоты (2). Видно, что ингибированное окисление протекает с индукционным периодом (τ), который находили графическим методом как точку пересечения двух касательных: к начальной скорости поглощения кислорода (a) и к кинетической кривой поглощения кислорода после прекращения ингибирования (b) (рисунок).

Для расчета константы k_7 кинетические зависимости поглощения кислорода обрабатывали в координатах уравнения $\Delta[O_2] = -k_2 \cdot (k_7)^{-1} \cdot [RH] \cdot \ln(1 - t/\tau)$. Из экспериментальных данных следует, что $k_7 = (1.0 \pm 0.1) \cdot 10^5$ л моль⁻¹ с⁻¹.



Кинетические зависимости поглощения кислорода при инициированном АИБН окислении ТГФ, (1) без ингибитора, (2) с аскорбиновой кислотой (1.4×10^{-4} моль/л). Условия реакции: $[ТГФ] = 10.6$ моль/л, $w_i = 1.5 \cdot 10^{-8}$ моль · (л · с)⁻¹, 309 К.

Работа выполнена в соответствии с планом научно-исследовательских работ УФИХ УФИЦ РАН по теме госрегистрации в НИОКТР 122031400201-0.

© Толстошеева С.А., Мигранов А.Р., Насибуллина Р.А.,
Якупова Л.Р., Сафиуллин Р.Л., 2023

УДК 541.14:547.551.2

КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ β -ЦИКЛОДЕКСТРИНА С
АЦЕТИЛСАЛИЦИЛОВОЙ КИСЛОТОЙ

Ю.Е. Труфанова, Г.Г. Кутлугильдина

Уфимский университет науки и технологий, Уфа, Россия

Фармакологи и химики-исследователи уже долгое время заинтересованно работают в области применения циклодекстринов, благодаря их ценным свойствам. Такой интерес вызван тем, что циклодекстрины способны образовывать с молекулами лекарственных препаратов комплексы включения по типу «хозяин-гость» (клатраты). Подобные комплексные соединения являются хорошей основой для изготовления более эффективных лекарственных препаратов, повышая их биологическую активность, растворимость в воде и понижая токсичность.

В данной работе было изучено взаимодействие ацетилсалициловой кислоты (АСК) с β -циклодекстрином, а также определены следующие характеристики образующихся комплексов: состав, устойчивость и термодинамические параметры. Комплексы включения были получены при равновесных условиях с низкими концентрациями исходных реагентов ($10^{-5} \div 10^{-4}$ моль/л) в водных растворах. При сравнении УФ-спектров, полученных спектрофотометрическим методом, водных растворов β -циклодекстрина и его комплексных соединений с ацетилсалициловой кислотой были замечены изменения в спектрах: при добавлении АСК происходит сдвиг максимумов полос поглощения β -циклодекстрина в коротковолновую область и повышается интенсивность пиков полос поглощения. Данные изменения спектров скорее всего говорят о том, что молекула β -циклодекстрина с молекулой АСК образуют комплекс.

Благодаря методу изолярических серий (МИС) был определен состав комплексов включения, равный 1:1, т.е. β -циклодекстрин взаимодействует с ацетилсалициловой кислотой в эквимольных соотношениях. Были рассчитаны константы устойчивости комплексных соединений в интервале температур 291-316 К с помощью метода молярных отношений. Выявлено, что устойчивость образующихся комплексов с увеличением температуры уменьшается, когда их состав совершенно не зависит от температуры. Также были рассчитаны термодинамические параметры процесса образования комплексов включения β -циклодекстрина с ацетилсалициловой кислотой в водных растворах. Полученные данные указывают на самопроизвольность процесса комплексобразования.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 19-73-20073.

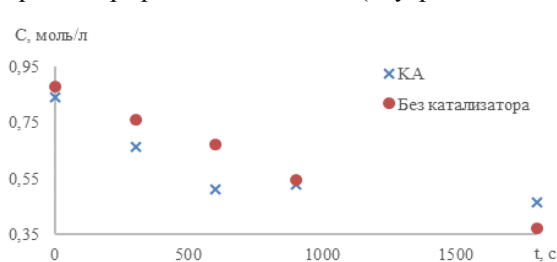
© Труфанова Ю.Е., Кутлугильдина Г.Г., 2023

УДК 544.4

КИНЕТИКА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ АКРИЛОНИТРИЛА И ПИПЕРИЛЕНА В ПРИСУТСТВИИ СИНТЕТИЧЕСКОГО ЦЕОЛИТ КА

Д.Ш. Фахретдинов, И.Ш. Якупов, Э.Р. Латыпова, Р.Ф. Талипов
ФГБОУ ВО «Уфимский университет науки и технологии», г. Уфа, Россия

В ходе исследований по установлению возможности управления селективностью перциклических реакций введением пористых материалов [1-4] нами было проведено изучение кинетики реакции Дильса-Альдера с участием акрилонитрила и пиперилена в присутствии цеолита КА. Реакцию проводили в присутствии 5% масс.цеолита КА при 140 °С. Расход акрилонитрила при образовании карбонитрила определяли хроматографическим методом (внутренний стандарт – циклогексанон).



Кинетическая кривая расхода акрилонитрила (рис. 1) при конденсации акрилонитрила и пиперилена без катализатора и в присутствии КА при температуре 140 °С.

Рис. 1

Установлено, что кинетическая кривая расходования акрилонитрила при конденсации с пипериленом в присутствии цеолита КА удовлетворительно ($R = 0,99$) линеаризуются в координатах $\ln C - t$, что свидетельствует о первом порядке реакции по акрилонитрилу. Рассчитанные значения констант скоростей (табл.1) расходования акрилонитрила при взаимодействии акрилонитрила и пиперилена указывают на то, что использование цеолита КА в выше указанной реакции ведет к незначительному увеличению скорости расходования акрилонитрила.

Таблица 1. Значения констант скоростей расходования АН.

№ п/п	Константа скорости реакции расхода акрилонитрила, c^{-1}
Без катализатора	3,77E-04
КА	4,63E-04

Литература

1. И.Ш. Якупов, Д.Ш. Фахретдинов, Э.Р. Латыпова, Р.Ф. Талипов // Тезисы докладов VII Всероссийской (заочной) молодежной конференции «Достижения молодых ученых: химические науки», Уфа, 2022, 274.

2. И.Ш. Якупов, Д.Ш. Фахретдинов, Э.Р. Латыпова, Р.Ф. Талипов // Тезисы докладов VII Всероссийской (заочной) молодежной конференции «Достижения молодых ученых: химические науки», Уфа, 2022, 275.

3. И.Ш. Якупов, Д.Ш. Фахретдинов, Я.Н. Аскарлова, Э.Р. Латыпова, Р.Ф. Талипов // Сборник тезисов VI Всероссийской молодежной конференции «Проблемы и достижения химии кислород- и азотсодержащих биологически активных соединений», Уфа, 2022, 166.

4. И.Ш. Якупов, Д.Ш. Фахретдинов, Ш.М. Охиров, Э.Р. Латыпова, Р.Ф. Талипов // Сборник тезисов VI Всероссийской молодежной конференции «Проблемы и достижения химии кислород- и азотсодержащих биологически активных соединений», Уфа, 2022, 167-168.

© Фахретдинов Д.Ш., Якупов И.Ш., Латыпова Э.Р., Талипов Р.Ф., 2023

УДК 544.4

КИНЕТИКА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ АКРИЛОНИТРИЛА И ПИПЕРИЛЕНА В ПРИСУТСТВИИ СИНТЕТИЧЕСКОГО ЦЕОЛИТ NaA

Д.Ш. Фахретдинов, И.Ш. Якупов, Э.Р. Латыпова, Р.Ф. Талипов
ФГБОУ ВО «Уфимский университет науки и технологии», г. Уфа, Россия

В ходе исследований по установлению возможности управления селективностью некоторых реакций введением пористых материалов [1-4] нами было проведено изучение кинетики реакции Дильса-Альдера с участием акрилонитрила и пиперилена в присутствии цеолита NaA. Реакцию проводили в присутствии 5% масс.цеолита NaA при 140 °С. Расход акрилонитрила при образовании карбонитрила определяли хроматографическим методом (внутренний стандарт – циклогексанон).

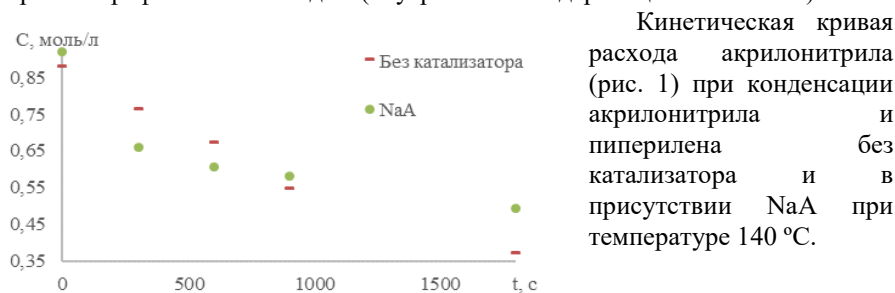


Рис. 1

Установлено, что кинетическая кривая расходования акрилонитрила при конденсации с пипериленом в присутствии цеолита NaA удовлетворительно ($R = 0,99$) линеаризуются в координатах $\ln C - t$, что свидетельствует о первом порядке реакции по акрилонитрилу. Рассчитанные значения констант скоростей (табл.1) расходования акрилонитрила при взаимодействии акрилонитрила и пиперилена указывают на то, что использование цеолита NaA в выше указанной

реакции ведет к незначительному увеличению скорости расходования акрилонитрила.

Таблица 1. Значения констант скоростей расходования акрилонитрила.

№ п/п	Константа скорости реакции расхода акрилонитрила, с ⁻¹
Без катализатора	3,77E-04
NaA	4,93E-04

Литература

1. И.Ш. Якупов, Д.Ш. Фахретдинов, Э.Р. Латыпова, Р.Ф. Талипов // Тезисы докладов VII Всероссийской (заочной) молодежной конференции «Достижения молодых ученых: химические науки», Уфа, 2022, 274.
2. И.Ш. Якупов, Д.Ш. Фахретдинов, Э.Р. Латыпова, Р.Ф. Талипов // Тезисы докладов VII Всероссийской (заочной) молодежной конференции «Достижения молодых ученых: химические науки», Уфа, 2022, 275.
3. И.Ш. Якупов, Д.Ш. Фахретдинов, Я.Н. Аскарлова, Э.Р. Латыпова, Р.Ф. Талипов // Сборник тезисов VI Всероссийской молодежной конференции «Проблемы и достижения химии кислород- и азотсодержащих биологически активных соединений», Уфа, 2022, 166.
4. И.Ш. Якупов, Д.Ш. Фахретдинов, Ш.М. Охиров, Э.Р. Латыпова, Р.Ф. Талипов // Сборник тезисов VI Всероссийской молодежной конференции «Проблемы и достижения химии кислород- и азотсодержащих биологически активных соединений», Уфа, 2022, 167-168.

© Фахретдинов Д.Ш., Якупов И.Ш., Латыпова Э.Р., Талипов Р.Ф., 2023

УДК 544.165:615.22

QSAR-МОДЕЛИРОВАНИЕ ИНГИБИТОРОВ ЗС-ПОДОБНОЙ ПРОТЕАЗЫ SARS-COV-2 В РЯДУ НЕКОТОРЫХ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Д.А. Фёдоров, Ю.З. Мартынова, В.Р. Хайруллина, Р.Н. Насретдинова
Уфимский университет науки и технологии, г. Уфа, Россия

Цель данной работы — изучение количественной связи «структура – ингибиторная активность SARS-CoV-2» на основе параметра rIC_{50} . Поиск ингибиторов ЗС-подобной протеазы SARS-CoV-2 позволит предотвратить репликацию вируса атипичной пневмонии. Актуальность исследования обусловлена тем, что человек по сей день сталкивается с коронавирусной инфекцией. На рынке фармацевтики нет лекарств, которые могли бы производиться в крупных масштабах для лечения SARS-CoV-2.

В процессе исследования нами было построено шесть статистически значимых консенсус-моделей на основе общего массива данных, содержащего 145 ингибиторов ЗС-подобной протеазы SARS-CoV-2 млекопитающих. Расчеты выполнялись с использованием компьютерной программы GUSAR 2019, что

расшифровывается, как «General Unrestricted Structure Activity Relationships» [1-2]. Построение QSAR-моделей проводили по методике, описанные авторами в работе [3]. Отбор дескрипторов проводили с использованием алгоритма SCR, основанного на самосогласованной регрессии, реализация которого также заложена в программе GUSAR 2019. Результаты исследования представлены в таблице 1.

Таблица 1 Статистические параметры моделей QSAR M1-M6 по отношению ингибиторов 3С-подобной протеазы SARS-CoV-2

OB _i	Дескриптор	N _i	R ² _{OB_i}	F	SD	Q ² _{OB_i}	V	R ² _{ТВ_i}
OB1	QNA	145	0.849	33.209	0.450	0.810	17	0.9431
	MNA		0.879	36.665	0.407	0.845	19	0.9584
	QNA+MNA		0.874	36.659	0.417	0.840	18	0.9602
OB2	QNA	109	0.807	25.913	0.508	0.762	13	0.6725
	MNA		0.834	27.071	0.481	0.783	13	0.8391
	QNA+MNA		0.854	27.589	0.455	0.810	14	0.8001

где N – число структур в OB_i; Q² – коэффициент корреляции; R² – коэффициенты детерминации; F – критерий Фишера; SD – стандартное отклонение, V – число переменных

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 19-73-20073, <https://rscf.ru/project/19-73-20073/>.

Литература

1. Мартынова Ю.З., Хайруллина В.Р., Насретдинова Р.Н. [и др.] Определение констант скорости обрыва цепи радикально-цепного окисления органических соединений на молекулах антиоксидантов методом QSPR // Известия Академии наук. Серия химическая, 2020. – №9. – С. 1679-1691.
2. Хайруллина В.Р., Акбашева Ю.З., Янгирова К.Р. [и др.] QSAR-моделирование некоторых производных урацила с выраженной ингибиторной активностью в отношении дезоксиурдинфосфорилазы // Вестник Баш-го ун-та. 2018, – Т.23, № 4. – С. 987-993.
3. Khairullina V., Martynova Y., Safarova I. [и др.] QSPR Modeling and Experimental Determination of the Antioxidant Activity of Some Polycyclic Compounds in the Radical-Chain Oxidation Reaction of Organic Substrates // Molecules. 2022, – V. 27. – 6511.

© Фёдоров Д.А., Мартынова Ю.З., Хайруллина В.Р., Насретдинова Р.Н., 2023

УДК 544-971.2

КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ α-ЦИКЛОДЕКСТРИНА С САЛИЦИЛОВОЙ КИСЛОТОЙ ПО ТИПУ «ХОЗЯИН-ГОСТЬ»

Л.У. Хайбуллина, Г.Г. Кутлугильдина, Ю.Е. Труфанова
Уфимский университет науки и технологий, Уфа, Россия

В настоящее время фармацевтические компании представляют все больше новых лекарственных препаратов для борьбы с различными

болезнями. Они выпускают как совершенно новые средства, так и повышают эффективность уже существующих препаратов. Одним из методов усовершенствования лекарств является формирование комплексных соединений биологически активных веществ с полифункциональными кислотами. Разработки в этом направлении уже давно ведутся и учеными с кафедры физической химии и химической экологии химического факультета УУНИТ. Основные результаты некоторых экспериментов описаны в научных журналах [1-2].

Выбор α -модификации циклодекстрина (α -ЦД) в настоящей работе обусловлен тем, что комплексы включения на его основе обладают большей растворимостью, отсутствием токсичности и способны регулировать скорость и степень высвобождения лекарственных веществ. Салициловая кислота – широко используемое и применяемое вещество, которая обладает полезными свойствами и является обезболивающим, жаропонижающим и противовоспалительным средством. Однако главной отрицательной чертой является повреждение стенки слизистой оболочки ЖКТ.

Основной задачей данной работы является изучение комплексообразования α -циклодекстрина с салициловой кислотой. Комплексообразование изучали на УФ-спектрофотометре. Образование комплексов наблюдали по характерным изменениям в ультрафиолетовых спектрах: при добавлении раствора α -ЦД к растворам салициловой кислоты максимумы полос поглощения сдвигаются в более коротковолновую область и интенсивности пиков полос поглощения увеличиваются. Методами изомольярных серий и молярных отношений определен состав комплексов (1:1) и их константы устойчивости. Установлено, что с ростом температуры (291-316 К) состав комплексных соединений не меняется, а устойчивость соединений снижается.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 19-73-20073.

Литература

1. Зимин Ю.С., Кутлугильдина Г.Г., Мустафин А.Г. Окисление и деструкция поливинилового спирта при совместном воздействии озон-кислородной смеси и пероксида водорода // Журнал физической химии. 2018. Т. 92, № 3. С. 374-378.
2. Зимин Ю.С., Кутлугильдина Г.Г., Рамазанова З.Ф., Мустафин А.Г. Взаимодействие окисленной фракции поливинилового спирта с производными урацила в водных растворах // Журнал физической химии. 2022. Т. 96. № 8. С. 1159-1164.

© Хайбуллина Л.У., Кутлугильдина Г.Г., Труфанова Ю.Е., 2023

МОДЕЛИРОВАНИЕ СИНТЕЗА ПОЛИИЗОПРЕНА В ПРИСУТСТВИИ
ГАДОЛИНИЕВОГО КАТАЛИЗАТОРА МЕТОДОМ МОНТЕ-КАРЛО

З.А. Хакова, В.М. Янборисов
ФГБОУ ВО УУНУТ, Уфа, Россия

Цель: решить обратную кинетическую задачу: установить схему реакций, определить кинетические параметры.

Материалы и методы: провели аппроксимацию ММР ПИ суперпозицией распределений Флори, определили число типов активных центров. Оценили погрешность данных ГПХ. Исследовали влияние реакций передачи цепи на молекулярно-массовые характеристики полиизопрена, определили причину уширения ММР. Провели аппроксимацию конверсии мономера – нашли концентрацию предреакционных центров, определили константы скорости реакций инициирования и роста цепи. Провели аппроксимацию среднечисленной степени полимеризации – нашли значения константы скорости реакции передачи цепи на мономер. Методом Монте-Карло смоделировали изменение ММР в ходе полимеризации.

Результаты: решена обратная кинетическая задача для полимеризации изопрена в присутствии катализатора $GdCl_3 \times n \cdot PrOH - Al(i-Bu)_3$ [1].

Аппроксимацией экспериментальных ММР ПИ суперпозицией распределений Флори показано, что реализуется моноцентровая полимеризация.

Погрешность ГПХ в определении средних масс и полидисперсности составляет 10-15%.

Незначительное увеличение полидисперсности с 2 (Флори) до 2.3-2.5 в принципе может происходить в результате одновременного протекания реакций передачи цепи на мономер и сокатализатор. Другая причина – уширение ММР в течение всей полимеризации происходит из-за наличия двух типов активных центров. Третья причина – приборное уширение.

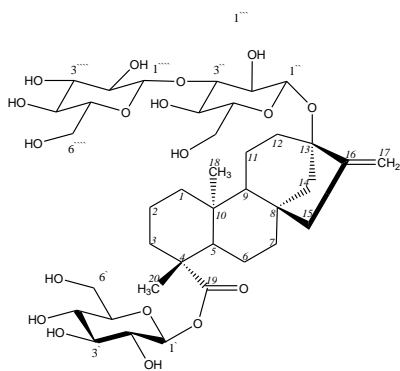
Установлено, что реализуется схема медленного инициирования, когда константа скорости реакции инициирования на несколько порядков меньше константы скорости реакции роста цепей. Реакция обрыва цепей сводится к реакции передачи цепи на мономер. Определены начальная концентрация предреакционных центров и константы скоростей реакций.

Литература

1. Стыжкин Д. В., Плотникова Н. В., Янборисов В. М., Захарова Е. М., Мингалеев В. З., Колесов С. В., Захаров В. П. Кинетическое обоснование низкой активности катализаторов на основе изо-прапольных сольватов хлорида гадолиния в по-лимеризации изопрена // Кинетика и катализ. – 2022. – Т.63. - № 5. – С. 552 -558.

ИЗУЧЕНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ДИТЕРПЕНОВОГО ГЛИКОЗИДА СТЕВИОЗИДА ИЗ *STEVIA REBAUDIANA* С ЙОДОМТ.И. Хасанов¹, С.М. Мулюкова¹, И.Г. Конкина², О.В. Шитикова¹,
С.П. Иванов²¹Уфимский государственный нефтяной технический университет, Уфа,
Россия²Уфимский Институт химии УФИЦ РАН, Уфа, Россия

Дитерпеноидные гликозиды стевиозид (St) и ребаудиозид А (ReA), являются главными составляющими листьев *Stevia rebaudiana* и представляют собой гликозиды дитерпен-стевиола (энт-13-гидроксикаур-16-ен-19-оевой кислоты), биологические и фармацевтические свойства которых достаточно известны [1,2]. Ранее было показано, что соединение ReA с йодом обладает свойствами эффективного корректора при йододефицитных состояниях, и при этом совместимо с пищевыми технологиями [3]. В настоящей работе проводилось исследование взаимодействия йода с стевиолгликозидом St, содержание которого в листьях *Stevia rebaudiana* имеет наибольшую концентрацию. Условия синтеза подбирались на основании результатов ИК спектроскопии и элементного анализа. В ИК-спектре полученных продуктов наблюдаются изменения положения и



интенсивности полос валентных колебаний карбонильной группы (1724 см^{-1}), двойной связи (1653 см^{-1}), деформационных колебаний гидроксильных групп δOH (область $1275\text{-}1200 \text{ см}^{-1}$), валентных и деформационных колебаний групп C-O-C ($1130\text{-}1100 \text{ см}^{-1}$), валентных колебаний $\nu \text{ C-O(H)}$ и $\nu \text{ C-C}$, метиленовой группы при двойной связи. Эти результаты могут указывать на наличие взаимодействия между молекулами йода и функциональными группами St.

На рис.1 приведены электронные спектры водных растворов данных реагентов. Сильная полоса поглощения стевиозида наблюдается в области 190-210 нм (коэффициент экстинкции $4700 \text{ л/моль}\cdot\text{см}$), вторая, очень слабая (коэффициент экстинкции порядка $200 \text{ л/моль}\cdot\text{см}$), в области 230 нм, в диапазоне 240-600 нм поглощение отсутствует. Водные растворы йода имеют полосы поглощения с максимумами 287 нм, 352 нм и 460 нм. Последняя полоса непосредственно относится к электронным переходам в

молекуле йода, полосы с максимумами при 287 нм и 352 нм – это полосы переноса заряда в трийодид-ионах, возникающих в результате взаимодействия йода с водой и кислородом. В присутствии St интенсивность полос трийодид-иона значительно увеличивается, а интенсивность полосы молекулярного йода уменьшается. Это характерно для образования комплексов йода с переносом заряда. Первой ступенью этого процесса обычно является быстрое образование ионной пары: $L + I_2 \leftrightarrow [LI^+I^-]$, а далее реакция со второй молекулой йода, приводящая к образованию трийодид-иона.

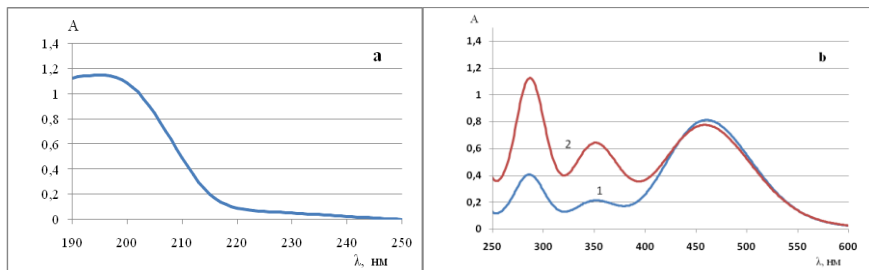


Рис.1. ЭСП водных раствора стевииозид, $c=2,5 \cdot 10^{-4}$ моль/л, $l=1$ см (а); йода, $c=1 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $l=1$ см (b,1); смеси стевииозид $c=2,4 \cdot 10^{-4}$ моль/л и йода $c=1 \cdot 10^{-4}$ моль/л, $l=1$ см (b,2).

Вычисленная в серии измерений константа образования $[St I^+I^-]$ составила величину $105 \pm 4 \text{ M}^{-1}$.

Таким образом, стевииозид в водной среде взаимодействует с йодом, образуя комплекс с переносом заряда.

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования (№123011300044-5) с использованием оборудования ЦКП «Химия» УФИХ УФИЦ РАН и РЦКП «Агидель» УФИЦ РАН.

Литература

1. Кочетов А.А., Сиявяина Н.Г. Стевия (*Stevia rebaudiana* Bertoni): биохимический состав, терапевтические свойства и использование в пищевой промышленности // Химия растительного сырья. 2021. №2. DOI: 10.14258/jcprm.2021027931.
2. Philippaert K., Pironet A., Mesuere M. *et al.* Steviol glycosides enhance pancreatic beta-cell function and taste sensation by potentiation of TRPM5 channel activity // Nat. Commun. 2017. V. 8. P. 14733. DOI: 10.1038/ncomms14733.
3. Камиллов Ф.Х., Конкина И.Г., Козлов В.Н., Ганеев Т.И., Бадькова Л.А., Крячко А.Н. Оценка наноразмерности и устойчивости водных дисперсий йодсодержащих конъюгатов на основе носителей растительного происхождения, перспективных для обогащения йодом пищевых продуктов // Вопросы питания. 2022. Т. 91, № 6. С. 110–117. DOI: 10.33029/0042-8833-2022-91-6-110-117.

© Хасанов Т.И., Мулюкова С.М., Конкина И.Г., Шитикова О.В., Иванов С.П., 2023

УДК 544.431.7

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ 9,24-ДИАЗАНОНАЦИКЛО
[15.13.1.12,9.03,7.011,15.018,22.024,31.026,30.016,32] ДОТРИАКОНТАН-
1,4,13,16(32),17(31),19,28-ГЕПТАЕНА В КАЧЕСТВЕ ИНГИБИТОРА
РАДИКАЛЬНО-ЦЕПНОГО ОКИСЛЕНИЯ 1,4-ДИОКСАНА

И.Р. Хурамшина, И.В. Сафарова

Уфимский университет науки и технологий, Уфа, Россия

Клетки нашего тела постоянно подвергаются воздействию свободных радикалов – частиц, которые провоцируют процесс окисления, а после и разрушение мембран клеток. Если не противостоять таким «атакам», это может стать причиной множества проблем со здоровьем.

Важнейшую роль в борьбе с свободными радикалами играет витамин Е. Витамин Е – мощный антиоксидант, попадая в организм с пищей, он тормозит процесс окисления полиненасыщенных жирных кислот, из которых состоят мембраны всех клеток тела, защищая их. Термином «Витамин Е» объединяют ряд соединений, являющихся производными хроманола. Природные хроманолы и хроменолы представляют собой семейство молекул с огромным структурным разнообразием.

В настоящей работе изучена реакционная способность 9,24-дiazанонацикло[15.13.1.1^{2,9},0^{3,7},0^{11,15},0^{18,22},0^{24,31},0^{26,30},0^{16,32}]дотриаконтан-1,4,13,16(32),17(31),19,28-гептаена. Эффективность соединения в качестве антиоксиданта изучали по влиянию на скорость поглощения кислорода в реакции радикально-цепного окисления 1,4-диоксана (T=348K, инициатор – АИБН, скорость инициирования $V_i=2.4 \cdot 10^{-7}$ М/с). Эксперимент проводили с помощью манометрической установки. Введение ингибитора при окислении 1,4-диоксана приводит к снижению скорости поглощения кислорода (рис.1).

Снижение скорости окисления с увеличением концентрации вещества свидетельствует об антиокислительном действии исследуемого соединения.

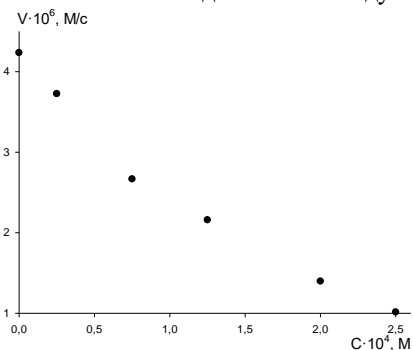


Рис. 1. Зависимость скорости окисления 1,4-диоксана от концентрации введенного ингибитора: $V_i=2.4 \cdot 10^{-7}$ М/с, T=348K.

© Хурамшина И.Р., Сафарова И.В., 2023

СОВМЕСТНАЯ СОРБЦИЯ ТИРОЗИНА И ХЛОРИДА НАТРИЯ
АНИОНООБМЕННИКОМ АН-31 В ДИНАМИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ

И.Е. Чубучина, О.Н. Хохлова

Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия

Аминокислоты получают гидролизом белкового сырья или микробиологическим синтезом в питательной органо-минеральной среде. Поэтому целевой продукт загрязняется минеральными веществами, которые необходимо удалить для получения отдельных аминокислот. Для этого используют различные методы, в первую очередь сорбционные.[1]

Целью работы было исследование сорбции и десорбции смеси тирозина и хлорида натрия в динамических условиях анионообменником АН-31.

В качестве исследуемой аминокислоты выбрали тирозин. Тирозин (2-амино-3-(4-гидроксифенил) пропионовая кислота, $C_9H_{11}NO_3$) – ароматическая аминокислота, малорастворима в воде.[2] В качестве минерального компонента смеси использовали сильный электролит хлорид натрия.

В качестве сорбента был выбран низкоосновный анионообменник АН-31. Анионообменник АН-31 в качестве ионогенных групп содержит вторичные и третичные амины и использовался в форме свободного основания.[3] Поглощение аминокислоты и электролита протекает по механизму необменной сорбции, поскольку анионит в этой форме не содержит фиксированного электролита.[4]

Концентрацию аминокислоты в растворе определяли спектрофотометрическим методом. Измерения проводили на спектрофотометре СФ-26 в кюветах толщиной 1 см при длине волны 275 нм. Ионы Cl^- определяли методом аргентометрического титрования.

Для выявления возможности деминерализации аминокислоты была проведена сорбция-десорбция смеси аминокислота-соль. Исследовали систему: «Анионообменник АН-31–тирозин–хлорид натрия» с концентрациями аминокислоты $0,001$ моль/дм³ и соли $0,0005$ моль/дм³ (соотношение 2:1). На стадии сорбции поглощается тирозин, а хлорид натрия практически не сорбируется, и его выходная кривая почти сразу выходит на плато. Десорбция поглощенной аминокислоты проводилась дистиллированной водой, при этом из сорбента вымывался чистый тирозин. Таким образом, за один цикл сорбции-десорбции удалось получить чистый раствор аминокислоты.

Безреагентный способ разделения веществ без изменения ионной формы сорбента и использование воды для десорбции делает разделение экологичным и менее затратным по сравнению с ионообменными способами разделения веществ на ионообменниках.

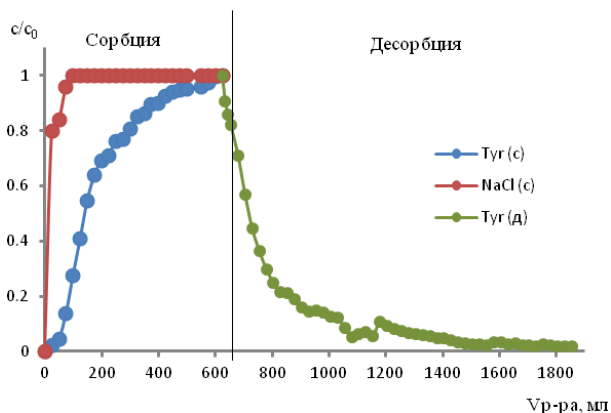


Рисунок 2. Выходные кривые сорбции-десорбции тирозина и хлорида натрия анионообменником АН-31

Таким образом, было установлено, что возможно обессоливание тирозина путем сорбции смеси анионообменником АН-31 в динамических условиях. Получить чистый тирозин можно его последующей десорбцией дистиллированной водой.

Литература

1. Хохлова О.Н. Влияние хлорида натрия на необменную сорбцию фенилаланина и тирозина низкоосновным анионообменником АН-221 / О.Н. Хохлова, Е.В. Немчинова, Т.Н. Нефедова // Краткие сообщения / Сорбционные и хроматографические процессы. – 2010. – Т. 10 Вып. 5. – с. 753-759.
2. Большая медицинская энциклопедия / гл. ред. Б.В. Петровский. 3-е изд. — М.: Советская энциклопедия, 1974—1989. — Т.25.
3. Иониты. Каталог. Черкассы. НИИТЭХим. – 1980. – 36 с.
4. Трунаева Е.С. Необменная сорбция ароматических кислот полистирольными анионообменниками: дис. ... канд. хим. наук/ Е.С. Трунаева; Воронеж гос. ун-т. – Воронеж, 2018 г. – 148 с.

© Чубучина И.Е., Хохлова О.Н., 2023

УДК 541.183.12:547.466:621.359.7

ВЛИЯНИЕ ХЛОРИДА НАТРИЯ НА ТРАНСПОРТ ПРОЛИНА ЧЕРЕЗ МЕМБРАНУ МА-41 ПРИ ЭЛЕКТРОДИЛИЗЕ

О.Е. Чухлебова, А.Ю. Харина, Е.Д. Нестерова

Воронежский государственный университет, г. Воронеж, Россия

На сегодняшний день мембранные технологии, которые являются высокоэффективными при обработке растворов веществ различной природы, относят к категории ресурсосберегающих, экологически чистых перспективных технологий, для которых определены применения в современной

промышленности. В данной группе технологий особый интерес представляет электродиализ, который к настоящему времени нашёл применение при деминерализации солоноватых вод, переработке соленой сыворотки, разделении органических амфолитов, их отделении от сахаров, минеральных солей и во многих других приложениях. Для дальнейшего увеличения эффективности электродиализа разрабатываются различные конструкции электродиализных аппаратов с использованием спейсеров, играющих роль турбулизатора потока. При этом в литературе не представлены работы, посвященные применению электродиализа со спейсерами для решения задачи деминерализации растворов гетероциклических аминокислот, являющихся амфолитами и востребованными в виде чистых соединений в таких отраслях, как фармацевтика, медицина, биотехнологии. В связи с этим формирование научных основ технологии электродиализа растворов, содержащих гетероциклическую аминокислоту и минеральную соль, в частности, исследование особенностей массопереноса компонентов в такой электромембранной системе со спейсерами, представляется актуальной задачей.

В настоящей работе электродиализ модельного индивидуального раствора пролина (Pro) ($C=0.02M$), а также раствора, содержащего Pro ($C=0.02M$) и NaCl ($C=0.01M$), проводили в семикамерном электродиализном аппарате с чередующимися гетерогенными катионообменными и анионообменными мембранами марок МК-40 и МА-41 производства ООО ОХК «Щекиноазот» (Россия). Секции деионизации аппарата заполнялись инертным спейсером – гранулированным полипропиленом.

После проведения экспериментов был проведен сравнительный анализ потоков гетероциклической аминокислоты через анионообменную мембрану МА-41 из однокомпонентного раствора и раствора пролин–NaCl в зависимости от плотности тока при электродиализе с использованием инертных спейсеров.

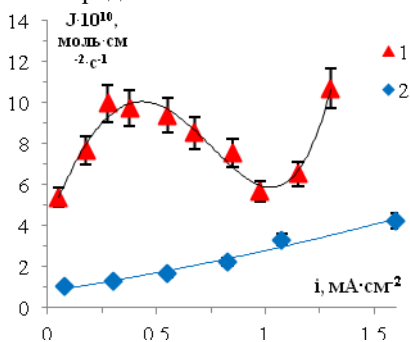


Рис. 1 Зависимость потоков пролина через мембрану МА-41 от плотности тока при электродиализе раствора:
1 - Pro (0.02M), 2 - Pro (0.02M)+NaCl (0.01M)

На рисунке 1 видно, что поток пролина из индивидуального раствора достигает больших значений, чем из смешанного раствора аминокислоты и минеральной соли. Данный факт обусловлен конкурентным транспортом пролина и анионов хлора через анионообменную мембрану. При этом поток гетероциклической аминокислоты имеет максимум, при превышении которого наблюдается снижение массопереноса, связанное с барьерным эффектом [1] и дальнейший подъем, обусловленный эффектом облегченной электромиграции [2]. Однако на зависимости потоков пролина из индивидуального раствора от плотности тока не фиксируется влияние данных эффектов, наблюдается плавный рост массопереноса с увеличением плотности тока.

Установленные особенности раскрывают некоторые аспекты механизмов массопереноса пролина при электродиализе и могут быть использованы для регулирования потоков массы через ионообменные мембраны при электродиализе.

Литература

1. Елисеева Т. В. Эффекты циркуляции и облегчённой электромиграции аминокислот при электродиализе с ионообменными мембранами / Т. В. Елисеева, В. А. Шапошник // Электрохимия. – 2000. – Т. 36, № 1. – С. 73-79.
2. Шапошник В. А. Облегчённая электромиграция биполярных ионов в растворах глицина через ионообменные мембраны / В. А. Шапошник, Т. В. Елисеева, А. Ю. Текучёв [и др.] // Электрохимия. – 2001. – Т. 37, № 2. – С. 195-201.

© Чухлебова О.Е., Харина А.Ю., Нестерова Е.Д., 2023

УДК 544.52:620.3

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ГЕТЕРОСТРУКТУР $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{ZnIn}_2\text{S}_4$

Р.Р. Шамилов, З.М. Музипов, Ю.Г. Галяметдинов

*Казанский национальный исследовательский технологический университет,
Казань, Россия*

Фотокатализаторы на основе нитрида углерода с графитоподобной структурой ($g\text{-C}_3\text{N}_4$) на сегодняшний день представляют значительный интерес в таких областях как очистка сточных вод от органических загрязнителей, получение водорода из воды и фотовосстановление углекислого газа до органических соединений при облучении видимым светом. Они просты в изготовлении, экологически безопасны и могут работать под действием солнечного света [1]. Для увеличения их активности проводят модификацию структуры. Один из таких способов – создание гетероструктур (гибридов) с другими полупроводниками. Это способствует более эффективному пространственному разделению зарядов, увеличению их времени жизни и как следствие повышению эффективности взаимодействия с окружающими молекулами [2].

В ходе данных исследований нами были получены $g\text{-C}_3\text{N}_4$ структуры из меламина путем высокотемпературного обжига, которые далее были обработаны гидротермальным способом в присутствии солей цинка, индия и тиацетамида. Соотношение компонентов для $g\text{-C}_3\text{N}_4$ и ZnIn_2S_4 составило 1:1 в массовом выражении. На спектре поглощения видно, что полученный образец поглощает свет широкой области с заметным возрастанием интенсивности при переходе к коротким волнам (рис. 1а).

Фотокаталитические свойства исследованы спектрофотометрическим методом на примере разложения родамина С при облучении светодиодным модулем с максимумом излучения при 450 нм, $T=25^\circ\text{C}$ (рис. 1б). Показано, что в присутствии фотокатализатора происходит интенсивное разложение красителя (максимум пика при 554 нм).

Путем построения и анализа кинетических кривых было выявлено, что в процессе установления адсорбционного равновесия (30 мин в темноте) на катализаторе адсорбируется значительное количество красителя (рис. 1в). Согласно расчетам 1 г фотокатализатора поглощает 60 мг красителя, что соответствует примерно 25-30% адсорбционной способности активированного угля. В связи с этим после включения лампы за 5 минут разлагается около 50% красителя. Скорость разложения оставшейся части красителя ограничен скоростью диффузии и адсорбции и практически полное разложение достигается к 50 минутам.

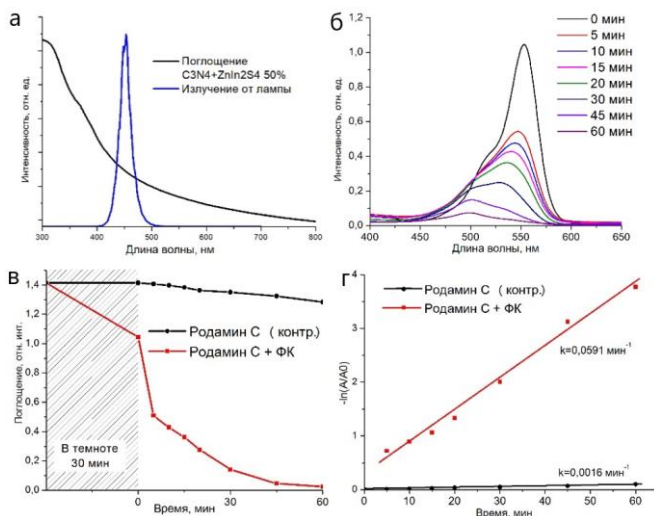


Рис. 1. а – спектры поглощения образца и излучения светодиодной лампы; б – спектры поглощения проб от времени облучения; в – кинетические кривые разложения родамина С; г – зависимость $-\ln(A/A_0) = f(t)$ реакции разложения

Реакция фоторазложения родамина С соответствует первому порядку. Расчет константы скорости реакции показал, что скорость реакции разложения родамина С в присутствии $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{ZnIn}_2\text{S}_4$ гетероструктур возрастает в 37 раз (рис. 1г).

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках государственного задания на оказание государственных услуг (выполнение работ) от 29.12.2022 г. № 075-01508-23-00. Тема исследования «Создание научных основ получения новых мультифункциональных материалов широкого спектра применения».

Литература

1. Wen J., Xie J., Chen X., Li X. Applied surface science. 391, 72-123 (2017).
2. Сагдеев Д.О., Шамилов Р.Р., Галяметдинов Ю.Г. ЖПС. 88, 3, 419-425 (2021).

© Шамилов Р.Р., Музипов З.М., Галяметдинов Ю.Г., 2023

УДК 544.165:615.22

МОЛЕКУЛЯРНЫЙ ДОКИНГ ПРОИЗВОДНЫХ 3,4-ДИГИДРОПИРИМИДИН-2-ТИОНА В АКТИВНЫЙ ЦЕНТР ТИМИДИЛАТКИНАЗЫ

Л.И. Шарифитдинова, В.Р. Хайруллина, Ю.З. Мартынова
Уфимский университет науки и технологии, г. Уфа, Россия

В данной работе была изучена стерическая комплементарность 40 серосодержащих производных 3,4-дигидропиримидин-2-тиона (рис.1) в активном центре тимидилаткиназы. Тимидилаткиназа (ТМФК) является ключевым ферментом синтеза пиримидина, который катализирует фосфорилирование тимидин-5'-монофосфата (дТМФ) в присутствии АТФ и Mg^{2+} с образованием тимидин-5'-дифосфата (дТДФ), который затем превращается в тимидин-5'-трифосфат (дТТР) с помощью нуклеозиддифосфаткиназы (NDK). Так как тимидилаткиназа участвует в реакции включения дезокситимидина в состав ДНК, он играет главную роль при его синтезе. Тимидилаткиназа хорошо известна как потенциальная мишень для лекарств, наиболее заметная функция которой заключается в активации пролекарств нуклеозидов против ВИЧ,ВПГ. Также тимидилаткиназа, хорошо зарекомендовала себя как противовирусная, противораковая мишень и привлекла значительное внимание при разработке перспективных противотуберкулезных агентов. Поиск ингибиторов тимидилаткиназы является важной задачей медицинской химии.

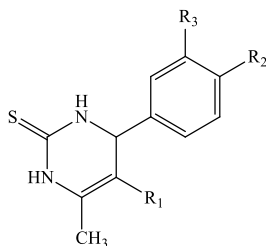


Рисунок 1. Общая структурная формула моделируемых производных 1,2,3,4-тетрагидропиримидина

Макромолекула с кодировкой 2xx3 была выбрана из PDB в качестве модели тимидилаткиназы. Подготовку структур лигандов и белка, энергию E_{bind} и положение лигандов в активном центре тимидилаткиназы проводили с помощью метода молекулярного докинга с использованием программ AutoDock Vina и AutoDock 4.2. Активный центр макромолекулы был помещен в трехмерный бокс размером 22 Å. Центром бокса выбрали положение нативного лиганда N1-[(E)-4-дигидроксифосфонил-бут-2-этил]-тимина.

Основываясь на результатах исследования можно предположить, что все 40 соединений являются эффективными ингибиторами тимидилаткиназы (ТМФК) (Рис.2). Рассчитанные значения свободной энергии связывания в программе AutoDock Vina и AutoDock 4.2, для 40 соединений находятся в интервале от -4.80 до -8.7 ккал/моль и практически сопоставимы с аналогичной величиной для естественного субстрата тимидилаткиназы – дезокситимидин монофосфата, для которого энергия E_{bind} равна -7.25 ккал/моль.

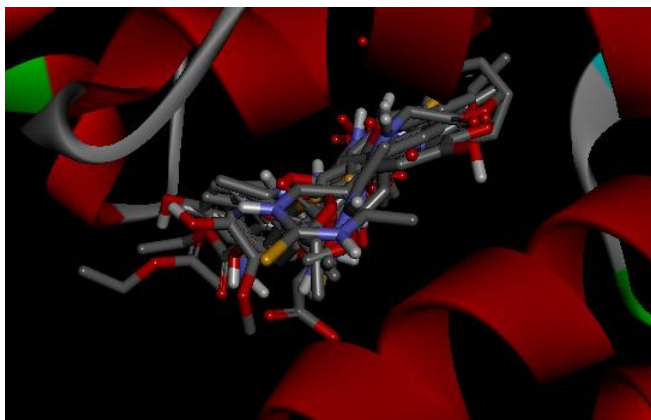


Рисунок 2. Результаты позиционирования производных 3,4-дигидропиримидин-2-тиона s1R, s1aR, s2R, s2aR, s3R, s3aR, s4R, s4aR, s5R, а также нативного лиганда в активном центре ТМФК

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 19-73-20073, <https://rscf.ru/project/19-73-20073/>.

Литература

1. Хазимуллина Ю. З., Гимадиева А.Р., Хайруллина В.Р., Зайнуллина Л.Ф., Вахитова Ю.В., Мустафин А.Г. Синтез и исследование противовоспалительной активности новых производных пиримидина – ингибиторов изоформ циклооксигеназ // Биоорганическая химия, 2022. – Т. 48, № 5. – С. 569–579.
2. Akhmadiev N., Mescheryakova E., Khayrullina V., Khalilov L., Akhmetova V. DOS strategy, crystal structure and in-silico evaluation of the anti-inflammatory activity of hydroxysulfanilazole derivatives // Journal of the Chinese Chemical Society, 2022. – V. 69, №11. – P. 1954-1967.

© Шарафитдинова Л.И., Хайруллина В.Р., Мартынова Ю.З., 2023

УДК 541.14:547.551.2

АНТИОКИСЛИТЕЛЬНАЯ АКТИВНОСТЬ N-ПРОИЗВОДНЫХ ТЕРПЕНОИДОВ РЯДА ЛУПАНА, ОЛЕАНАНА И УРСАНА В МОДЕЛЬНОЙ РЕАКЦИИ

В.С. Шатрова, Г.Г. Гарифуллина, Р.Н. Насретдинова

Уфимский университет науки и технологии, г. Уфа, Россия

Терпеноиды широко применяются в качестве фармацевтических препаратов в лечебной практике. В составе молекул терпеноидов имеются разные функциональные группы, что им обеспечивает широкий спектр их биологической активности: известны противовоспалительная, жаропонижающая и противоаллергическая активность. Актуальной является синтез и испытания новых производных терпеноидов на их антиокислительное свойство.

В настоящей работе тестированы 14 новых N-производных терпеноидов ряда лупана, олеанана и урсана на их антиокислительную активность. Способность новых N-производных к снижению скорости поглощения кислорода исследовали для процесса жидкофазного инициированного окисления этилбензола. Методика основана на измерении количества поглощенного кислорода при постоянной температуре и скорости инициирования динитрилом изомасляной кислоты. Количество поглощенного кислорода измеряли на высокочувствительной манометрической установке.

В специальных опытах в отсутствии добавок исследуемых соединений установлен кинетический режим окисления этилбензола, следовательно, цепи окисления ведут пероксильные радикалы этилбензола. В присутствии добавок 14 исследованных соединений скорость окисления этилбензола уменьшается, что подтверждает наличие их антиокислительных свойств. В присутствии добавок N-замещенных производных терпеноидов процесс окисления этилбензола протекает с сохранением цепей окисления. В

литературе известна константа скорости рекомбинации двух пероксильных радикалов этилбензола, что позволило вычислить эффективную константу скорости ингибирования для исследованных соединений. В величину эффективной константы скорости ингибирования входят два параметра: стехиометрический коэффициент ингибирования и величина константы скорости пероксильных радикалов этилбензола с молекулой терпеноида. Результаты эксперимента обработали по известным уравнениям. Величина эффективной константы скорости ингибирования для изученных 14 новых N-производных терпеноидов находится в интервале $2 \cdot 10^3 - 2 \cdot 10^5$ л/ моль•с, что сравнимо с величиной эффективной константой скорости ингибирования для классического ингибитора ионала.

© Шатрова В.С., Гарифуллина Г.Г., Насретдинова Р.Н., 2023

УДК 547.8

ПОИСК НОВЫХ ПОТЕНЦИАЛЬНЫХ ИНГИБИТОРОВ EGFR С
МУТАЦИЯМИ L858R/T790M МЕТОДОМ МОЛЕКУЛЯРНОГО ДОКИНГА
А.Б. Швецов, А.В. Семёнов

Мордовский государственный университет, Саранск, Россия

Рак легкого – одно из самых часто встречающихся опухолевых заболеваний в мире. Немелкоклеточный рак легких (НМРЛ): это наиболее распространенный тип рака легких, на его долю приходится 80-90% всех случаев рака легких [1]. Развитие рака легкого, в частности НМРЛ, происходит из-за нарушения регуляции клеточной пролиферации, которая стимулирует нормальные клетки к неограниченному делению. Было установлено, что тирозинкиназный рецептор эпидермального фактора роста человека (EGFR) играет важнейшую роль в иницировании и запуске сигнальных событий при НМРЛ [2]. Этот сигнальный путь может нарушаться в результате различных молекулярных механизмов, включая мутации или амплификации в гене, кодирующем EGFR.

Для блокады EGFR-сигнального пути при НМРЛ применяются две группы препаратов: моноклональные антитела и малые молекулы – ингибиторы тирозинкиназы (ИТК). Применяемые в клинической практике ИТК EGFR первого поколения (эрлотиниб и gefitinib) представляют собой обратимые ингибиторы, которые конкурируют за связывание с каталитическим участком рецептора EGFR с аденозинтрифосфатом и блокируют последующие сигналы, что вызывает остановку роста и гибель клеток. Однако было обнаружено, что через 9-13 месяцев лечения возникает лекарственная устойчивость [3]. Основным путём возникновения такой устойчивости стала мутация в экзоне 20, приводящая к замене треонина на более крупный остаток метионина в положении 790 (T790M) привратниковой зоны. В большинстве клинических случаев наблюдалась двойная мутация L858R/T790M, которая усиливала сродство EGFR к АТФ и делала рецептор не чувствительным к эрлотинибу и gefitinибу, что

приводило к прогрессированию опухоли. Задача преодоления конкуренции с АТФ была решена с помощью более эффективных ингибиторов, способных образовывать ковалентную связь с мутантной киназой [4]. Последующие разработки были направлены на повышение селективности ковалентных ингибиторов в отношении мутировавших киназ.

Задачей настоящего исследования являлась поиск и создание новых структур ковалентных ингибиторов, перспективных с точки зрения селективности в отношении EGFR с двойной мутацией L858R/T790M. На первом этапе данного исследования из открытых источников была собрана библиотека ковалентных ингибиторов, показавших в тестах *in vitro* и *in vivo* повышенную селективность в отношении EGFR L858R/T790M. В результате анализа структурных особенностей данных ингибиторов были найдены общие закономерности, позволяющие представить обобщённую структурную модель таких соединений. Обобщённая структурная модель показана на рисунке 1 на примере молекулы Осимертиниба – первого вошедшего в клиническую практику (2017 г) препарата (Tagrisso®) для лечения лекарственно устойчивого НМРЛ.

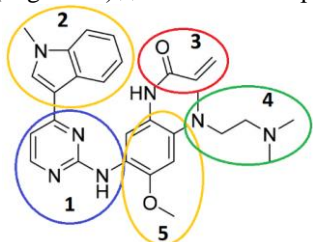


Рисунок 1

Вклад каждого фрагмента в общую картину связывания ингибитора с киназой EGFR был изучен на ряде рентгеноструктурных данных о комплексах киназ EGFR L858R/T790M с ингибиторами, взятых их базы Protein Data Bank (<https://www.rcsb.org>).

Было установлено, что аминокимидиновый каркас вносит существенный вклад в общую энергию связывания за счёт образования водородной связи с остатком метионина 793. Это позволяет первично занять молекуле ингибитора определённое пространственное расположение в активном сайте киназы. Гидрофобный фрагмент 1 ориентирован вглубь кармана связывания активного сайта киназы и образует связи по гидрофобному механизму.

Акриламидная «бооголовка» нацелена на образование ковалентной связи с остатком цистеина 797. Как известно, для образования ковалентной связи акцептор Михаэля должен приблизиться к реагирующему нуклеофильному центру на расстояние не более 4 Å [5]. Поэтому данный параметр был выбран нами в качестве важнейшего при разработке новых ингибиторов. Гидрофильный фрагмент ориентируется к наружной области активного сайта киназы в область растворителя. Данный фрагмент служит для балансирования соотношения

На рисунке 1 цифрами обозначены:

1 – аминокимидиновый каркас,

2 – гидрофобный фрагмент 1,

3 – акриламидная «бооголовка» (акцептор Михаэля),

4 – гидрофильный фрагмент,

5 – гидрофобный фрагмент 2.

гидрофобности-гидрофильности молекулы и регулировки ее фармакокинетических свойств. За счет возможности протонирования амина возможно получение водорастворимой формы ингибитора. Наличие небольшого заместителя, такого как метоксил, в указанном положении в гидрофобной части 2, является важным структурным компонентом, влияющим на селективность ингибитора.

Таким образом, при поиске новых соединений мы учитывали все вышеуказанные структурные критерии. Ряд из 504 соединений-кандидатов был сгенерирован комбинаторным методом с учётом коммерческой доступности молекулярных фрагментов. Структуры были проверены на патентную чистоту. Методом молекулярного докинга с использованием программы Glide были рассчитаны пространственные ориентации соединений-кандидатов в активном сайте киназы EGFR L858R/T790M (pdb: 5UG9), а также получена картина межмолекулярных связей в комплексах и значения скоринг-функции. Аффинность связывания лигандов оценивали с помощью повторного докинга на основе MM-GBSA. Дополнительно были рассчитаны фармакокинетические характеристики ADMET (<http://www.swissadme.ch>) для данного ряда структур. Последовательный отбор позволил выделить среди них 20 структур, которые с достаточно высокой степенью воспроизводили пространственную ориентацию эталонного Осимертиниба и обладали удовлетворительными характеристиками ADMET. Расстояние от β -углеродного атома акцептора Михаэля до атома серы в остатке цистеина 797 для данных структур не превышало 4 Å. Полученные значения расчётных фармакокинетических характеристик позволяет отнести данную группу соединений к лекарственно-подобным. На рисунке 2 показано наложение докированных к EGFR L858R/T790M структур Осимертиниба и нового Соединения (9), в качестве примера.

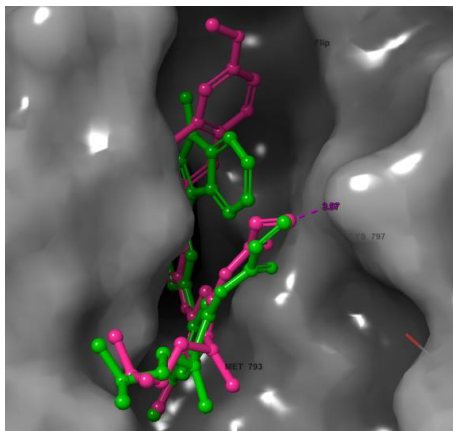


Рисунок 2

На рисунке 2 отмечены:

- структура Осимертиниба зелёного цвета,
- структура Соединения (9) красного цвета.

Параметр	Для Осимертиниба	Для соединения (9)
Расстояние от β -углеродного атома акцептора Михаэля до атома серы в Cys797, Å	4,22	3,97
Glide-dock XP, ккал/моль	-6,84	-8,65
MM-GBSA, ккал/моль	-49,77	-63,74
Правило пяти (Липински)	Выполняется	4 из 5 ($Mw > 500$)

Соединение (9) имеет надлежащую ориентацию в активном сайте киназы, акцептор Михаэля располагается на расстоянии менее 4 Å к Cys797, что делает возможным образование ковалентной связи. Энергетические параметры связывания с киназой превышает таковые для Осимертиниба.

Аналогичным образом полученные расчётные характеристики для остальных новых структур в сравнении с таковыми для Осимертиниба, позволяют отнести их к перспективным с точки зрения наличия селективной ингибирующей активности в отношении EGFR L858R/T790M. Данные структуры могут быть взяты на следующий этап разработки, который предусматривает их химический синтез и проверку ингибирующей активности на моделях *in vitro* и *in vivo*.

Литература

1. Planchard D., Popat S., Kerr K. Metastatic non-small cell lung cancer: ESMO Clinical Practice Guidelines for diagnosis, treatment and follow-up // *Annals of Oncology*, 2018. Vol. 29. P. 192–237.
2. Ferlay J., Autier P., Boniol M. Estimates of the cancer incidence and mortality in Europe in 2006 // *Annals of Oncology*, 2006. Vol. 18. № 3. P. 581–592.
3. Wang S., Cang S., Liu D. Third-generation inhibitors targeting EGFR T790M mutation in advanced non-small cell lung cancer // *Journal of Hematology and Oncology*, 2016. Vol. 9. № 1.
4. Ward R., Goldberg F. Kinase drug discovery: Royal Society of Chemistry; 1st edition, 2011. P. 332.
5. Oyedele AK, Ogunlana AT, Boyenle ID. Docking covalent targets for drug discovery: stimulating the computer-aided drug design community of possible pitfalls and erroneous practices // *Molecular Diversity*, 2022. № 4. P. 1–25.

© Швецов А.Б., Семёнов А.В., 2023

УДК 541.14:547.551.2

АНТИОКИСЛИТЕЛЬНАЯ АКТИВНОСТЬ ЛИМОННОЙ, АСКОРБИНОВОЙ КИСЛОТ И ИХ СМЕСИ

А.Е. Шумакова, Г.Г. Гарифуллина, Р.Н. Насретдинова
Уфимский университет науки и технологии, г. Уфа, Россия

Лимонная и аскорбиновая кислоты являются основными компонентами сока цитрусовых плодов, что и обеспечивает их полезные свойства. Как добавки они нашли широкое применение в косметической и пищевой промышленности. Аскорбиновая кислота так же является незаменимым витамином С, суточная доза которого составляет от 65 до 90 мг на человека.

Целью нашей работы является исследование антиокислительных свойств лимонной и аскорбиновой кислот, а также их смеси. Антиокислительную

активность кислот и их смеси тестировали на модельной реакции окисления этилбензола. Инициатором реакции выступал азодиизобутилонитрил (АИБН). Скорость процесса окисления модельного субстрата этилбензола измеряли на сверхчувствительной манометрической дифференциальной установке (УМД). В ходе протекания реакции окисления этилбензола в реакторе, манометрический датчик считывает количество поглощенного кислорода и выводит данные в виде кинетической кривой поглощения кислорода.

По данным кинетических кривых вычислили скорость поглощения кислорода при окислении этилбензола без добавок и с добавками исследуемых кислот. Установлено, что добавки кислот приводят к снижению скорости поглощения кислорода. Эффект снижения скорости окисления этилбензола зависит от концентрации кислоты в окисляющейся системе. Экспериментально установили, что обе кислоты снижают скорость поглощения кислорода с сохранением цепей окисления, что позволило вычислить эффективную константу скорости реакции пероксильного радикала этилбензола с молекулой исследованной кислоты. Эффективная константа скорости ингибирования для лимонной кислоты выше, чем для аскорбиновой.

Следующим этапом исследований является изучение влияния совместных добавок лимонной и аскорбиновой кислот на окисление этилбензола с целью выявления синергизма их действия. В этих опытах суммарная концентрация обеих кислот в окисляющейся системе оставалась постоянной, меняли их соотношения. Смесь изученных кислот в соотношении 1:1 снижает скорость окисления этилбензола в 2 раза сильнее, чем ингибирование кислотами врозь – проявляется синергический эффект их совместного действия. Наличие эффекта синергизма для лимонной и аскорбиновой кислот позволяет снижать их добавки в продукты пищевой и косметической промышленности.

© Шумакова А.Е., Гарифуллина Г.Г., Насретдинова Р.Н., 2023

УДК 54.066

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЛИЗИНА В УСЛОВИЯХ СТРЕСС-ИСПЫТАНИЙ
Ю.Н. Щукина, Е.Е. Никревич, М.А. Зотова, Е.Н. Ускова, А.В. Долганов
*НИ МГУ им. Н. П. Огарёва, Институт наукоёмких технологий и новых
материалов, г. Саранск, Россия*

Аминокислота L-лизин находит применение как лекарственный препарат, который выпускается в форме концентрата для приготовления раствора для внутривенного введения и находит применение в качестве ангиопротекторного средства и корректора микроциркуляции крови за счет повышения тонуса кровеносных сосудов и применяется при посттравматических и послеоперационных отёках мягких тканей различной локализации, отёках головного мозга или спинного мозга травматического или послеоперационного происхождения, нарушениях периферического венозного кровообращения, сопровождающиеся отёками [1]. Вторая область применения L-лизина – это повышение растворимости лекарственных препаратов за счет образования

солевых форм, что повышает водорастворимость и биодоступность действующего вещества. Лизин за счёт амфотерных свойств проявляет способность к образованию солей с веществами как кислотной так и основной формы, более устойчивые соединения образуются с основной формой, выступая в роли солилизатора. Солюбилизация (коллоидное растворение) представляет собой самопроизвольный переход в раствор нерастворимых или малорастворимых веществ под действием ПАВ [2].

Проблемой трансформации лекарственных препаратов при хранении является образование продуктов деградации, которые могут снижать фармакологический эффект лекарственного средства, усиливать его побочное или токсическое действие. Моделирование процессов деструкции лекарственных препаратов при хранении проводят в ходе стресс-испытаний. Под стресс-испытаниями подразумевается более сильное воздействие на вещество факторов, способных воздействовать на свойства объекта исследования, чем в стандартных условиях хранения. К таким стресс-испытаниям в основном относятся: окисление вещества (в нашем случае, окисление перекисью водорода), кислотный и щелочной гидролиз, реакция вещества на повышение или понижение температуры, обработка объекта исследований ультразвуком, УФ-излучением, действие воды или её паров [3].

В настоящем исследовании проводили стресс-испытания L-лизина при воздействии растворов пероксида водорода и УФ-излучения, за счет чего предполагается его фотоокислительная и хемоокислительная деструкция. Выбор перекиси водорода обусловлен тем, что после проведения испытаний она легко разлагается и не вызывает дополнительных изменений в анализируемой системе [3].

Подготовку анализируемого образца проводили, взвешивая на аналитических весах 25,00 мг и растворяя ее в мерной колбе вместимостью 50,0 мл, приливали 1,00 мл 3 % раствора перекиси водорода. Время экспозиции составляло от 30 минут до 7 дней. По истечении времени воздействия раствор доводили до метки этиловым спиртом и проводят спектрофотометрическое сканирование по длине волны в диапазоне от 315 до 600 нм. В испытаниях использовали два образца фармацевтической субстанции лизина, аттестованных по стандартным аналитическим методикам с использованием нингидриновой реакции [4]. Результаты испытаний представлены на рисунке 1.

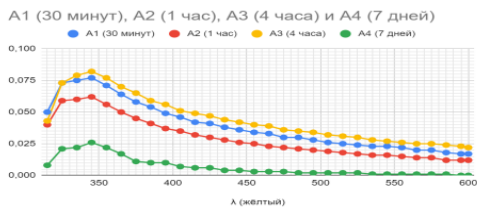


Рисунок 1. Спектры поглощения L-лизина после обработки 3 % раствором пероксида водорода

Установлено, что при увеличении времени экспозиции раствора в окислительной среде наблюдается линейное уменьшение содержания L-лизина в испытуемой субстанции.

Литература

1. /Электронный ресурс/ <https://www.rlsnet.ru/drugs/l-lizina-escinat-41184> L-Лизина эсцинат
2. /Электронный ресурс/ http://vmede.org/sait/?page=6&id=Farm_tehnologiya_bzg_ls_gavrilov_2010&menu=Farm_tehnologiya_bzg_ls_gavrilov_2010 Вспомогательные вещества
3. Н. А. Эпштейн О стрессовых экспериментах при разработ-ке/усовершенствовании аналитических методик и технологий ле-карственных субстанций и препаратов - 15 с.
4. А.В. Симонян, А.А. Саламатов, Ю.С. Покровская и др. Использо-вание нингидриновой реакции для количественного определения аминокислот в различных объектах : методические рекомендации. – Волгоград, 2007. – 106 с.

© Щукина Ю.Н., Никревич Е.Е., Зотова М.А., Ускова Е.Н., Долганов А.В., 2023

УДК 544; 546.05

НОВЫЕ ЯРКО ЛЮМИНЕСЦИРУЮЩИЕ КОМПЛЕКСЫ ДВУХВАЛЕНТНОГО САМАРИЯ И ЕВРОПИЯ

С.М. Якупова, К.С. Василюк, Д.И. Галимов

Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН, Уфа, Россия

В настоящее время интерес к молекулярным соединениям двухвалентных лантанидов обусловлен большим потенциалом их практического применения при создании люминесцентных материалов, конвертеров в солнечных батареях, контрастных реагентов визуализации, катализаторов и т.д. [1,2]. Однако получение таких соединений Ln(II) сопряжено с рядом трудностей: применение дорогостоящих безводных тригалогенидов лантанидов и высокотоксичных галогенуглеводородов, высокая температура (600-1500°C), длительность процесса (24-72 ч), взрывоопасность и т.д. [3,4]. В связи с вышеизложенным, разработка новых подходов к синтезу комплексов двухвалентных лантанидов является актуальной задачей. В данной работе представлены сведения о синтезе новых ярко люминесцирующих комплексов двухвалентного самария и европия и результаты исследования их спектрально-люминесцентных свойств.

Для получения комплексов двухвалентного самария и европия применен разработанный нами оригинальный подход к синтезу двухвалентных лантанидов из коммерчески доступных кристаллогидратов трихлоридов лантанидов $\text{LnCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и алюминийалкилов. При взаимодействии взвеси $\text{LnCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в толуоле с триизобутилалюминием ${}^i\text{Bu}_3\text{Al}$ в атмосфере аргона, при комнатной температуре и атмосферном давлении были получены комплексы $\text{LnCl}_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O} \cdot 0.05{}^i\text{Bu}_4\text{Al}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Eu}$) [5], обладающие яркой люминесценцией в видимой области электромагнитного спектра (Рис. 1). Измеренные спектры ФЛ содержат широкие диффузные максимумы при 488 нм ($\tau = 322.0$ нс) для комплекса Eu(II) и 704 нм ($\tau = 3.6$ нс) для Sm(II). Полное

восстановление Ln(III) до Ln(II), контролируемое по спектрам ФЛ, достигается за 60 мин для европия и 4 часа для самария.

Установлено, что комплексы Eu(II) и Sm(II) в условиях умеренного доступа воды и кислорода воздуха способны сохранять свои спектрально-люминесцентные свойства без изменения более 7 месяцев в случае Eu(II) и более 1 месяца для Sm(II).

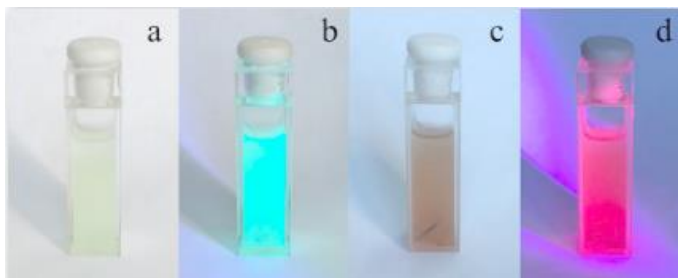


Рисунок 1 – Фотографии суспензий комплексов $\text{EuCl}_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O} \cdot 0.05^i\text{Bu}_4\text{Al}_2\text{O}$ (a, b) и $\text{SmCl}_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O} \cdot 0.05^i\text{Bu}_4\text{Al}_2\text{O}$ (c, d) в толуоле. a, c – при дневном свете; b, d – ФЛ, возбуждаемая при облучении УФ-видимым светом через граничные фильтры A9616-03/УФС-1 (б) и A9616-03 (г).

Таким образом, разработан новый подход к синтезу стехиометрических комплексов $\text{LnCl}_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O} \cdot 0.05^i\text{Bu}_4\text{Al}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Eu}$) при взаимодействии доступных кристаллогидратов $\text{LnCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ с триизобутилалюминием $^i\text{Bu}_3\text{Al}$ в толуоле при комнатной температуре и в мягких условиях. Полученные комплексы обладают яркой люминесценцией в сине-голубой и красной области спектра, высокой устойчивостью к действию кислорода и влаги воздуха, что делает эти соединения перспективными для создания на их основе люминофоров.

Литература

1. Barraza R., Allen M. Lanthanide luminescence in visible-light-promoted photochemical reactions. *Molecules*, 25 (2020) 3892.
2. Kim D. Recent developments in lanthanide-doped alkaline earth aluminate phosphors with enhanced and long-persistent luminescence. *Nanomaterials*, 11 (2021) 723.
3. Suta M., Wickleder C. Synthesis, spectroscopic properties and applications of divalent lanthanides apart from Eu^{2+} . *Lumin.*, 210 (2019) 210.
4. Meyer G. The rare earth elements. Ed. D.A. Atwood. John Wiley & Sons, 2012.
5. Galimov D.I., Yakupova S.M., Bulgakov R.G. Synthesis and luminescent properties of new molecular complexes of divalent lanthanides $\text{LnCl}_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O} \cdot (0.04-0.07)^i\text{Bu}_4\text{Al}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Yb}, \text{Sm}, \text{Tm}, \text{and Eu}$). *J. Photochem. Photobiol.*, A, 438 (2023) 114559.

© Якупова С.М., Василюк К.С., Галимов Д.И., 2023

СЕКЦИЯ
«ХИМИЯ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ
СОЕДИНЕНИЙ»

УДК 544.777

ИССЛЕДОВАНИЕ МИЦЕЛЛООБРАЗОВАНИЯ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ТРИБЛОКСОПОЛИМЕРА PLURONIC P123

Д.А. Газарян, О.В. Слепцова

Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия

Полимерные поверхностно-активные вещества могут обладать мицеллообразующей способностью, что может быть использовано в химических технологиях, например, при проведении разнообразных вариантов мицеллярного катализа, синтеза полимерных наноразмерных систем. Исследуемый в данной работе Pluronic P123 представляет собой амфифильный триблоксополимер этиленоксида и пропиленоксида и является неионным водорастворимым ПАВ.

Целью настоящей работы явилось исследование процесса мицеллообразования в растворах полимерного ПАВ Pluronic P123 и его бинарных композициях с анионоактивным додецилсульфатом натрия (SDS).

Изотермы поверхностного натяжения водных растворов ПАВ – полимерного Pluronic P123 и мономерного SDS показали, что оба ПАВ обладают не только высокой поверхностной активностью, снижая поверхностное натяжение примерно до 35 мДж/м², но также и мицеллообразующей способностью. Мицеллообразование в растворах Pluronic P123 было подтверждено методом динамического рассеяния света. При концентрации выше 0,8 % (масс.) установлено образование монодисперсной системы, отвечающей формированию мицеллярной структуры полимерного ПАВ. Гидродинамический радиус мицелл составил примерно 9 нм. При более низких концентрациях Pluronic P123 формируются более «рыхлые» ассоциаты макромолекул, для раствора характерна полидисперсность.

При введении в водный раствор Pluronic P123 с определенной концентрацией (выше и ниже его ККМ = 0,8 % (масс.)) додецилсульфата натрия с повышением концентрации последнего наблюдается аномальное увеличение поверхностного натяжения бинарного раствора. Изотерма поверхностного натяжения проходит через максимум, близкий к ККМ SDS. Наиболее ярко этот эффект проявляется при низких концентрациях Pluronic P123, когда отсутствует мицеллообразование полимерного ПАВ в водном растворе, а концентрация SDS отвечает его ККМ.

Причиной аномального повышения поверхностного натяжения при совместном присутствии неионного полимерного и анионоактивного мономерного ПАВ может являться их ориентированная ассоциация в фазе раствора, приводящая к уменьшению концентрации данных веществ в адсорбционном слое на границе раздела фаз раствор/воздух. Согласно данным динамического рассеяния света в бинарном растворе при концентрациях Pluronic P123 и SDS, близких их собственным ККМ, наблюдается рост размера частиц, свидетельствующий об образовании смешанных ассоциатов полимерного и мономерного ПАВ.

© Газарян Д.А., Слепцова О.В., 2023

УДК 544.77, 661.18

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА НА СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК НА
ОСНОВЕ СМЕСЕЙ N-СУКЦИНИЛХИТОЗАНА И КАР-
БОКСИМЕТИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫ

З.Д. Гареева, А.Ф. Шаймухаметова

Уфимский университет науки и технологий, г. Уфа, Россия

Основным методом лечения ран является использование повязок, т.к. этот метод наиболее удобен и экономически выгоден. Использование традиционных перевязочных материалов недостаточно эффективно, поэтому в настоящее время активно проводится разработка новых современных полимерных ранезаживляющих покрытий в виде плёночных материалов на основе био- и гемосовместимых биополимеров, например, полисахаридов. Так, очень перспективным является полисахарид хитозан (ХТЗ) и его производные, например N-сукцинил хитозана (СХТЗ). Преимуществами ХТЗ и его производных при создании материалов медицинского назначения являются биосовместимость с живыми тканями, близость по функциональным качествам к компонентам дермы *in vivo*, бактериостатичность, способность к биодеградации и др. [1].

В случае, когда пленка содержит в своем составе лекарство, транспортные свойства материала определяются в том числе способностью материала поглощать влагу, так как в водных средах диффузия лекарственного вещества происходит совместно с диффузией молекул воды в полимерную матрицу. Поэтому особенности процесса поглощения воды повлияют на диффузию лекарственных препаратов из полимерной матрицы.

В данной работе для модификации сорбционных и транспортных свойств пленок СХТЗ использовано включение в состав пленки натрийкарбоксиметилцеллюлозы (КМЦ), что приведет к изменению структуры, а, следовательно, и свойств покрытия.

Количество сорбируемой пленочным образцом жидкости m_t определяли по массе, выдерживая пленки в эксикаторе. Затем вычисляли степень набухания пленки:

$$S_r = \frac{m_t - m_0}{m_0}$$

где m_0 – исходная масса пленки, m_t – масса набухшей пленки в момент времени t .

Характер кинетической кривой сорбции паров воды пленками индивидуальной СХТЗ свидетельствует о неограниченном набухании (рис. 1 и 2). Из кинетических кривых для композитных пленок видно, что смесевые образцы наиболее интенсивно сорбируют пары воды в течение двадцати

дней, а дальнейшая выдержка в среде насыщенного водяного пара не приводит к сколько-нибудь существенному увеличению степени набухания.

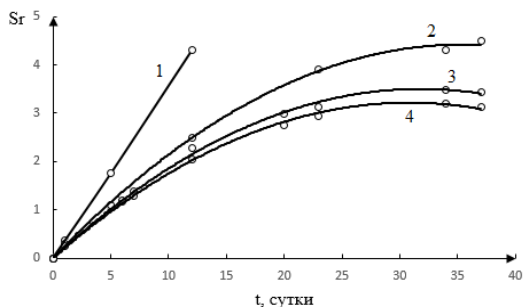


Рис. 1. Кинетические кривые сорбции пленочных образцов: индивидуальный СХТЗ (1); КМЦ (2); СХТЗ-КМЦ различных массовых соотношений (% мас.): 20:80 (3); 10:90 (4).

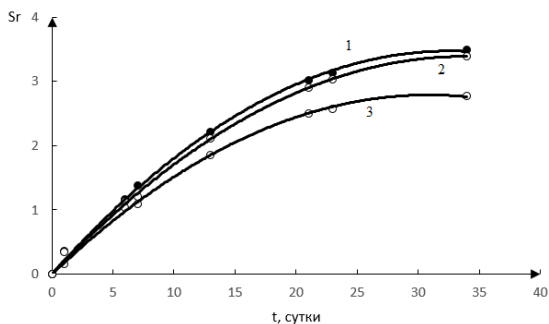


Рис. 2. Кинетические кривые сорбции пленочных образцов: 5% СХТЗ – 1% КМЦ (1); 3% СХТЗ – 1% КМЦ (2); 1% СХТЗ – 1% КМЦ (3) одинаковых массовых соотношений (% мас.): 20:80

При этом, при как уменьшении содержания СХТЗ, так и при уменьшении его концентрации в исходном растворе происходит уменьшение степени сорбции.

Таким образом, варьирование состава композитных пленок СХТЗ-КМЦ позволяет регулировать их сорбционные и транспортные свойства.

Литература

1. Базунова М.В., Мустакимов Р.А., Салихов Р.Б., Муллагалиев И.Н. Пленочные материалы на основе полимерных смесей на-триевой соли *p*-сукцинила хитозана с поли-*n*-винилпирролидоном // Журнал прикладной химии. 2022. Т. 95. № 6. С. 741-749.

© Гареева З.Д., Шаймухаметова А.Ф., 2023

УДК 541.64

ПОЛУЧЕНИЕ ЛЕКАРСТВЕННО НАПОЛНЕННЫХ КОМПОЗИЦИЙ НА
ОСНОВЕ СМЕСИ ПОЛИКАПРОЛАКТОНА И ХИТОЗАНА

Л.Г. Гарипова, Э.Р. Бакирова, Р.Ю. Лаздин

Уфимский университет науки и технологий, Уфа, Россия

Поликапролактон (ПКЛ) является одним из наиболее перспективных полимеров биомедицинского назначения. Он обладает биосовместимостью с тканями организма человека и способен подвергаться биорезорбции. В связи с этим появляется возможность использования ПКЛ для контролируемой доставки лекарств в микро- и наносферах, шовных материалах, раневых покрытиях, матричных имплантатах и в конструкциях устройств внутренней фиксации. Огромным преимуществом ПКЛ, перед другими, часто используемыми в биомедицинских целях полимеров, таких, например, как белки или полисахариды, является то, что он перерабатывается через расплав. Это значит, что материалы на его основе можно получать традиционными для полимеров способами: через экструзию, литье или прессование.

Кроме того, следует учитывать тот факт, что температура плавления кристаллической фазы ПКЛ невысока и составляет $\approx 57^\circ\text{C}$. Такие низкие значения температуры плавления означают, что перерабатываться ПКЛ будет также при невысокой температуре порядка $60\text{-}80^\circ\text{C}$, что позволяет надеяться на сохранение стабильности лекарственных препаратов, перерабатываемых вместе с ПКЛ в процессе получения материалов.

В данной работе, получение композиций на основе ПКЛ осуществляли на пластографе Брабендера при температуре 80°C , времени смешения 10 минут и скорости вращения роторов 10 об/мин. В качестве лекарственного вещества использовали цефтриаксон - антибиотик широкого спектра действия цефалоспоринового ряда. После процесса пластикации образцы композитов помещались в автоматический гидравлический пресс «AutoMН-NE» (Carver, США) для формирования пленок толщиной 0,3 мм. Температура в прессе составляла 80°C , давление 1000 кгс. Испытания получаемых материалов на разрыв проводили на универсальной испытательной машине «Shimadzu AGS-X» (Япония). Реологические измерения проводили на модульном динамическом реометре «Haake Mars III» при 100°C в осцилляционном режиме в области линейной вязкоупругости.

Как показали проведенные исследования, пленочные материалы из ПКЛ при формировании их в выбранных условиях имеют стабильные физико-механические и реологические характеристики.

© Гарипова Л.Г., Бакирова Э.Р., Лаздин Р.Ю., 2023

ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ПОЛИМЕРА НА ПРОЦЕСС
ВЫСВОБОЖДЕНИЯ ЛЕКАРСТВЕННОГО ПРЕПАРАТА ЦЕФАЗОЛИНА
ИЗ ЖИДКИХ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ФОРМ НА ОСНОВЕ ПЕКТИНА

Г.М. Гиндуллина, М.А. Афанасьева, Е.И. Кулиш

Уфимский университет науки и технологий, Уфа, Россия

Полимеры являются необходимым компонентом создания лекарственных форм пролонгированного действия. Причина этого, в первую очередь, связана с высокой вязкостью макромолекул. Высокая вязкость полимеров способствует увеличению времени нахождения лекарственного вещества в крови, лимфе или межклеточной жидкости. Кроме того, если используемый в качестве пролонгатора полимер имеет функциональные группы, он может взаимодействовать с лекарственным веществом и образовывать аддукты реакции типа солей или комплексов. В этом случае можно значительно усилить пролонгирующее действие полимера и уменьшить уровень токсичности лекарственных веществ.

Среди большого разнообразия лекарственных форм пролонгированного действия, которые могут быть получены на основе полимеров, выделяются жидкие лекарственные формы. Очевидным преимуществом жидких лекарственных форм перед твердыми лекарственными формами является отсутствие механического и химического раздражения слизистой.

В качестве полимерной основы создания жидких лекарственных форм, весьма перспективно использование полисахаридов как природных (например, пектины, альгинаты), так и модифицированных (например, производные целлюлозы, хитозана).

Целью данной работы стало установление влияния концентрации полимера в растворе на процесс высвобождения лекарственного препарата из жидких лекарственных форм. В качестве лекарственного препарата был использован антибиотик широкого спектра действия цефазолин (ЦФЗ). В качестве полимера был использован полисахарид полианионной природы пектин (ПК).

В ходе выполнения работы было показано, что если жидкая лекарственная форма представляет собой разбавленный раствор полимера, повышение концентрации его в растворе сопровождается значительным усилением пролонгирующего эффекта, а именно уменьшением скорости высвобождения цефазолина в 10-30 раз по сравнению с диализом ЦФЗ из водного раствора в отсутствие полимера.

© Гиндуллина Г.М., Афанасьева М.А., Кулиш Е.И., 2023

СИНТЕЗ МИКРОГЕЛЯ НА ОСНОВЕ ПОЛИ-N-ВИНИЛКАПРОЛАКТАМА,
СТАБИЛИЗИРОВАННОГО ДОДЕЦИЛСУЛЬФАТОМ НАТРИЯ

С.А. Гомозова, С.А. Пармузин, О.В. Слепцова

Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия

Предметом изучения полимерной науки все чаще становятся микрогели, представляющие собой водную дисперсию сетчатых полимерных частиц, стабилизированных поверхностно-активным веществом. Сетчатые частицы микрогеля могут быть использованы в качестве микрореакторов для осаждения функциональных материалов в форме наночастиц, таких как благородные металлы, оксиды металлов, полупроводники, биоминералы, проводящие полимеры, это открывает новую возможность для подготовки и разработки материалов с улучшенными свойствами.

В данной работе объектом исследования явился микрогель поли-N-винилкапролактама (ПВК), который планировалось в дальнейшем использовать как носитель для наночастиц серебра. В нашей работе частицы сетчатого ПВК стабилизировали додецилсульфатом натрия (ДДС Na). Выбор данного ПАВ был обусловлен необходимостью получения полимерных коллоидных частиц с отрицательно заряженной поверхностью, так как при химическом осаждении серебра в полимерную матрицу необходимо сначала ввести в нее ионы Ag^+ . Поверхностно-активные додецилсульфат-анионы в результате ориентированной адсорбции обеспечивают наличие отрицательного заряда на поверхности полимерных частиц.

Синтез микрогеля ПВК проводили методом радикальной гетерофазной полимеризации N-винилкапролактама (ВК). В качестве сшивающего агента использовали N,N'-метилден-бис-акриламид (МБАА), инициатора – персульфат калия (ПСК). Синтез проводили при различных концентрациях мономера и ПАВ.

Мономер и сшивающий агент предварительно диспергировали в воде в присутствии ПАВ-эмульгатора. Исходная полимеризационная смесь (эмульсия) была представлена каплями нерастворимого в воде мономера ВК, стабилизированными ДДС Na. На дисперсность эмульсии влияли, применяя ультразвуковое или механическое диспергирование. При концентрации ДДС Na выше критической концентрации мицеллообразования, которая составляет 8 ммоль/л, в исходной эмульсии наряду с каплями присутствовали также мицеллы ПАВ, которые при концентрациях близких к ККМ имеют сферическую форму.

В зависимости от концентрации мономера и ПАВ-эмульгатора у нас стабильно получалось 2 типа дисперсий (микрогелей). Оба типа – это монодисперсные системы (рис. 1). При концентрациях ДДС Na меньших и равных ККМ гидродинамический радиус частиц составлял примерно 100 мкм (образец №1). При концентрации ДДС Na, равной 2-2,5 ККМ, размер частиц составлял примерно 200 нм (образец № 2).

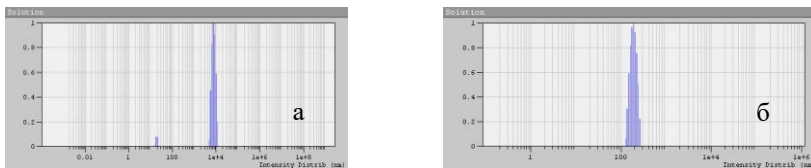


Рис.1. Гистограммы распределения частиц микрогелей № 1 (а) и № 2 (б) по размерам

В первом случае при концентрации ПАВ-эмульгатора ниже его ККМ в растворе отсутствуют мицеллы ДДС Na. Зарождение частиц может происходить только в мономерной фазе, то есть в каплях эмульсии. В нашем случае такой путь процесса возможен при низкой концентрации мономера не более 1 % (масс.) (образец № 1). Возможно, высокая эмульгирующая способность ДДС Na приводит к самопроизвольному образованию ультрадисперсной эмульсии мономера в воде, и процесс полимеризации может начинаться на поверхности микроскопических капелек мономера. Подтверждением этому предположению служит достаточно большой гидродинамический радиус частиц микрогеля ($R_h \approx 0,1$ мкм) и его независимость от предварительного диспергирования мономера (ультразвуком или механически).

При концентрациях, превышающих ККМ ДДС Na в 2-2,5 раза (образец № 2), процесс полимеризации протекает в мицеллах ПАВ по пути мицеллярной нуклеации. Согласно классической мицеллярной теории эмульсионной полимеризации, полимерно-мономерные частицы зарождаются и растут в мицеллах ПАВ, внутри которых соллобилизируется мономер, диффундирующий из капель эмульсии. В наших условиях по этому пути процесс полимеризации протекает только при достаточно высокой концентрации мономера 3 % (масс.). Подтверждением этого пути процесса служит нанометровый размер частиц микрогеля ($R_h = 188$ нм), монодисперсный характер их распределения по размерам, а также зависимость скорости процесса от концентрации эмульгатора.

Для дальнейших исследований была выбрана дисперсия с наноразмерными частицами (образец № 2). Размер гелевых частиц был подтвержден просвечивающей электронной микроскопией. Агрегативная устойчивость микрогеля обеспечивалась за счет ионно-электростатического фактора устойчивости благодаря адсорбционным слоям анионо-активного додецилсульфата натрия. При введении ионов серебра в полимерную дисперсию не происходило увеличения размеров частиц, а значения ζ -потенциалов сохраняли достаточно большое отрицательное значение ($\zeta = -31$ мВ).

Таким образом, полученный микрогель ПВК является агрегативно устойчивым по отношению к ионам серебра и может быть использован для синтеза серебросодержащего нанокompозита.

УДК 665.35.7

РАЗРАБОТКА ТЕХНИЧЕСКИХ РЕШЕНИЙ ПО СТАБИЛИЗАЦИИ РАБОТЫ ОБОРУДОВАНИЯ БЛОКА ОЧИСТКИ ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВА АКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ И БУТИЛАКРИЛАТА

М.С. Захаров, А.А. Мухамедзянова

ФГБОУ ВО «Уфимский университет науки и технологий», г. Уфа, Россия

Полимеры на основе акриловой кислоты нашли широкое применение в производстве искусственных волокон, резины. Акриловая кислота служит исходным сырьем в производстве лаков, красок, дисперсий, входящих в состав вододисперсионных красок, суперабсорбентов. [1] Целью работы является исследование возможности проведения модернизации блока очистки отходов производства акриловой кислоты и бутилакрилата производства Акрил-Салават – введения гидроциклона на линию подачи речной воды (FW) для предотвращения заиливания оборудования и трубопроводов.

Разделение гетерогенных систем осуществляется под действием различных сил. Разделение в гидроциклоне, в основном, происходит под действием центробежных сил. Гидроциклоны успешно применяются во многих отраслях промышленности и показывают хорошие результаты. Их достоинством являются небольшие размеры, эффективность работы, несложная конструкция и возможность объединения аппаратов в один большой комплекс (мультигидроциклон). Гидроциклоны предназначены для классификации и обогащения в водной среде тонкоизмельченных материалов по крупности, для сгущения и дешламации продуктов обогащения. Классификаторы применяются для разделения зёрен по крупности, сгустители – для отделения части воды от зёрен и сепараторы – для обогащения полезных ископаемых в минеральных суспензиях.[2] Специфическая особенность использования этих аппаратов в теплоэнергетике заключается в том, что высокая эффективность очистки достигается при многократном пропускании обрабатываемой воды через гидроциклон. Такая схема хорошо реализуется в условиях постоянной рециркуляции горячей воды в замкнутом контуре.

В данной работе рассчитан напорный гидроциклон, определены его основные параметры. Кроме того, разработана и описана технологическая схема процесса после модернизации, а так же произведен расчет основного оборудования, выполнен расчет экономической эффективности проектируемого процесса.

Литература

1. Постоянный технологический регламент производства акриловой кислоты – г. Салават. 2017. 410 с.
2. Андреас Ф., Химия и технология пропилена / Ф. Андреас, К. Гребе - Л.: Химия. 1973. 368 с.

© Захаров М.С., Мухамедзянова А.А., 2023

УДК 541.64

ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ ВЫСВОБОЖДЕНИЯ ЛЕКАРСТВЕННЫХ
ВЕЩЕСТВ ИЗ ЖИДКИХ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ФОРМ НА ОСНОВЕ
ХИТОЗАНА В УСЛОВИЯХ, МОДЕЛИРУЮЩИХ НАХОЖДЕНИЕ НА
РАНЕВОЙ ПОВЕРХНОСТИ

Г.А. Илембетова, М.Ю. Лаздина, А.С. Шуршина
Уфимский университет науки и технологий, Уфа, Россия

Последние несколько десятилетий полимеры широко использовались в качестве фармацевтических наполнителей в системах доставки лекарственных средств. Фармацевтические полимеры эволюционировали от простого использования в качестве желатиновых оболочек до создания на их основе рецептур, обеспечивающих возможность контролируемого/медленного высвобождения и специфического нацеливания лекарств на место(а) действия (концепция «волшебных пуль»).

Одной из распространенных лекарственных форм является жидкая лекарственная форма. Использование физиологически активных полимеров в качестве основы для создания жидких лекарственных форм позволяет усиливать всасывание лекарств, улучшить эффективность действия, пролонгировать процесс высвобождения лекарства и т.д. Одним из перспективных полимеров для этой цели является хитозан, который обладает широким спектром свойств для применения в биомедицинских целях.

Цель данной работы - изучение кинетики высвобождения лекарственных веществ из жидких лекарственных форм на основе хитозана в условиях, моделирующих нахождение на раневой поверхности. В качестве лекарственного вещества использовали натриевую соль цефазолина. В качестве ферментного препарата использовалась гиалуронидаза (торговое название «Лириза» производства ЗАО «Микроген», Москва), относящаяся к классу β -гликозидаз.

В ходе выполнения работы показано, диализ цефазолина из раствора полимера происходит достаточно длительно, обеспечивая пролонгированный выход лекарства. При добавлении в раствор полимера ферментного препарата происходит ферментативный гидролиз полимерной матрицы. В результате этого скорость высвобождения цефазолина увеличивается. При этом, чем больше концентрация ферментного препарат, тем быстрее происходит процесс диализа.

© Илембетова Г.А., Лаздина М.Ю., Шуршина А.С., 2023

ПОКАЗАТЕЛЬ УСАДКИ РАЗЛИЧНЫХ МАРОК АБС ПЛАСТИКА ПРИ
ИЗМЕНЕНИИ ПАРАМЕТРОВ 3D ПЕЧАТИ

А.Д. Ионова, Е.П. Любина, И.Д. Яковлев, Т.Р. Дебердеев
ФБГОУ ВО «КНИТУ», Казань, Российская Федерация

В работе рассматривается влияние параметров 3D печати методом FDM/FFF на усадку изделий. В качестве материала используются 6 видов АБС-пластиков разных производителей: Cyberfiber белого цвета, Пластик узловая желтого цвета, Пластик узловая синего цвета, Cyberfiber черного цвета, Пластик узловая бронзового цвета, Resc натурального цвета. Для проведения исследования были изготовлены образцы в виде куба 10x10x10 мм. Исследование проводилось на 3D-принтер модели Magnum Creative 2 PRO при следующих параметрах печати: скорость печати 40 мм/с, скорость печати внешнего периметра 30 мм/с, скорость заполнения 50 мм/с, плотность заполнения 20 %, температура стола 85 °С, режим точности печати (толщина слоя) 50/100 микрон, при различных температурах сопла: 230, 240 и 250°С. Измерения проводились по истечению суток после печати.

Проведенные исследования показали, что наиболее стабильными показателями качества при изменении технологических параметров печати, обладают образцы Пластик узловая – бронзовый и Resc – Натуральный, так как эти образцы почти не имеют усадки.

Исследование геометрии готовых изделий показало, что повышение температуры печати повышает качество поверхности изготавливаемых деталей. При этом несколько возрастает усадка изделий.

Выявлено, что снижение температуры печати до 230°С увеличивает вязкость АБС-пластика, а, следовательно, застывание расплава на выходе из сопла экструдера, сбоем в работе 3D-принтера и получению некачественных изделий.

Уменьшение толщины слоя печати с 100 до 50 мкм приводит к уменьшению усадки на 3% и улучшению внешнего вида изделия, однако, негативно сказывается на времени изготовления, которое увеличивается в 2 раза (с 12 до 24 минут).

© Ионова А.Д., Любина Е.П., Яковлев И.Д., Дебердеев Т.Р., 2023

В настоящее время исследование свойств пектинов занимает особое место. Пектин - природное органическое соединение, содержащиеся в фруктах, ягодах и овощах. Он обладает хорошими гелеобразующими и комплексообразующими свойствами. Пектин обладает комплексом биологически ценных свойств и имеет перспективы применения в пищевой промышленности, медицине, фармакологии и косметологии.

Пектины получили широкое распространение в пищевой промышленности как функциональные ингредиенты, способные образовывать водные гели, и поэтому используемые как желирующие, стабилизирующие, загущающие, и влагоудерживающие вещества. При изготовлении кондитерских изделий могут использоваться различные моно- и дисахариды: глюкоза, фруктоза, сахароза, лактулоза и др. Традиционные технологии предполагают использование дисахаридов сахарозы. Разработки в отношении образования пектиновых гелей на других сахарах, на сегодняшний день практически отсутствуют.

Свойства глюкозы значительно отличаются от свойств сахарозы, что обуславливает необходимость проведения комплекса исследований, посвященных определению влияния глюкозы на структурно-механические свойства пектиновых гелей. Это позволит разработать научно обоснованные технологии пектиновых гелей, которые могут быть использованы в производстве продуктов для детей.

Целью исследования стало выявление изменения реологических свойств раствора пектина при изменении мольного соотношения пектин-глюкоза. Исследования реологических свойств проводили на модульном динамическом реометре HaakeMarsIII при температуре $25 \pm 1^\circ\text{C}$ в сдвиговом и осцилляционном режиме. В сдвиговом режиме было проведено определение предела текучести, в осцилляционном – комплексной вязкости и модулей накоплений и потерь. Были исследованы растворы пектина в интервале концентраций от 5 до 15% масс. В диапазоне амплитуд напряжения от 0,1 до 10 Па и частот осцилляции от 0,1 до 10 Гц растворы пектина изучаемых концентраций соответствовали области линейной вязкоупругости, так как значение модулей накоплений и потерь не зависели от амплитуды напряжения. Мольное соотношение пектин:глюкоза составляло 1:1, 1:2, 1:3, 1:4 и 1:5.

Как показали проведенные исследования, глюкоза также как и сахароза обладает хорошими желирующими свойствами. В ее присутствии наблюдается резкий рост вязкости, проявление у раствора пектина упругих свойств и явно выраженного предела текучести.

УДК 541.64

ОЦЕНКА РЕОЛОГИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ КОМПОЗИТА ПОЛИЛАКТИДА С ХИТОЗАНОМ

А.И. Казыргалин, М.Р. Якупов, Е.И. Кулиш

Уфимский университет науки и технологий, г. Уфа, Россия

Полилактид (ПЛА) - это биоразлагаемый полимер, получаемый из молочной кислоты или лактида. Он является перспективным материалом для бытовых, медицинских и агропромышленных целей, так как обладает высокой биоразлагаемостью и биосовместимостью.

ПЛА вызывает огромный интерес, так как его производство представляет собой высокотехнологичный процесс, ведь мономеры для получения ПЛА синтезируются из натуральных возобновляемых источников.

Но, скорость биоразложения у ПЛА невысокая. Добавление к нему других биополимеров может стать выходом из ситуации. Значительный интерес в связи с этим представляют смеси на основе ПЛА и полисахаридов. Если предполагается биомедицинское использование композитов, перспективно использование таких полимерных добавок, как хитин (ХТ) и хитозан (ХТЗ), которые обладают комплексом ценнейших свойств.

Варьируя количество вводимого в композицию ХТ или ХТЗ, можно целенаправленно изменять не только скорость биодеструкции материала, но и регулировать его реологические свойства.

Реологические исследования композитов ПЛА/ХТЗ проводились на лабораторном реометре Haake RheoWin MarsIII в режиме осцилляции в диапазоне частот осцилляции от 0.1 до 100 Гц при температуре 190°C.

Как было установлено, частота сдвига сильно влияет на вязкость расплава ПЛА, и, по мере ее увеличения, значения вязкости резко падают. Зависимость между частотой сдвига и вязкостью нелинейна, демонстрирует типичное для расплавов полимеров псевдопластическое поведение. Это можно объяснить тем, что при высоких температурах между молекулярными цепочками связи становятся слабее в результате высокой амплитуды колебаний молекул, что приводит к плавному течению расплава.

Также наблюдается закономерное повышение вязкости при увеличении содержания ХТЗ в композиции.

© Казыргалин А.И., Якупов М.Р., Кулиш Е.И., 2023

УДК 541.6

О СВОЙСТВАХ ПЛЕНОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ КОМПЛЕКСОВ N-СУКЦИНИЛХИТОЗАНА С ПОЛИ- N- ВИНИЛПИРРОЛИДОНОМ

В.В. Калеева, Б.Ф. Алмаев, М.В. Базунова

Уфимский университет науки и технологий, Уфа, Россия

Одним из доступных и удобных способов регулирования свойств полисахаридов, например, натриевой соли N-сукцинилхитозана (СХТЗ),

перерабатываемых через раствор, является направленное структурообразование полимера, осуществляемое, например, за счет создания интерполимерных комплексов (ИПК). Преимуществом ИПК по сравнению с индивидуальными полимерами является возможность изменять свойства комплексов в широких пределах за счет варьирования условий их получения, придавая уникальные свойства материалам на их основе. В качестве компонентов ИПК, которые, наряду с полисахаридами, могут быть использованы при создании биоматериалов, представляют интерес функциональные водорастворимые синтетические полимеры, например, поли-N-винилпирролидон (ПВП). Материалы на основе гидрофильного ПВП за счет взаимодействия с полисахаридами могут приобрести пленко- и гелеобразующие свойства и определенный гидрофильно-липофильный баланс.

Пленки на основе ИПК СХТЗ и ПВП получали методом полива растворов полимерной системы заданного массового соотношения на обезжиренную поверхность чашек Петри. Для расчета гидрофильно-гидрофобных свойств, за счет измерения краевого угла смачивания плёночных образцов дистиллированной водой, использовали уравнения Де Жена [1] и находили свободную поверхностную энергию (γ_s), свободную энергию межфазовой поверхности (γ_{SL}) и величину сил сцепления (W_{SL}) из уравнений:

$$\gamma_s = \gamma_L \frac{(1 + \cos\theta)^2}{4},$$

$$W_{SL} = 2\sqrt{\gamma_L \gamma_s},$$

$$\gamma_{SL} = \gamma_s + \gamma_L - W_{SL},$$

Как показано ранее [2], пленки на основе смесей с содержанием ПВП более 20 мас% характеризуются гетерофазной структурой, что приводит к ухудшению физико-механических характеристик и увеличению влагопоглощения. При изучении поверхностных свойств пленок на основе ИПК СХТЗ и ПВП установлено, что при увеличении содержания ПВП увеличивается гидрофильность поверхности и уменьшается плотность.

Таблица 1. Свойства поверхности и плотность пленок разного состава

Система	θ , град	γ , эрг/см ²	γ_{SL} , эрг/см ²	W_{SL} , эрг/см ²	ρ_n , Г/мл
СХТЗ	55,0±1,6	19,0±2,1	37,2±4,1	54,6±6,0	1,342±0,103
ПВП	30,0±0,4	24,2±2,6	42,0±4,6	55,0±6,1	0,844±0,065
ПВП-СХТЗ (10:90% мас)	71,0±2,8	48,6±5,3	59,5±6,5	61,9±6,8	1,504±0,115
ПВП-СХТЗ (20:80% мас)	68,0±2,3	37,8±4,1	52,4±5,7	58,1±5,7	1,472±0,113
ПВП-СХТЗ (50:50% мас)	52,0±1,3	12,8±1,4	30,5±3,3	55,1±6,1	1,163±0,089

Изменение свойств поверхности, а также свободного объема пленочных материалов, выражающегося в изменении плотности и поверхностных характеристик, приводит к возможности управления процессами сорбции жидкости, что важно для материалов биомедицинского назначения.

Литература

1. Scott R. L. //Journal of Polymer Science. 1952. V. 9. №. 5. С. 423-432.
2. Базунова М.В., Мустакимов Р.А., Салихов Р.Б., Муллагалиев И.Н. //Журнал прикладной химии. 2022. Т. 95. № 6. С. 741-749.

© Калеева В.В., Алмаев Б.Ф., Базунова М.В., 2023

УДК 541.135:547.0

ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКАЯ ОКИСЛИТЕЛЬНАЯ МОДИФИКАЦИЯ НАТИВНОГО КРАХМАЛА В ДВУХ – КАМЕРНОЙ ЯЧЕЙКЕ В ВОДНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТАХ

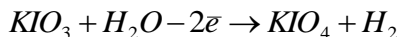
С.Н. Капаева, Г.В. Корниенко, В.Л. Корниенко

Институт химии и химической технологии СО РАН, Красноярск, Россия

Крахмал биосовместимый, биоразлагаемый, нетоксичный полимер. Он широко встречается в природе и в настоящее время стал одним из важнейших возобновляемых ресурсов для пищевой и непищевой промышленности благодаря множеству достоинств. К ним относятся: низкая плотность, экономическая эффективность, обильные запасы и экологичность. Исходные крахмалы не всегда могут быть широко использованы. Для улучшения основных свойств его подвергают модификации. Нежелательные свойства нативного крахмала могут быть уменьшены или устранены путем модификации, что приводит к улучшению его физико-химических свойств. Окисление является одной из таких модификаций. Окисленные крахмалы получили широкое применение в технологиях производства пищевых продуктов, отделочных и строительных материалов, медицине, текстильной промышленности, и многих других отраслях. Окисленный крахмал обычно получают путем взаимодействия крахмала с определенным количеством окислителя при контролируемой температуре и рН.

При окислении гидроксильные группы крахмала окисляются сначала до карбонильных групп, а затем до карбоксильных, что сопровождается деполимеризацией молекул крахмала преимущественно за счет расщепления молекул амилозы и амилопектина по α -(1 \rightarrow 4)-глюкозидным связям[1-3].

В представленной работе исследован процесс электрокаталитического окисления крахмала иодатом калия до диальдегида (ДАК) на оксидно-рутениево-титановом электроде (ОРТА) и электроде из диоксида свинца (Pb/PbO₂) в двухкамерной электролитической ячейке с регенерацией окислителя *in situ*. Схема генерации окислителя представлена уравнением:



Исследования проводили при различных плотностях тока, pH электролита, концентрации субстрата и окислителя. В качестве электролитов использовали водные растворы сульфата калия и натрия.

Установлено, что при окислении крахмала с исходной концентрацией 26.6 г/л выход альдегидных групп составил 32%. Ультразвуковая обработка крахмальных зерен повышает эффективность до 40%, а если проводить окисление при температуре 40°C выход составил 72%. При этом количество карбоксильных групп в среднем составляет 0.28-0.32%. Анализ ИК-спектров показывает, что после электрохимического окисления крахмала в ИК-спектре полученного продукта появляется новая полоса поглощения при 1735 см⁻¹, относящаяся к валентным колебаниям связи C=O альдегидов.

На электроде из диоксида свинца (Pb/PbO₂) исследована зависимость эффективности окисления от исходной концентрации субстрата 3.3; 6.6; 20; 26.6 г/л с использованием окислителя 13.3 г/л. Получен выход альдегидных групп 46; 12; 4; 2.2%.

На основании полученных результатов можно заключить, что электрокаталитическая окислительная модификация крахмала до целевого продукта ДАК эффективно протекает в двухкамерной ячейке с регенерацией йодной кислоты на ОРТА и диоксиде свинца (Pb/PbO₂) в условиях *in situ*.

Литература

1. Oladebeye A. O. et al. Functional, thermal and molecular behaviours of ozone-oxidised cocoyam and yam starches // Food Chemistry. 2013, V. 141. №. 2. P.1416-1423.
2. Berth G., Dautzenberg H., Peter M. G. Physico-chemical characterization of chitosans varying in degree of acetylation // Carbohydrate polymers. 1998, V. 36. №. 2-3. P. 205-216.
3. Dang X. et al. The oxidation of potato starch by electro-Fenton system in the presence of Fe (II) ions // International journal of biological macromolecules. 2019, V. 121. P. 113-119.

© Капаева С.Н., Корниенко Г.В., Корниенко В.Л., 2023

ОПТИМИЗАЦИЯ СОДЕРЖАНИЯ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ПЛАСТИФИКАТОРА В СОСТАВЕ ПЛЕНКИ НА ОСНОВЕ ХИТОЗАНА

Л.И. Кильмаматова, А.С. Шуршина

Уфимский университет науки и технологий, Уфа, Россия

В настоящее время во всем мире большое значение уделяется созданию принципиально новых биоразлагаемых защитных покрытий на основе природных полимеров, способных обеспечить эффективную защиту продуктов питания от микробных поражений и воздействия кислорода воздуха, предотвратить их усушку в процессе производства и хранения.

В этом отношении заслуживают внимания упаковочные пленки и покрытия на основе хитозана, которые защищают пищевой продукт от потерь за счет снижения скорости испарения влаги и создают барьер проникновению кислорода и других веществ извне, тем самым замедляя процессы, обуславливающие порчу пищевого продукта. Антиоксидантная и антимикробная активность хитозана позволяет использовать его для увеличения срока хранения пищевых продуктов, отличные эмульгирующие свойства дают возможность заменить синтетические поверхностно-активные вещества в пищевых технологиях, также хитозан можно использовать как функциональный ингредиент против гиперхолестеринемии, гипертонии и воспалений, а также для инкапсуляции питательных веществ для развития функционального питания.

Одним из требований, предъявляемых к упаковочным пленкам, является их пластичность. Улучшить пластичность пленок можно введением специальных веществ – пластификаторов.

Целью данной работы является оптимизация содержания низкомолекулярного пластификатора в составе пленки на основе хитозана. В качестве низкомолекулярного пластификатора использовали глицерин. Оптимизацию содержания глицерина в составе хитозановой пленки проводили на основе анализа физико-механических свойств пленок.

По сравнению с пленкой из исходного хитозана полученные образцы характеризуются меньшими значениями разрывного напряжения и, существенно большими значениями разрывного удлинения. При этом с увеличением концентрации глицерина в составе пленки происходит закономерное уменьшение значений разрывного напряжения (модуля упругости) и повышению значений разрывного удлинения. Получить пленку с удовлетворительной прочностью из раствора, содержащего глицерин в концентрации выше 0,2 моль/л, фактически не представляется возможным.

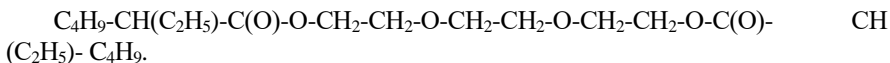
УДК 541.64

ДЕСТРУКЦИЯ И СТАБИЛИЗАЦИЯ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА,
ПЛАСТИФИЦИРОВАННОГО ТРИЭТИЛЕНГЛИКОЛЬ БИС
(2-ЭТИЛГЕКСАНОАТОМ)

В.А. Киселев, Р.Ф. Нафикова, Е.М. Захарова, Р.М. Ахметханов
ФГБОУ ВО «Уфимский университет науки и технологий», Уфа, Россия
АО «Башкирская содовая компания», Стерлитамак, Россия

Поливинилхлорид нашел широкое применение в промышленном производстве, благодаря своим полезным эксплуатационным характеристикам. Однако его использование в чистом виде сильно ограничено, в частности, из-за его низкой термостабильности и хрупкости. Для предотвращения этих проблем, большая часть материалов из ПВХ выпускаются в виде пластифицированных изделий. В основном, для пластификации ПВХ используют производные фталевой кислоты, а именно, диоктилфталат (ДОФ). Однако, применение данного пластификатора ограничивается его токсичностью, и поэтому в последнее время остро стоит вопрос о создании конкурентноспособных структур ПВХ-пластиков, в которых пластификатор отвечал бы современным эксплуатационным и технологическим параметрам.

В условиях исключения возможности применения в промышленности производства ПВХ-пластиков токсичного диоктилфталата в мире, привлекательной альтернативой, является возможность применения триэтиленгликоль бис (2-этилгексаноата) (ТЭГ) следующего строения:



ТЭГ, представляющий с собой бесцветную нелетучую жидкость со слабым запахом, считается относительно безопасным, что допускает его использование в производстве пищевых и медицинских изделий, а его сниженная летучесть, во многом, определяет хорошие износостойкие показатели.

Изучение пластифицирующего действия ТЭГ на ПВХ в сравнении с диоктилфталатом методом ДСК на приборе «DSC 214 Polymo» показало, что по показателю «депрессия температуры стеклования $\Delta T_{ст}$ » пластифицирующая эффективность ТЭГ превышает эффективность диоктилфталата.

Для выяснения возможности замены диоктилфталата на ТЭГ, возникает необходимость в проведении сравнительной оценки влияния диоктилфталата и триэтиленгликоля на термическую и термоокислительную деструкцию пластифицированного ПВХ, а также поиска эффективных ингибиторов.

Показано, что при чисто термической деструкции ПВХ, пластифицированный ТЭГ при 175⁰ С за счет сольватационного эффекта

наблюдается заметное ингибирование процесса дегидрохлорирования полимера.

Кинетические кривые процесса термоокислительного дегидрохлорирования ПВХ пластикатов с ТЭГ имеют автокаталитический вид.

Результаты исследований показали, что при концентрациях 5, 20, 40 масс. ч. пластификатора на 100 масс. ч. ПВХ, процесс термоокислительного дегидрохлорирования полимера в присутствии ТЭГ в сравнении с диоктилфталатом протекает более интенсивно.

Подтверждением ускоренного распада ПВХ, пластифицированного ТЭГ являются экспериментальные данные по показателю «время термостабильности» в присутствии различных металлосодержащих стабилизаторов-акцепторов HCl.

Очевидно, повышенная скорость деструкции полимера объясняется большей окисляемостью линейного сложного эфира по сравнению со сложным ароматическим эфиром.

Проведенное сравнение показателей текучести расплавов (ПТР) полимера пластифицированного ДОФ и ТЭГ выявлено незначительное различие в значениях ПТР между модельными композициями.

Установлено, что одним из эффективных антиоксидантов термоокислительного распада ПВХ, пластифицированного ТЭГ являются фенольные антиоксиданты, в частности, дифенилпропан. Показано, что эффективная концентрация антиоксиданта составляет 0,1 мас. ч./100 мас. ч. ПВХ.

В лабораторных условиях проведено испытание рецептур кабельного ПВХ – пластика с использованием ТЭГ. Показано, что кабельные ПВХ пластикаты, полученные с использованием пластификатора ТЭГ, соответствуют требованиям ГОСТ 5960-72 с изм.1-9 (Пластикат поливинилхлоридный для изоляции и защитных оболочек проводов и кабелей) по выполненным показателям.

Исходя из полученных данных, можно сделать вывод о том, что ТЭГ может выступать в качестве полной или частичной замены диоктилфталата при получении пластифицированных ПВХ материалов. Низкая токсичность ТЭГ позволяет использовать его в качестве промышленного пластификатора и обуславливает актуальность исследований в данном направлении, несмотря на его повышенную способность к окислению при высоких температурах.

Исследование выполнялось в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ (код научной темы FZWU-2023-0002).

© Киселев В.А., Нафикова Р.Ф., Захарова Е.М., Ахметханов Р.М., 2023

УДК 541.64

ВЛИЯНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ ПОЛИАКРИЛОВОЙ
КИСЛОТЫ С ПОЛИДИАЛЛИЛДИМЕТИЛАММОНИЙ ХЛОРИДОМ НА
ВОДОПОГЛОЩЕНИЕ И ТЕРМОДИНАМИКУ
ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ С ВОДОЙ

Е.Д. Кузнецова, А.П. Сафронов

*Уральский федеральный университет имени первого Президента
России Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург, Россия*

Области применения полиэлектролитов постоянно расширяются и, следовательно, растет интерес к их изучению. Значительно меньше изучены катионные полиэлектролиты и их взаимодействие с анионными полиэлектролитами. К числу таких соединений относится полидиаллилдиметилаламмоний хлорид ПДАДМАХ. ПДАДМАХ считается наиболее важным промышленным полимером. Он находит применение во многих сферах: в качестве коагулянта и флокулянта; для интенсификации процесса очистки сточных вод в нефтеперерабатывающей, горнорудной, целлюлозно-бумажной промышленности, как биокаталитический агент в медицине; как средство защиты растений в качестве фунгицида и бактерицида [1].

Из-за высокой растворимости ПДАДМАХ в воде его использование затрудняется. Для уменьшения степени водопоглощения ПДАДМАХ смешивают с другими полимерами. Одним из полимеров, применяемых для этой цели, является полиакриловая кислота ПАК. Она является анионным полиэлектролитом. Особый интерес представляет процесс взаимодействия ПДАДМАХ и ПАК с образованием интерполиэлектролитного комплекса ИПЭК. Однако, в кислых растворах не образуется ИПЭК за счет подавления диссоциации карбоксильных групп [2].

В связи с этим целью работы являлось исследование термодинамики взаимодействия компонентов полимерных смесей ПДАДМАХ с ПАК, полученных из водных и кислых растворов.

Объектами исследования являлись ПДАДМАХ, ПАК с молекулярными массами: $M_{\text{ПДАДМАХ}}=1,36 \cdot 10^4$ г/моль, $M_{\text{ПАК}}=2,09 \cdot 10^4$ г/моль, и их смеси с различным соотношением компонентов. Смеси готовили двумя способами: первый – смешением водных растворов ПДАДМАХ с ПАК в необходимом соотношении; второй – смешением растворов полимеров в 0,1М соляной кислоте. Образцы высушены при 90 °С на воздухе, а затем при остаточном давлении 10^3 Па, при 25 °С. Полноту удаления воды контролировали гравиметрически.

Изучена равновесная изотермическая сорбция паров воды смесей ПДАДМАХ и ПАК объемным методом с использованием автоматического сорбметра ASAP 2020 фирмы Micromeritics. Измерены энтальпии

растворения в воде смесей ПДАДМАХ и ПАК, при 25 °С с помощью микрокалориметра типа Кальве. Рассчитаны разности химических потенциалов воды $\Delta\mu_1$, полимеров $\Delta\mu_2$, средние удельные энергии Гиббса Δg_x и энтальпий Δh_x смешения полимеров с водой и друг с другом. Рассчитан энтропийный вклад в энергию Гиббса $T\Delta s_x = \Delta h_x - \Delta g_x$ [3].

Обнаружено резкое снижение сорбционной способности по отношению к воде смесей образующих ИПЭК. Установлено, что энергии Гиббса смешения ИПЭК более отрицательны, чем в смесях, где ИПЭК не образуется. Показано, что энтальпии смешения с водой отрицательны для всех систем, при этом ПДАДМАХ с ПАК смешивается экзотермически во всей области составов. Знак энтропийного вклада смешения полимеров определяется соотношением процессов разрушения исходной структуры и структурирования при комплексообразовании.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант 20-12-00031).

Литература

1. Wandrey C., Hernández-Barajas J., Hunkeler D. Diallyldimethylammonium Chloride and its Polymers // Radical Polymerisation Polyelectrolytes. – Berlin, 1999. – P. 123–183.
2. Литманович Е. А., Захарченко С. О., Стойчев Г. В., Зезин А. Б. Фазовое разделение в системе полиакриловая кислота–поликатион в кислых средах // Высокомолекулярные соединения. А. – 2009. – Т. 51, № 6. – С. 940–945.
3. Вшивков С. А., Адамова Л. В., Сафронов А. П. Термодинамика полимерных систем. – Екатеринбург: Изд-во АМБ, 2011. – 371 с.

© Кузнецова Е.Д., Сафронов А.П., 2023

УДК 691.175

РЕАГЕНТ КОМПЛЕКСНОГО ДЕЙСТВИЯ НА ОСНОВЕ ЛИГНОСУЛЬФОНАТА НАТРИЯ И СИНТЕЗИРОВАННОГО МОДИФИКАТОРА

И.Н. Куляшова, А.Д. Бадикова, А.Р. Сафина, Ю.Т. Ишбаева
*Уфимский государственный нефтяной технический университет,
г. Уфа, Россия*

Разработка и применение химических реагентов на основе природных и синтетических соединений, комбинация которых открывает широкие возможности регулирования параметров бурового раствора является востребованной и актуальной на сегодняшний день.

В последнее время в качестве природного полимера используют побочный продукт производства целлюлозы - лигносульфонат натрия. Полифункциональная природа составляющих компонентов лигносульфоната натрия открывает широкие перспективы его использования для создания

полимерных соединений с применением различных методов модифицирования [1].

В практике приготовления буровых растворов значительное распространение получили синтетические полимеры акрилового ряда за счет широких возможностей регулирования их свойств на стадии синтеза и способностью эффективно снижать показатель фильтрации [3,4].

Является интересным рассмотрение совмещения реагентов двух типов, что позволит получить реагент комплексного действия, обладающий достоинствами обоих исходных продуктов.

В этой связи, цель работы заключается в разработке реагента комплексного действия на основе природных и синтетических соединений, способного эффективно снижать условную вязкость и показатель фильтрации.

Решение указанных задач возможно путем применения в промывочных жидкостях высокоэффективного реагента комплексного действия, в составе которого находятся акриловые и лигносульфонатные составляющие.

Комплексное действие реагента достигается введением в состав лигносульфоната натрия синтезированного мономера на основе акриламида и лимонной кислоты [5].

Объектами исследования являлись: лигносульфонат натрия (ЛС-Na), акриламид (АА), лимонная кислота (ЛК), синтезированный мономер (АА-N-ЛК) и опытный реагент комплексного действия.

Для оценки эффективности исходных источников сырья и разработанного реагента комплексного действия проведены исследования параметров глинистого раствора Серпуховского глинопорошка марки ПБМВ (ИГР) до и после введения опытных образцов, согласно РД 39-00147001-773-2004 «Методика контроля параметров бурового раствора».

Результаты определенных параметров условной вязкости исследуемых образцов представлены на рисунке 1.

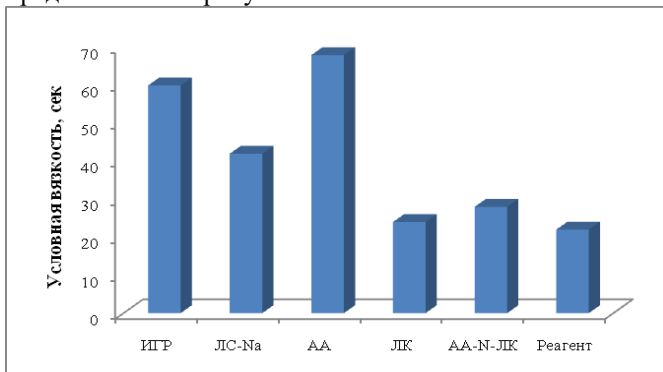


Рисунок 1. Сравнительные показатели условной вязкости исходных компонентов, синтезированного мономера и реагента

На основании представленных результатов на риунке 1, установлено, что при введении 1% масс навески в глинистый раствор наиболее эффективно снижает показатель условной вязкости опытный образец реагент комплексного действия (Реагент) – 22 сек, относительно исходного глинистого раствора (ИГР) – 60 сек и образцов исходных компонентов: лигносульфоната натрия (ЛС-Na) – 42 сек, лимонной кислоты (ЛК) – 24 сек, синтезированного мономера (АА-N-ЛК) – 28 сек.

Результаты показателя фильтрации глинистого раствора при введении 1% масс навески исследуемых образцов представлены на рисунке 2.

На основании представленных результатов на риунке 2, установлено, что при введении 1% масс навески в глинистый раствор наиболее эффективно снижает показатель фильтрации опытный образец реагента комплексного действия (Реагент) – 6 см³/30 мин, относительно исходного глинистого раствора (ИГР) – 20 см³/30 мин и образцов исходных компонентов: лигносульфоната натрия (ЛС-Na) – 18 см³/30 мин, лимонной кислоты (ЛК) – 29 см³/30 мин, акриламида (АА) – 10 см³/30 мин, синтезированного мономера (АА-N-ЛК) – 9 см³/30 мин.

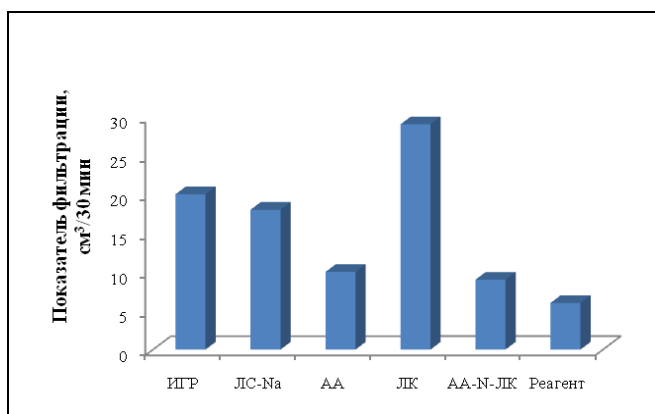


Рисунок 2. Сравнительные показатели фильтрации исходных компонентов, синтезированного мономера и реагента

Таким образом получен реагент комплексного действия на основе лигносульфоната натрия и синтезированного мономера на основе акриламида и лимонной кислоты способный эффективно снижать показатели условной вязкости и фильтрации глинистого раствора при введении 1% масс навески реагента относительно исходных компонентов.

Литература

1. Федина Р.А., Бадикова А.Д., Мустафин А.Г., Удалова Е.А., Куляшова И.Н., Дубовцев Д.А. Исследование молекулярно-массового распределения в лигносульфонатных буровых реагентах методами ВЭЖХ //Башкирский химический журнал. 2019. Т. 26. № 1. С. 62-69.

2. Бадикова А.Д., Куляшова И.Н., Кудашева Ф.Х. Лигносультфонаты нейтрально-сульфитного способа варки как пераспективное сырье для получения буровых реагентов //Башкирский химический журнал. 2014. Т.21. С. 84-86.
3. Куляшова И.Н., Бегалиева Р.С., Джакупова Ж.Е., Бадикова А.Д., Мустафин А.Г., Федина Р.А., Сафина А.Р. Исследование влияния условий проведения процесса полимеризации на эффективность реагента для нефтегазодобычи //Башкирский химический журнал. 2020. Т. 27. № 3. С. 62-67.
4. Куляшова И.Н., Сидельников А.В., Бадикова А.Д., Жирнова Е.Д., Хусаинова А.А., Мустафин А.Г. Получение полиэлектролитного комплекса с применением метода импедансометрии //Башкирский химический журнал. 2021. Т.28 № 4. С. 62-68.
5. Куляшова И.Н., Сафина А.Р., Бадикова А.Д. Получение мономера на основе акриламида и лимонной кислоты //XIV Международная научно-практическая конференция молодых ученых «Актуальные проблемы науки и техники – 2021» - Уфа: Изд. УГНТУ, 2021. Том 1. С. 300-301.

© Куляшова И.Н., Бадикова А.Д., Сафина А.Р., Ишбаева Ю.Т., 2023

УДК 691.175

ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ МОДИФИЦИРУЮЩЕЙ ДОБАВКИ ДЛЯ ЛИГНОСУЛЬФОНАТНОГО РЕАГЕНТА

И.Н. Куляшова, А.Д. Бадикова, А.Р. Сафина, Ю.Т. Ишбаева
*Уфимский государственный нефтяной технический университет,
г. Уфа, Россия*

В последние годы, благодаря разработке новых технологий возникла необходимость модифицирования лигносульфоната натрия с целью получения реагентов, которые обладали бы заданными свойствами [1].

На сегодняшний день наиболее перспективной модификацией лигносульфоната натрия, с целью повышения качественных характеристик, является введение в его состав полимерных соединений. Введение в состав лигносульфоната натрия полимерных соединений на основе синтезированного модификатора на основе акриламида и лимонной кислоты придает ему свойства загустителя буровых растворов [2].

При осуществлении синтеза модификатора, на основе акриламида и лимонной кислоты, проводилось взаимодействие акриламида с формальдегидом в присутствии гидрохинона для предотвращения полимеризации акриламида, а затем взаимодействие с лимонной кислотой [3].

Получение синтезированного модификатора для лигносульфонатного бурового реагента осуществляли на лабораторной установке периодического действия снабженную мешалкой и термометром, помещали 14,2 г акриламида, 0,003 г гидрохинона, 12 мл формалина. Затем добавляли

38,4 г лимонной кислоты. Синтез проводили при постоянном перемешивании поддерживая температуру 90⁰С. Продолжительность реакции составляла 3 часа [4,5].

Через определенные промежутки времени (0, 10, 20 и т.д. минут) из реакционной смеси осуществляли отбор проб, которые анализировались методом ВЭЖХ с целью установления полноты прохождения реакции и установления состава синтезированного модификатора.

Анализ методом ВЭЖХ проводился на хроматографе Shimadzu LC-20 (Япония) с применением колонки с фазой Discovery C₁₈ 250x4,6 мм, 5 мкм (Supelco, США). В качестве подвижной фазы использовался элюент состава: ацетонитрил : 0,1 М водный раствор уксусной кислоты = 5 : 95 (объемн. %). Скорость потока составляла 1 мл/мин.

Для идентификации спектров, полученных в ходе синтеза продуктов, проводилось изначально детектирование исходных веществ, при таких же условиях, которые были соблюдены для реакционной смеси.

На рисунке 1а показано появление на хроматограмме двух новых пиков 3 и 4 площади которых увеличивается со временем и на 180 минуте достигают максимального значения (риунок. 1б), что свидетельствует об образовании новых продуктов в результате взаимодействия акриламида (пик 1) и лимонной кислоты (пик 2).

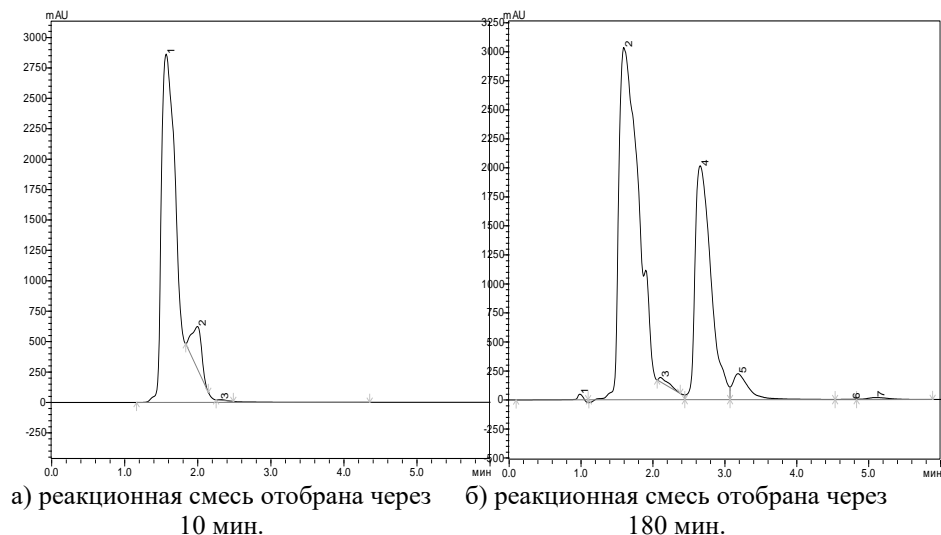


Рисунок 1. Хроматограммы проб реакционной смеси, отобранных через определенные промежутки времени

Таким образом, исследован состав экспериментальной модифицирующей добавки к лигносульфонатному буровому реагенту методом высокоэффективной жидкостной хроматографии. Анализ ВЭЖХ проводился на хроматографе Shimadzu LC-20 (Shimadzu, Япония) со спектрофотометрическим диодно-матричным детектором. Применялась колонка с фазой Discovery C₁₈ 250x4,6 мм, 5 мкм (Supelco, США). Определены условия анализа: подвижная фаза - элюент состава ацетонитрил : 0,1 М водный раствор уксусной кислоты = 5 : 95 (объемн. %), скорость потока - 1 мл/мин., детектирование проводилось при длине волны 240 нм.

Запись электронных спектров поглощения проводилась в режиме реального времени в момент прохождения элюента через ячейку детектора. Согласно результатам анализа через 10 мин. наблюдается появление двух новых пиков на спектре, площадь которых увеличивается со временем и достигает максимального значения остаются постоянными на 180 минуте, что подтверждает накопление продуктов.

Литература

1. Федина Р.А., Бадикова А.Д., Мустафин А.Г., Удалова Е.А., Куляшова И.Н., Дубовцев Д.А. Исследование молекулярно-массового распределения в лигносульфонатных буровых реагентах методами ВЭЖХ // Башкирский химический журнал. 2019. Т. 26. № 1. С. 62-69.
2. Куляшова И.Н., Бегалиева Р.С., Джакупова Ж.Е., Бадикова А.Д., Мустафин А.Г., Федина Р.А., Сафина А.Р. Исследование влияния условий проведения процесса полимеризации на эффективность реагента для нефтегазодобычи // Башкирский химический журнал. 2020. Т. 27. № 3. С. 62-67.
3. Куляшова И.Н., Модифицирование лигносульфоната натрия синтезированным олигомером на основе акриламида и лимонной кислоты / И. Н. Куляшова, А. Д. Бадикова, А. Р. Сафина // Башкирский химический журнал. 2022. Т.29. №2. С. 48-52.
4. Kulyashova I.N., Determination of the optimum conditions for synthesis of modifying additive based on acrylamide and citric acid with the aim of obtaining a lignosulfonate reagent for drilling fluids / I. N. Kulyashova, A. R. Safina, A. D. Badikova, D. R. Kireeva, D. I. Bejan // Chemistry and Technology of Fuels and Oils, Vol. 58, No.5, November, 2022. P. 802-808.
5. Куляшова И.Н., Сафина А.Р., Бадикова А.Д. Получение мономера на основе акриламида и лимонной кислоты // XIV Международная научно-практическая конференция молодых ученых «Актуальные проблемы науки и техники – 2021» - Уфа: Изд. УГНТУ, 2021. Том 1. С. 300-301.

© Куляшова И.Н., Бадикова А.Д., Сафина А.Р., Ишбаева Ю.Т., 2023

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ РЕАГЕНТА ДЛЯ
НЕФТЕГАЗОДОБЫЧИ НА ОСНОВЕ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНОГО
КОМПЛЕКСА

И.Н. Куляшова¹, А.Д. Бадикова¹, Г.Н. Сафиуллина¹, Р.С. Бегалиева²,
А.М.Галиева², А.Т.Шукируллаева²

¹*Уфимский государственный нефтяной технический университет,
г. Уфа, Россия*

²*Западно-Казахстанский аграрно-технический университет имени
Жангир хана, г. Уральск, Казахстан*

Создание полиэлектролитных комплексов на основе синтетических и природных полиэлектролитов с противоположно заряженными ионами – является одним из новых и перспективных направлений создания материалов на основе самоорганизующихся структурированных на микро- и наноровнях полимерных систем с уникальными свойствами [1].

Приоритетность создания полиэлектролитных комплексов объясняется возможностью варьирования химического состава полиэлектролитов и условий их получения для направленного изменения свойств комплекса, что обуславливают широкое применение полученного продукта в качестве компонентов новых полимерных материалов: реагентов для регулирования параметров буровой промывочной жидкости, ингибиторов солеотложений и т.д.[2].

Для создания полиэлектролитного комплекса предполагается использование природного полиэлектролита анионного типа – лигносульфоната натрия (ЛС-Na) и синтетического катионного полиэлектролита – полидиметилдиаллиламмоний хлорида (ПДАДМАХ) [3].

Лигносульфонат натрия (ЛС-Na), как и лигнин, является высокомолекулярным полимером сложного строения, содержащим различные функциональные группы: метоксильные, гидроксильные, карбонильные, карбоксильные и т.д. [4].

Исследовательской задачей работы является получение полиэлектролитного комплекса путем подбора мольных соотношений анионных/катионных компонентов и их контроль с использованием аналитического метода импедансной спектроскопии.

Спектры импеданса в формате диаграммы Найквиста регистрировали с помощью электрохимического комплекса “Элинс” марки Р-40Х при потенциале индикаторного электрода равным нулю с постоянным перемешиванием исследуемого раствора. Единичные режимы регистрации спектральных данных подбирали на основании литературных данных [5].

Полученные спектры преобразовали в массив данных с помощью программного обеспечения Microsoft Excel. Для хемометрической обработки

спектральных данных импедансометрического титрования использовали метод главных компонент, реализованный в программном обеспечении фирмы CAMO The Unscrambler. Точку эквивалентности определяли методом двух касательных по точке перегиба кривой титрования на графике счетов [6].

Для практической цели, а именно подбора мольных/массовых соотношений исходных компонентов полиэлектrolитных комплексов, достаточно получить информацию об эквивалентных массах исходных анионных и катионных компонентов. Для этого необходимо провести титриметрическую реакцию между анионным и катионным компонентом полиэлектrolитного комплекса и пересчитать объемные соотношения растворов на массовые соотношения растворенных исходных компонентов, соответствующие точке перегиба на кривой титрования.

Результаты МГК-моделирования спектров импеданса реакции титрования лигносульфоната натрия и ПДАДМАХ представлены на рисунке 1.

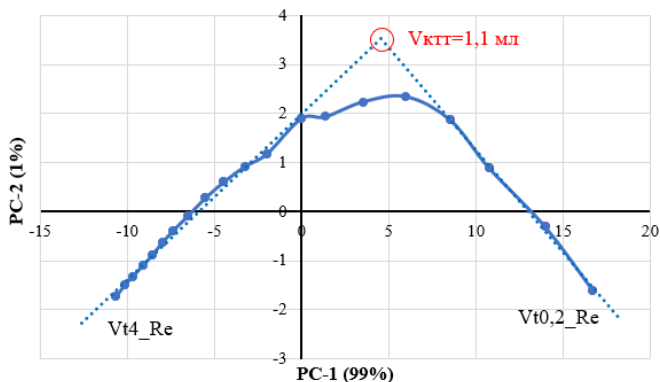


Рисунок 1. График счетов титрования ЛС-На с ПДАДМАХ

При титровании 2 мл раствора лигносульфоната натрия перегиб наблюдается при добавлении аликвоты между 1 мл и 1.2 мл титранта. Точка эквивалентности соответствует объему 1.1 мл, погрешность определения не более 20%. Оптимальное соотношение в масс. составило 0.108 г ЛС-На к 0.072 г ПДАДМАХ, что соответствует соотношению 2.1 : 1.1 масс. в пересчете на исходные формы компонентов ЛС-На и ПДАДМАХ.

Таким образом, редложен новый подход к оптимизации состава полиэлектrolитных комплексов и контролю их качества с использованием современного метода импедансной спектроскопии и метода главных компонент. На примере полиэлектrolитного комплекса ПДАДМАХ и ЛС-На установлено оптимальное соотношение исходных компонентов, что

соответствует соотношению 2.1 : 1.1 масс. в пересчете на исходные формы компонентов ЛС-На и ПДАДМАХ.

Литература

1. Федина Р.А., Бадикова А.Д., Мустафин А.Г., Удалова Е.А., Куляшова И.Н., Дубовцев Д.А. Исследование молекулярно-массового распределения в лигносульфонатных буровых реагентах методами ВЭЖХ // Башкирский химический журнал. 2019. Т. 26. № 1. С. 62-69.
2. Куляшова И.Н., Бегалиева Р.С., Джакупова Ж.Е., Бадикова А.Д., Мустафин А.Г., Федина Р.А., Сафина А.Р. Исследование влияния условий проведения процесса полимеризации на эффективность реагента для нефтегазодобычи // Башкирский химический журнал. 2020. Т. 27. № 3. С. 62-67.
3. I. N. Kulyashova, A. V. Sidel'nikov , A. D. Badikova , A. R. Safina , A. G. Mustafin Investigation of the physicochemical relationships of the production of a polyelectrolyte complex based on polydiallyldimethylammonium chloride and sodium lignosulfonate as an effective inhibitor of salt deposits / Chemistry and Technology of Fuels and Oils, Vol. 58, No.5, November, 2022. P. 795-801.
4. Куляшова И.Н., Бадикова А.Д., Сидельников А.В., Жирнова Е.Д. Полиэлектrolитный комплекс на основе природного и синтетического полимеров – реагент для буровых растворов / Проблемы сбора, подготовки и транспорта нефти и нефтепродуктов. 2022. № 4 (138). С.136-142.
5. Куляшова И.Н., Сидельников А.В., Бадикова А.Д., Жирнова Е.Д., Хусаинова А.А., Мустафин А.Г. Получение полиэлектролитного комплекса с применением метода импедансометрии // Башкирский химический журнал. 2021. Т.28 № 4. С. 62-68.
6. Сидельников А.В., Дубровский Д.И., Майстренко В.Н., Кудашева Ф.Х., Максютова Э.И., Тихонова А.А. Импедансометрическое определение катионных поверхностно-активных веществ методом титрования // Вестник Башкирского университета. 2017. № 2. С. 373-378. (Sidelnikov A.V., Dubrovsky D.I., Maystrenko V.N., Kudasheva F.H., Maksyutova E.I., Tikhonova A.A. Impedance determination of cationic surfactants by titration // Bulletin of Bashkir University. 2017. № 2. P. 373-378.)

© Куляшова И.Н., Бадикова А.Д., Сафиуллина Г.Н., Бегалиева Р.С.,
Галиева А.М., Шукируллаева А.Т., 2023

УДК 541.64

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ГЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ ВЗАИМОПРОНИКАЮЩИХ СЕТОК ПОЛИАКРИЛАМИДА И АЛЬГИНАТА КАЛЬЦИЯ

Н.М. Курилова, А.П. Сафронов

*Уральский федеральный университет имени первого Президента
России Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург, Россия*

Гидрогели на основе синтетических полимеров являются перспективными материалами в биотехнологии, медицине и инженерии. Их применяют в качестве мембран, контактных линз, матриц для доставки лекарств [1]. В настоящее время большой интерес вызывает сочетание химической сетки и

физической на основе биополимеров. В частности, таким биополимером широко применяемым является альгинат, который образует сетки при взаимодействии с ионами кальция [2]. Таким образом, получаемые гибридные материалы на основе взаимопроникающих сеток обладают широкими возможностями варьирования набухания и механических свойств.

Целью данной работы является синтез, исследование степени набухания и модуля упругости гидрогелей с взаимопроникающими сетками на основе полиакриламида (ПАА) и альгината кальция (CaAlg).

Для синтеза сетки ПАА использовали метод радикальной полимеризации в воде. В качестве мономера служил акриламид (ААм) с различными концентрациями (0,8, 1,6 и 3,2 М). Метилендиакриламид (МДАА) использовали как сшивающий агент в мольном соотношении к мономеру 1:100. Персульфат аммония (ПСА) был использован в качестве инициатора. Полимеризацию проводили при температуре 80°C 1 час. Для формирования сетки альгината кальция в реакционную смесь добавляли альгинат натрия (NaAlg) с различными концентрациями (1, 3 и 5 %). После полимеризации ПАА полученные гели хранили 1 сутки в 0,5 М водном растворе хлорида кальция для создания сетки альгината кальция, после чего промывали 2 недели в дистиллированной воде. Кроме того, были полученные гели без альгината, которые также промывали в дистиллированной воде в течение 2 недель.

Общую равновесную степень набухания гелей ПАА и ПАА/CaAlg определяли весовым методом. Полученные результаты представлены на рисунке 1.

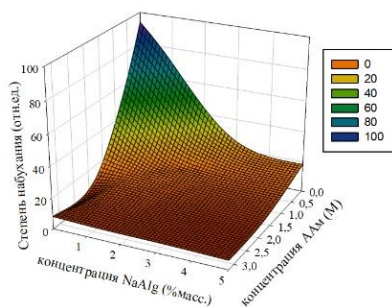


Рисунок 1. Зависимость степени набухания от концентрации альгината и акриламида.

Установлено, что с увеличением содержания альгината уменьшается степень набухания полученных гелей, что связано с образованием более плотной сетки альгината, которая препятствует прохождению молекул воды в матрицу геля и набуханию сетки ПАА. Уменьшение степени набухания при увеличении содержания ААам связано с образованием более плотной сетки ПАА, которая поглощает меньше воды.

Модуль упругости измеряли с помощью лабораторной установки с оптической регистрацией деформации. Для исследования были выбраны гели с концентрацией АА 0,8 и 1,6 М и концентрацией NaAlg 0, 1 и 3%. Полученные данные представлены на рисунке 2.

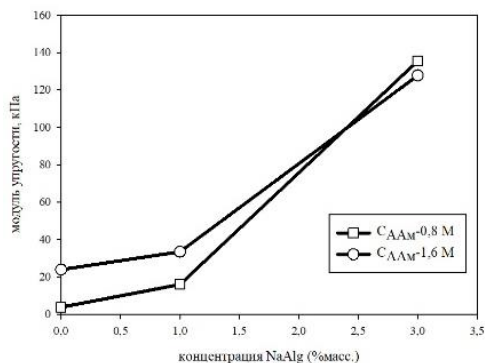


Рисунок 2. Зависимость модуля упругости от концентрации альгината.

Обнаружено, что с увеличением содержания ААм и NaAlg увеличивается модуль упругости, за счет формирования более плотной сетки геля.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (грант 20-12-00031).

Литература

1. Филиппова О. Е. «Восприимчивые» полимерные гели // Высокомолекулярные соединения. С. – 2000. – Т.42, №12. – С. 2328–2352.
2. Donati I., Paoletti S. Alginates: Biology and Applications // Material Properties of Al-ginates. – Heidelberg: Springer Berlin, 2009 – P. 1–53.

© Курилова Н.М., Сафронов А.П., 2023

УДК 54.03

ИЗУЧЕНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК ABS ФИЛАМЕНТА РАЗЛИЧНЫХ ПРОИЗВОДИТЕЛЕЙ

Е.П. Любина, А.Д. Ионова, И.Д. Яковлев, Т.Р. Дебердеев
ФБГОУ ВО «КНИТУ», Казань, Российская Федерация

В работе рассматривается влияние параметров 3D печати методом FDM/FFF. Исследование ABS-пластиков показало, какие из них обладают наиболее подходящими эксплуатационными характеристиками, для возможной печати различных изделий. В качестве материала используются 6 видов ABS-пластиков разных производителей: Cyberfiber белого цвета, Пластик узловая желтого цвета, Пластик узловая синего цвета, Cyberfiber черного цвета, Пластик узловая бронзового цвета, Res натурального цвета.

Для каждого вида пластика проводилось определение показателя текучести расплава (ПТР) и прочностных характеристик. Для анализа образцы (катушки с АБС пластиком) мелко нарезали. ПТР определялся при температуре 220°С и нагрузке 10 кг. Также образцы прессовались при 200°С для дальнейшего вырубания стандартных образцов при помощи специального ножа на вырубном прессе. Перед испытанием измеряли толщину и ширину рабочей части образца не менее чем в пяти точках.

При испытании образцов на разрыв скорость перемещения захватов разрывной машины устанавливали 100 мм/мин. В процессе растяжения автоматически замеряется нагрузка и удлинение с параллельной автоматической записью физико-механической кривой для последующего определения модуля упругости. Испытания проводили при комнатной температуре 21±2°С и относительной влажности 50±5%.

Из анализа значений ПТР следует, что все композиции данных пластиков сделаны на основе высоко-текучих литьевых марок АБС, так как показатели ПТР имеют примерно одинаковые значения. Кроме того, повышенное значение ПТР Cyberfiber белого цвета говорит о возможной добавке в образец полистирола.

Исходя из физико-механических характеристик образцов, можно сделать вывод о том, что почти все АБС пластики обладают характеристиками, стандартными для литьевых марок АБС, кроме образцов Cyberfiber черного цвета, Пластик узловая бронзового цвета, Res натурального цвета которые, возможно, имеют более высокое содержание стирольных групп. Образцы 1, 2, 3, скорее всего, имеют большее содержание бутадиена (диеновых мономеров). Именно эти образцы можно считать «нехрупкими».

© Любина Е.П., Ионова А.Д., Яковлев И.Д., Дебердеев Т.Р., 2023

УДК 330.322

СОЗДАНИЕ БИОРЕЦЕПТОРНОЙ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ ПРОВОДЯЩЕГО ПОЛИМЕРА И МИКРООРГАНИЗМОВ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ В ВОДОЕМАХ

А.С. Медведева, В.А. Арляпов

Тульский государственный университет, г. Тула, Россия

Использование поверхностно-активных веществ (ПАВ) привело к их скоплению в сточных водах, что может изменить качество водоемов, вызывая неприятный вкус и запах, а также приводя к образованию интенсивной пены [1]. Кроме того, ПАВ оказывают негативное влияние на выживаемость и размножение водных организмов и мешают их биологическим процессам,

таким как восстановление аммиака, солюбилизация фосфата, фотосинтез и фиксация азота. Также они могут переносить водные загрязнители и бактерии на большие расстояния [2-3]. Более того, ПАВ могут нанести необратимый вред человеческому организму, вызвав сердечные аномалии, почечную недостаточность, раздражение кожи и глаз, тахикардию, гемолиз и даже смерть [4]. Поскольку невозможно полностью предотвратить проникновение ПАВ в водоемы, необходимо ограничить их содержание в воде. Традиционные методы обнаружения ПАВ включают хроматографические и колориметрические методы, которые являются достаточно трудоемкими и дорогостоящими [5]. В то же время, обнаружение ПАВ должно быть characterized как высокоспецифичный, эффективный и простой в использовании процесс. Биосенсорный анализ отвечает большинству этих требований, что делает его перспективным для быстрого и высокочувствительного обнаружения ПАВ. В настоящее время существуют сенсорные системы на основе микробных клеток, которые предназначены для обнаружения широкого спектра ПАВ [6].

Тем не менее, стоит отметить, что главной сложностью работы с микроорганизмами является высокая минимальная граница диапазона измеряемых значений. Для уменьшения этого показателя, который отражает чувствительность, применяют различные модификации электродов. Одной из таких модификаций является использование проводящего полимера, как одного из элементов биорецепторной системы. Проводящие полимеры способствуют созданию безреагентных биосенсоров, которые характеризуются простотой использования и биосовместимостью. По скорости переноса электронов электропроводящие полимеры обычно превосходят классические медиаторные системы. Это связано с тем, что при использовании электропроводящих полимеров нет необходимости перемещать заряженную частицу между электродом и биоматериалом, что предотвращает вымывание электроактивных соединений из биокаталитического слоя сенсора [7].

В связи с этим, задачей данного исследования является разработка амперометрического биосенсора для экспресс-определения поверхностно-активных веществ (ПАВ) на основе проводящего полимера поли (нейтрального красного) (пНК) и бактерий *Pseudomonas veronii* (*Ps. veronii*).

Для практического использования системы "проводящий полимер-микроорганизм" важно изучить особенности взаимодействия проводящего полимера с используемым микроорганизмом. Исходя из этого, была проведена сравнительная оценка эффективности взаимодействия микроорганизмов между медиатором электронного транспорта и проводящим полимером. В качестве медиатора электронного транспорта был выбран ферроцен (ФЦ), так как он превосходит другие используемые медиаторы по скорости передачи электронов на графито-пастовый электрод. Для определения константы взаимодействия использовали метод циклической вольтамперометрии.

Для того, чтобы проводящий полимер был эффективным акцептором электронов для исследуемого биоматериала необходимо, чтобы константа скорости квз имела наибольшее значение, в этом случае проводящий полимер будет успешно конкурировать с природным акцептором электронов - растворенным кислородом и при эксплуатации биосенсора не будет требоваться деаэрация ячейки. Предполагая, что ферментные системы бактерий *Ps. veronii* находятся в восстановленном состоянии, из-за высокой концентрации субстрата, то константу взаимодействия можно найти с помощью уравнения Николсона и Шайна (1).

$$\frac{I_k}{I_d} = \sqrt{\frac{k_{вз}[E]RT}{nFv}} \quad (1),$$

где I_k – предельный ток в присутствии субстрата (А), I_d – предельный ток в отсутствии субстрата (А), $k_{вз}$ – константа скорости взаимодействия медиатора и биоматериала ($\text{дм}^3/(\text{мг}\cdot\text{с})$); R – универсальная газовая постоянная, Дж/(моль К); T – температура (К); $[E]$ – титр клеток ($\text{мг}/\text{дм}^3$); v – скорость развертки (В/с); n – количество перенесенных электронов; F – постоянная Фарадея (Кл/моль).

Таблица 1. Константы скорости взаимодействия медиаторов с бактериями *Ps. veronii*

Компонент	Константа взаимодействия медиаторов с микроорганизмами, $\text{дм}^3/(\text{г}\cdot\text{с})$
Поли (нейтральный красный)	$0,772 \pm 0,008$
Ферроцен	$0,014 \pm 0,005$

Полученные значения констант взаимодействия медиаторов с бактериями *Ps. veronii* представлены в таблице 1. В целом можно отметить, что пНК с бактериями взаимодействуют намного быстрее, чем с ФЦ, что вероятно связано со способностью медиаторов феназинового ряда проникать в клетку, обуславливая высокие скорости взаимодействия с бактериальными клетками исследуемых медиаторов.

В ходе работы была создана биорецепторная система для определения ПАВ на основе проводящего полимера пНК и бактерий *Ps. veronii*. Измерения проводили при помощи гальванопотенциостата «IPS-масто» (ООО НТФ Вольта, Россия.) Измерения проводили в калий-натрий фосфатном буфере с $\text{pH} = 6,8$. С использованием модельного раствора додецилсульфата натрия (ДДС) была получена градуировочная зависимость отклика биосенсора от концентрации ДДС, которая была аппроксимирована по уравнению Хилла. Для определения нижней границы линейного участка использовался статистический подход, основанный на условии относительного стандартного отклонения измерений ($\text{Sr}(C) < 0,33$).

Помимо калибровочных кривых при разработке биокompозитной системы необходимо учитывать такую характеристику, как долговременная стабильность, которая характеризует период времени, в течении которого рекомендуется проводить исследования с одним рецепторным элементом. В таблице 2 представлены основные характеристики.

Таблица 2 Характеристики разработанной биокompозитной системы.

Показатель	Биорецепторная система на основе проводящего полимера пНК и бактерий <i>Ps. veronii</i>
Операционная стабильность, %	16
Коэффициент чувствительности, нА*л/мин*мг	0,03
Долговременная стабильность, сутки	14
Длительность единичного измерения, мин	4-5
Линейный диапазон определяемых концентраций, мг/дм ³	1,1-9,3
Коэффициент корреляции, R	0,9635

На основании анализа метрологических и аналитических характеристик, можно сделать вывод о том, что разработанная биорецепторная система на основе проводящего полимера пНК и бактерий *P. veronii* позволил получить стабильный аналитический сигнал, так как относительное стандартное отклонение не превышало 16%.

На основании разработанной биорецепторной системе на основе проводящего полимера пНК и бактерий *P. veronii* была проведена апробация на образцах речной воды из реки Тулица (Ясногорский район, п. Федяшево), из реки Федяшевка (Ясногорский район, п. Федяшево), из реки д. Желыбино (Тульская область). Статистическая обработка полученных данных показала, что результаты анализа, полученные стандартным методом и биосенсорным методом незначимо различались между собой. Таким образом, разработанную биорецепторную систему на основе проводящего полимера пНК и бактерий *P. veronii* можно эффективно использовать для разработки биосенсора для определения ПАВ.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского Научного Фонда № 23-13-20021.

Литература

1. Wen T., Li N.B., Luo H.Q. A turn-on fluorescent sensor for sensitive and selective detection of sodium dodecyl sulfate based on the eosin Y/polyethyleneimine system // Anal Chem, 85 (2013), pp.10863-10868.

2. Dey S., Baba S.A., Bhatt A., Dhyani R, Navani N.K. Transcription factor based whole-cell biosensor for specific and sensitive detection of sodium dodecyl sulfate // Biosens Bioelectron, 170 (2020), Article 112659.
3. Rebello S.,Asok A.K.,Mundayoor S.,Jisha M.S Surfactants: toxicity, remediation and green surfactants // Environ Chem Lett, 12 (2014), pp.275-287.
4. Lee J.K., Kim D.B, Kim J.L, Kim P.Y. In vitro cytotoxicity tests on cultured human skin fibroblasts to predict skin irritation potential of surfactants // Toxicol Vitro,14 (2000), pp.345-349.
5. Sar S.K., Verma C., Pandey P.K., Bhui A.A. Reliable technique for the determination of sodium dodecyl sulphate by crystal violet in relation to the effluents of durg-bhilai region // J Chin Chem Soc, 56 (2009), pp.1250-1256.
6. Dey S. Transcription factor based whole-cell biosensor for specific and sensitive detection of sodium dodecyl sulfate //Biosensors and Bioelectronics. – 2020. – Т. 170. – С. 112659.
7. Odacia D., Kayahan S. Use of a thiophene-based conducting polymer in microbial biosensing. Electrochimica Acta, 2008, 53, 4104-4108.

© Медведева А.С., Арляпов В.А., 2023

УДК 544.07; 620.193.93; 678.742.3

ИЗУЧЕНИЕ ТЕРМООКСИЛИТЕЛЬНОЙ ДЕСТРУКЦИИ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ МЕТОДОМ ОКСИТЕРМОГРАФИИ

А.Е. Михнева^{1,2}, Б.К. Зуев^{1,2}

¹*Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского
Российской академии наук, Москва, Россия*

²*Государственный университет "Дубна", г. Дубна, Россия*

Для исследования физико-химических свойств полимерных материалов, связанных с их нагревом, традиционно используются два метода - термогравиметрический анализ (ТГА) и дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК). Данные методы включают в себя программируемый нагрев образца с непрерывным фиксированием его массы, либо разницы температур анализируемого и эталонного образцов. В настоящее время активно развивается метод – окситермография, который впервые был использован для термоокислительной деструкции полимерных материалов. В его основе лежит нагрев образца в потоке воздуха или инертного газа, содержащего точное количество кислорода, с непрерывным фиксированием динамики изменения химического состава газа на выходе из высокотемпературного реактора.

Для исследования процессов термической стойкости полимерных материалов, при одновременной регистрации кислорода и углекислого газа, использовали экспериментальную установку – окситермограф, в котором нагрев и дальнейшее окисление, происходило в потоке воздуха. Принципиальная схема установки представлена на рис.1.

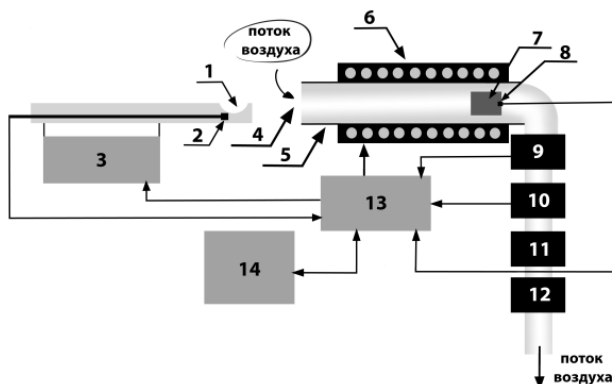


Рис. 1. Схема экспериментальной установки для исследования полимеров методом окситермографии. 1 – кварцевая лодочка, 2 – термопара, 3 – механизм передвижения лодочки, 4 – входное отверстие в температурный реактор, 5 – кварцевый высокотемпературный реактор, 6 – нагревательный элемент, 7 – катализатор окисления отходящих газов, 8 – термопара, контролирующая нагрев реактора, 9 – датчик кислорода, 10 – датчик углекислого газа, 11 – ротаметр, 12 – побудители потока воздуха, 13 – блок управления и сбора экспериментальных данных, 14 – персональный компьютер

Установка позволяет осуществить программируемый нагрев до 700°C. Сформированный алгоритм перемещения лодочки в реактор, обеспечивает линейный нагрев в области 50 – 400°C со скоростью ~ 10°C/мин. Конечная точка линейного участка нагрева составляет 400°C. Затем образец отжигается при температуре 700°C в течение трех минут. Линейный участок нагрева позволяет определить температуру, при которой начинается процесс термоокислительной деструкции полимера.

В работе использовались полипропилен марки H030 GP (ООО Тобольск-Полимер, Россия), диоксид титана P25 Degussa (Германия). Экструдированные образцы исходного полипропилена или наполненного композитного материала, в виде цилиндров диаметром 3 мм, нарезали на диски толщиной 50 мкм с использованием санного микротома PFM Slide 4003 E (Германия).

Полипропилен, как типичный представитель углеводородных полимеров винильного ряда не обладает термической устойчивостью в потоке воздуха. При нагреве образцов полипропилена происходит окисление, на что расходуется кислород воздуха. Типичные зависимости изменения содержания кислорода от температуры, в потоке воздуха выходящего из реактора при нагреве образца, представлены рис. 2.

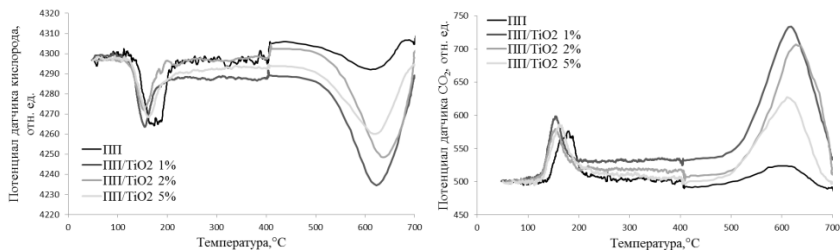


Рис. 2. Окситермограммы изменения содержания (А) – кислорода (отн. ед.) и (Б) – углекислого газа (CO_2) в потоке воздуха, выходящего из реактора от температуры для образцов чистого полипропилена (ПП) и ПП с добавкой TiO_2 1, 2 и 5%

Полученные окситермограммы были использованы для определения начала термоокислительной деструкции полимеров.

На основе проведенных исследований можно сделать заключение о том, что метод окситермографии пригоден для исследования полимерных материалов и способен дать информацию о деструкции образцов наряду с традиционно используемыми термогравиметрией и дифференциальной сканирующей калориметрией.

Авторы выражают благодарность Михаилу Юрьевичу Яблокову за предоставленные для исследования образцы полипропилена.

© Михнева А.Е., Зуев Б.К., 2023

УДК 544.777

НАБУХАЕМОСТЬ ПОЛИАКРИЛОВЫХ ГИДРОГЕЛЕЙ В РАСТВОРАХ ГИДРОКСИДА КАЛЬЦИЯ

П.А. Петряева, А.А. Михайлова, О.В. Слепцова

Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия

Полимерные гидрогели представляют собой трехмерные сетки, состоящие из линейных или разветвленных гидрофильных полимеров, которые могут набухать и удерживать сверхэквивалентное количество воды в своей матрице. Известно, что полиакриловые гидрогели активно используются в строительстве для гидроизоляции, подавления фильтрации воды, стабилизации и укрепления грунтов. Для расширения перспектив использования полиакриловых гидрогелей в настоящей работе был оценен характер их поведения в растворах гидроксида кальция, образующегося при гидратации цементных составов.

Растворной полимеризацией по свободно-радикальному механизму был проведен синтез гомо- и сополимерных гидрогелей на основе акриламида и

акриловой кислоты. Было исследовано их набухание в дистиллированной воде (рН 5,5) и щелочных растворах гидроксида кальция с рН 8 и 12. Степень набухания оценивали гравиметрическим методом. Набухание полиакриловой кислоты (ПАК) протекает очень интенсивно в дистиллированной воде и разбавленном растворе гидроксида кальция с рН 8. ПАК является полиэлектролитом, в воде и слабощелочном растворе диссоциация карбоксильных групп приводит к появлению на полимерных цепях отрицательного заряда, что вызывает электростатическое отталкивание цепей и увеличение объема геля. В насыщенном водном растворе $\text{Ca}(\text{OH})_2$ с рН 12 ионы Ca^{2+} в результате взаимодействия с карбоксилат-ионами связывают близкорасположенные полимерные цепи, резко снижая способность к набуханию. Набухаемость гидрогеля полиакриламида (ПАА) оказалась гораздо ниже, чем ПАК. Однако, было обнаружено, что набухаемость ПАА резко увеличивается после 10 суток пребывания в насыщенном растворе $\text{Ca}(\text{OH})_2$. В результате влияния соседних амидных групп полимерной цепи усиливается процесс щелочного гидролиза ПАА, образовавшиеся карбоксилатные группы вызывают появление заряда на цепях полимерной сетки геля, что и приводит к увеличению его набухаемости. Набухаемость ПАК и сополимерного гидрогеля остается в сильнощелочной среде невысокой.

Таким образом, синтезированные акриловые гидрогели проявляют высокую чувствительность к ионному составу и рН среды. В насыщенном растворе гидроксида кальция наибольшей набухаемостью обладает гомополимерный гидрогель на основе акриламида. Полиэлектролитные гомо- и сополимерные гидрогели на основе акриловой кислоты незначительно набухают в насыщенном растворе $\text{Ca}(\text{OH})_2$, что ограничивает их использование в процессе гидратационного твердения портландцемента.

© Петряева П.А., Михайлова А.А., Слепцова О.В., 2023

УДК 544.773.43

АКРИЛОВЫЕ ГИДРОГЕЛИ ДЛЯ СТРУКТУРИРОВАНИЯ ПОЧВ, СИНТЕЗИРОВАННЫЕ В УСЛОВИЯХ ГЕТЕРОФАЗНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

А.С. Пешкова, Е.Е. Макарова, П.О. Кушев

*ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет»,
Воронеж, Россия*

Полиакрилатные гидрогели обладают широким спектром применения. Большой интерес представляет их использование в качестве структурообразующих компонентов почвы для защиты почв от эрозии, улучшения физических свойств земель и удерживания влаги в почве. Полиакриловые гидрогели являются анионными суперабсорбентами, их механизм стабилизирующего действия на почвы выглядит следующим образом [1, 2, 3]. На поверхности частиц почвы присутствуют домены

различной аффинности и анионные полимеры связываются с катионными областями. Помимо этого, анионные полимеры могут связываться с присутствующими в почве поливалентными катионами, выступающими в роли «мостиков» между полимером и отрицательно заряженными областями на поверхности частиц почвы [4]. Возникающие контакты могут дополнительно стабилизироваться водородными связями и ван-дер-ваальсовыми силами между обоими компонентами. При этом для структурирования почвы отмечается прогрессивное повышение прочности защитных покрытий с ростом молекулярной массы полимера [1, 2].

В данной работе был проведен ряд синтезов в условиях гетерофазной полимеризации в обратной эмульсии. Полученные полиакриловые гидрогели, сшитые N,N'-метиленбисакриламидом (МБАА) с разными содержаниями сшивающего агента и мономерного состава (акрилат калия и акрилат калия с сомономером - акриламидом), были исследованы на способности к влагоудерживанию и структурообразующему действию. В ходе исследований установлено, что гидрогели, полученные на основе акрилата калия с 0,1% сшивающего агента, способны на 1 г полимера поглощать 0,07 л жидкости, однако устойчивость к механическим воздействиям воздуха (скорость ветра 38км/ч) образуемых ими полимерно-почвенных покрытий низкая. Гидрогели с повышенным содержанием МБАА (1%) и с использованием в качестве мономера акрилата калия с акриламидом показали незначительные влагоудерживающие свойства, но при этом устойчивость их полимерно-почвенных покрытий высокая.

Литература

1. Полиэлектrolитные гели для стабилизации песчаной почвы против ветровой эрозии / Панова И. Г., Ильясов И. В., Хайдапова В. В. [и др.]. // Высокомолекулярные соединения. Серия Б. – 2020. – Т. 62. – № 5. – С. 364–371.
2. Padmavathi N. C., Chatterji P. R. Structural characteristics and swelling behavior of poly (ethylene glycol) diacrylate hydrogels // *Macromolecules*. – 1996. – Т. 29. – №. 6. – С. 1976–1979.
3. Anton P., Laschewsky A., Ward M. D. Solubilization control by redox-switching of polysoaps // *Polymer Bulletin*. – 1995. – Т. 34. – №. 3. – С. 331–335.
4. Акимхан А. М. Адсорбция полиакриловой кислоты и полиакриламида на монтмориллоните / А. М. Акимхан // *Журнал физической химии*. – 2013. – Т. 87. – №. 11. – С. 1898–1898.

© Пешкова А.С., Макарова Е.Е., Куцев П.О., 2023

УДК 544.72+66

КОМПЬЮТЕРНЫЙ СИНТЕЗ НАТУРАЛЬНОГО КАУЧУКА

А.Ш. Садыков, В.М. Янборисов
ФГБОУ ВО УУНУТ, Уфа, Россия

Натуральный каучук – полиизопрен характеризуется рядом уникальных свойств, обусловленных высокой стереорегулярностью – свыше 99% содержания 1,4-дис звеньев, достаточно широким ММР – до $P_w/P_n=4$ и

более и наличием достаточно большого числа короткоцепных разветвлений макромолекул [1-3].

Использование каталитической системы $GdCl_3 \cdot n(i-C_3H_7OH)-Al(i-Bu)_3$ позволяет синтезировать полиизопрен со стереорегулярностью, близкой к стереорегулярности натурального каучука [4]. Однако у синтетического каучука ширина ММР гораздо уже, чем у натурального каучука, и макромолекулы линейные, т.е. нет ответвлений.

Цель работы – определение способов и условий синтеза полиизопрена со свойствами, близкими к свойствам натурального каучука

Формирование ММР синтетического полиизопрена подобного ММР натурального каучука. Определение условий синтеза полиизопрена с короткоцепными разветвлениями макромолекул. Решение задач осуществляли путем моделирования полимеризации изопрена методом Монте-Карло.

Моделированием методом Монте-Карло полимеризации изопрена в присутствии каталитической системы $GdCl_3 \cdot n(i-C_3H_7OH)-Al(i-Bu)_3$ показана возможность синтеза синтетического полимера, молекулярно-массовые характеристики которого близки к характеристикам натурального каучука:

модификацию (расширение) ММР полиизопрена возможно осуществить в процессе полимеризации путем впрыска агента передачи цепи. При этом существенно уменьшается среднечисленная масса полимера;

регулирование количества коротко-цепных разветвлений в макромолекулах полиизопрена возможно осуществить реакцией передачи цепи на полимер в процессе синтеза;

подобраны концентрации и константы скорости реакций агентов передачи цепи, при которых свойства синтетического полиизопрена будут совпадать со свойствами натурального каучука.

Литература

1. Догадкин Б. А., Донцов А. А., Шершнева В. А. Химия эластомеров. 2-ое изд., М.: Химия, 1981, 376 с.
2. Насыров И.Ш., Фаизова В.Ю., Жаворонков Д.А., Шурупов О.К., Васильев В.А. / Натуральный и синтетический полиизопрены часть 1. Современное состояние и перспективы развития производства // Промышленное производство и использование эластомеров. 2020. № 2. С. 34-47.
3. Насыров И.Ш., Фаизова В.Ю., Жаворонков Д.А., Шурупов О.К., Васильев В.А. / Натуральный и синтетический полиизопрены часть 2. Свойства СКИ мировых производителей и российский торговых марок производства ОАО «Синтез-каучук» // Промышленное производство и использование эластомеров. 2020. № 3-4. С. 45-55.
4. Стяжкин Д. В., Колесов С. В. / Перспективы использования гадолиниевых каталитических систем в полимеризации 1,3 – диенов // Вестник Башкирского Университета. 2020. Т. 25. №4. с. 737-739.

© Садыков А. Ш., Янборисов В.М., 2023

УДК 541.64

АНАЛИЗ УРАВНЕНИЙ, ОПИСЫВАЮЩИХ ПРОЦЕСС
ВЫСВОБОЖДЕНИЯ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ВЕЩЕСТВ ИЗ ПЛЕНОК НА
ОСНОВЕ ХИТОЗАНА В УСЛОВИЯХ, МОДЕЛИРУЮЩИХ
НАХОЖДЕНИЕ НА РАНЕВОЙ ПОВЕРХНОСТИ

А.Р. Сахабутдинова, М.Ю. Лаздина, А.С. Шуршина
Уфимский университет науки и технологий, Уфа, Россия

За последние несколько десятилетий были достигнуты значительные успехи в медицине в области доставки лекарственных средств с разработкой лекарственных форм с контролируемым высвобождением. Существует большое разнообразие составов, предназначенных для перорального, трансдермального и др. контролируемого высвобождения лекарственного средства. Среди них можно выделить системы, которые высвобождают лекарство с медленной скоростью нулевого или первого порядка, и те, которые обеспечивают начальную быструю дозу, за которой следует медленное высвобождение нулевого или первого порядка и др.

Анализ уравнений, описывающих процесс высвобождения лекарственных веществ, позволяет лучше спрогнозировать кинетику высвобождения еще до того, как будут реализованы системы высвобождения. Это позволяет также определить некоторые важные физические параметры, такие как коэффициент диффузии лекарственного средства, и прибегнуть к подбору модели на экспериментальных данных о высвобождении. Таким образом, анализ уравнений имеет очень важное значение в оптимизации состава лекарственной формы.

Целью данной работы стал поиск уравнения, корректно описывающего высвобождение лекарственного вещества из хитозановых пленок в условиях, моделирующих нахождение на раневой поверхности. В качестве лекарственного вещества использовали натриевую соль цефазолина. Кинетику высвобождения ЛВ описывали, используя следующие уравнения: уравнение Ritger–Peppas, уравнение, предложенное Норпфенберга и Катцхендлера и уравнение Никсона–Кроулла.

В ходе работы было установлено, что в случае использования полимерных пленок, растворяющихся или подвергающихся процессу гидролиза в ходе проведения эксперимента, кинетику высвобождения лекарственного вещества из матрицы-носителя более правильно описывать уравнением Норпфенберга, нежели уравнениями Ritger–Peppas и Никсона–Кроулла. Очевидно, именно уравнение Норпфенберга наиболее корректно работает в условиях, моделирующих нахождение на раневой поверхности.

© Сахабутдинова А.Р., Лаздина М.Ю., Шуршина А.С., 2023

ИЗУЧЕНИЕ СТИМУЛ-ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ МИКРОГЕЛЕЙ НА
ОСНОВЕ N-ИЗОПРОПИЛАКРИЛАМИДА

М.С. Серебрякова, П.О. Кушев

Воронежский Государственный университет, Воронеж, Россия

Поли-N-изопропилакриламид (ПНИПАМ) и полимеры на его основе обладают уникальными свойствами и на данный момент широко изучаются как перспективные соединения для инновационных систем по доставке лекарств в живых организмах, как биосенсоры, и как системы доставки субстанций для диагностики. Химическое модифицирование ПНИПАМ дает возможность увеличить количество факторов, которые будут влиять на температуру перехода (рН, ионная сила раствора и т.д.).

Микрогели на основе поли-N-изопропилакриламида (ПНИПАМ) относятся к семейству «интеллектуальных» материалов, так как способны к объемному фазовому переходу при температуре 32–34°C при приложении внешнего раздражителя, а именно изменения температуры.

Синтез микрогелей проводили полимеризацией водной среде с добавлением анионного ПАВ додецилсульфата натрия. В качестве сшивающего агента использовали N,N'-метилден-бис-акриламид (МБААМ), а инициатора — персульфат калия. Все дальнейшие исследования дисперсий проводили после диализа, которая осуществлялась против дистиллированной воды через полупроницаемую целофановую мембрану. В работе исследовались микрогели поли-N-изопропилакриламида с разной концентрацией сшивающего агента (10%, 5%, 2%) и его сополимеров с метакриловой кислотой. Содержание звеньев метакриловой кислоты в сополимерах контролировали с помощью титрования раствором щелочи.

Методом динамического светорассеяния был измерен гидродинамический радиус частиц (R_h) для образцов микрогелей ПНИПАМ и его сополимеров температурах 20-50°C. Для измерений использовали модульный спектрометр динамического светорассеяния *Photocor-Complex* (Фотокор, Россия), оборудованный *He-Ne* лазером мощностью 25 мВт и длиной волны, равной $\lambda = 654$ нм. Исследуемый раствор помещался в кварцевые кюветы. Расчеты осуществляли с помощью программного обеспечения *DynaLS*. Установление гидродинамического радиуса частиц происходило под углом 90. Показано, что все образцы имеют узкое распределение по размерам и являются практически монодисперсными системами химически сшитых частиц.

Исследовали зависимость размеров частиц в микрогеле относительно температуры. При нагревании происходило сжатие частиц в 2,5 раза. При остывании того же микрогеля размер частиц возвращается в исходное состояние, что свидетельствовало об обратимости фазовых переходов.

Установлено, что по мере увеличения количества содержания сшивающего агента размер частиц уменьшается. Степень сжатия менялась от 1,73 до 2,73 в зависимости от содержания сшивающего агента. В первом случае концентрация была равно 10% от содержания мономеров, во втором случае 2%.

Увеличение содержания звеньев метакриловой кислоты в частицах микрогеля приводит к смещению температуры сжатия частиц в сторону увеличения температуры.

© Серебрякова М.С., Куцев П.О., 2023

УДК 665.35.7

СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ИОНООБМЕННОЙ СМОЛЫ НА ОСНОВЕ АКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ

Р.А. Сибатуллин, А.А. Мухамедзянова

ФГБОУ ВО «Уфимский университет науки и технологий», г. Уфа, Россия

Синтетические органические иониты - это высокомолекулярные синтетические соединения с трехмерной гелевой и макропористой структурой, содержащие функциональные группы кислотной или основной природы, способные к реакциям ионного обмена. Они являются относительно дешевыми и нетоксичными продуктами, эффективно очищающими воду от нежелательных примесей и ионов щелочноземельных металлов, преимущественно ионов кальция и магния. [1]

Ионообменные смолы находят широкое применение в различных областях промышленности, в частности, в гидрометаллургии для разделения и очистки редких элементов, при переработке радиоактивных отходов, в химической и фармацевтической промышленности, а самое важное, в технологии водоочистки. Они позволяют эффективно очищать воду от нежелательных примесей и ионов щелочноземельных металлов, а именно от ионов кальция и магния. Кроме того, в настоящее время на производствах стоит острая проблема умягчения жесткости воды, в связи с тем, что использование жесткой воды вызывает появление накипи в трубах и на стенках котлов.

В связи с этим, разработка методов получения ионообменных смол с улучшенными характеристиками в целях реализации процессов умягчения воды является актуальной задачей.

Целью данной работы является совершенствование процесса синтеза новых ионообменных смол на основе акриловой кислоты, бутанола и малеинового ангидрида с улучшенными характеристиками и их использование для умягчения воды. В данной работе предложен способ получения ионообменной смолы на основе акриловой кислоты, бутанола и

малеинового ангидрида при применении различных сшивающих агентов, а также ее применение в процессах умягчения воды.

В результате исследовательской работы были проделаны опыты по этерификации и синтезу ионообменных смол в гомогенной среде, получены иониты разными методами. В начале работы стояла задача получения бутилового эфира акриловой кислоты методом этерификации с дальнейшей его полимеризацией. Выход чистого эфира составил 93%. В основе получения ионита лежит реакция взаимодействия бутилакрилата и малеинового ангидрида в соотношении 1:1. Полимеризация, с использованием в качестве растворителя ацетона, проводилась при температуре 75 °С при постоянном перемешивании (380 об/мин). В течение всего процесса через каждый час были взяты пробы для определения расхода малеинового ангидрида.

Полученные результаты полимеризации бутилакрилата и малеинового ангидрида приведены в таблице 1.

Таблица 1. Результаты реакции по полимеризации с различными расходами кислоты

Время полимеризации, мин	Содержание МА, %	Температура смеси, °С
60	4,06	75
120	3,63	75
180	3,05	75
240	2,9	75
300	2,44	75

Из таблицы 1 видно, что в результате реакции полимеризации, с увеличением времени — активность ангидридных групп уменьшается. На рисунке 1 изображена графическая зависимость содержания кислоты в реакционной массе от времени полимеризации.

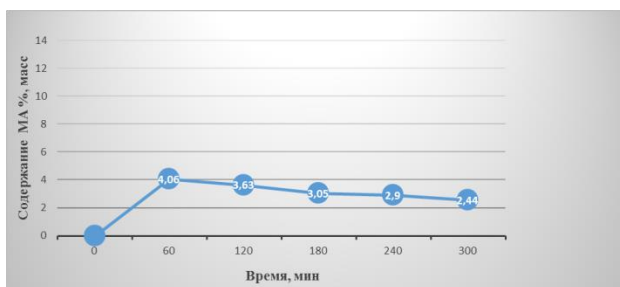


Рис.1. Графическая зависимость содержания кислоты в реакционной массе от времени полимеризации

Из рисунка 1 видно, что в ходе реакции полимеризации содержание малеинового ангидрида в реакционной массе уменьшается. Этот эффект может быть объяснен ростом в полимеризационном процессе соединений, способные резко изменять кинетику инициирования и, следовательно, параметры всего процесса и свойства полимера.

В данной работе получены синтетические полимеры, переведенные в нерастворимое состояние, пригодные для умягчения временной жесткости воды. Получен бутиловый эфир акриловой кислоты методом этерификации с дальнейшей его полимеризацией, выход чистого эфира составил 93%.

Литература

1. Суворов, И. Ф. Способ очистки и обеззараживания сточных вод / И. Ф. Суворов // Изобретатели - машиностроению. - 2010. - № 3. - С. 40-41.
2. Титов, В. С. Иониты. / В. С. Титов, М. А. Слободник // Наука и жизнь. - 2005. - № 7. С. 8 – 220.

© Сibaгатуллин Р.А., Мухамедзянова А.А., 2023

УДК 544.773.432

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА ПОГЛОЩЕНИЯ И ВЫСВОБОЖДЕНИЯ БОРНОЙ КИСЛОТЫ АКРИЛОВЫМ ГИДРОГЕЛЕМ

А.В. Скорлуханова, Е.И. Кузнецов, П.О. Кушев

Воронежский Государственный Университет, Воронеж, Россия

Полимерные гидрогели являются абсорбентами, состоящими из гидрофильных сеток, которые применяются как аккумуляторы влаги, при локализации разливов нефти и очистке сточных вод производств, в качестве носителей для контролируемого высвобождения лекарств, нового биоматериала для восстановления тканей мышц, пептидные гидрогели способны соединять капилляры, в оптике (в качестве контактных линз), для получения влаги из воздуха. Такое обширное применение обусловлено их способностью поглощать и удерживать в своей структуре большое количество воды и различные растворы на ее основе, а также их биологической инертностью. В последнее время все чаще используются сетчатые полимеры на основе полиакриламида и его сополимеров.

За счёт большой влагопоглощающей способности и нетоксичности такие гидрогели применяются в сельском хозяйстве для сокращения расхода воды на полив, особенно в засушливых районах. Гранулы суперабсорбента помещаются почву на этапе посева и должны располагаться в непосредственной близости с корневой системой растения. Помимо влагоудержания, гидрогели могут служить дополнительным источником необходимых микроэлементов, например: железа, марганца, бора, натрия, цинка, меди, молибдена, хлора, никеля, кремния и хлора. Для этого можно

добавить микроэлементы на этапе синтеза или внести их в уже готовый гель посредством его набухания в растворе.

В данной работе в качестве такого микроэлемента выступает бор, источником которого является борная кислота. Борат-ионы способствуют увеличению завязей плодово-ягодных культур, стимулируют образование новых точек роста, увеличивают содержание сахара и витаминов в выращиваемых культурах, а также повышают их устойчивость к неблагоприятным метеорологическим условиям [1].

Синтезирован сополимер на основе акрилата калия и акриламида по методике представленной в статье [2] и изучены его свойства, такие как: влагопоглощение, поглощение и высвобождение борат-ионов с помощью УФ-спектрофотометра (UV-1600PC). Установлено, что 1 г синтезированного гидрогеля смог впитать 240 мл воды. Объем поглощенной воды был измерен с помощью метода “чайного пакетика”: навеска помещается в мешочек из ненабухаемого материала, который погружается в стакан с дистиллированной водой. Затем через определенный промежуток времени после удаления мешочка измеряется оставшийся в стакане объем воды.

Для оценки поглощения и высвобождения борат-ионов методом фотометрии был использован краситель Азометин-АШ, синтезированный по методике [3]. Найдено, что исследуемый сополимер массой 0,1 г поглотил 0,7 мг/л бора из раствора борной кислоты с концентрацией бора 1 мг/л. Концентрации определялись с помощью градуировочного графика [3], исследование проводилось в течение 1 часа. После гидрогель подвергался сушке при температуре 50°C. Установлено, что высушенный гидрогель, помещенный в дистиллированную воду, высвобождает 0,4 мг/л бора.

Далее планируется проведение исследования высвобождения бора из гидрогеля, синтезированного непосредственно с добавлением борной кислоты.

Литература

1. Дорошенко Т.Н., Чумаков С.С., Захарчук Н.В. Влияние микроэлементов на повышение заморозкоустойчивости яблони // Энтузиасты агрономной науки. В.12. Краснодар. 2010. С. 100-101.
2. Кузнецов В.А., Селеменев В.Ф., Семенов В.Н., Бакалова М.В. Способ получения гидрофильно сшитого полимера со свойствами суперабсорбента. Патент РФ № 2574722. Оpubл. 10.02.2016. Б.И. № 4.
3. РД 52.24.389-2011 “Массовая концентрация бора в водах. Методика выполнения измерений фотометрическим методом с азометином-АШ”.

© Скорлуханова А.В., Кузнецов Е.И., Кушев П.О., 2023

УДК: 547.979.733

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ИМИДАЗОЛИЕВЫХ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ С РАЗЛИЧНОЙ ДЛИНОЙ АЛКИЛЬНОЙ ЦЕПИ НА ФОРМИРОВАНИЕ И СОРБЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ АКРИЛАМИДНЫХ ГИДРОГЕЛЕЙ

А.С. Смирнов, Е.А. Ефимова, Н.Л. Печникова

*Ивановский государственный химико-технологический университет,
Иваново, Россия*

В последние десятилетия ионные жидкости (ИЖ) активно используются в качестве альтернативной замены взрывоопасным и токсичным реакционным средам в органическом синтезе, в частности для синтеза полимеров [1]; как растворители в гомогенном катализе [2], а также в качестве сомономеров для включения в полимерную матрицу и получения так называемых ионогелей [3], свойства которых могут претерпевать значительные изменения в зависимости от используемых исходных соединений.

С целью установления влияния ИЖ на процесс получения акриламидных гидрогелей была проведена реакция радикальной сополимеризации акриламида и таких порфириновых сомономеров, как 5,10,15,20-тетракис-(5-(4'-аллилокси)-фенил)-порфирин и 5-(4'-аллилокси)-фенил)-10,15,20-трифенилпорфирин, с использованием имидазолиевых ИЖ. В качестве инициатора использовали динитрил азобисизмаляной кислоты, в качестве сшивающего агента – N,N'-метилтен-бис-акриламид. Реакцию сополимеризации проводили в 1,4-диоксане в присутствии имидазолиевых ионных жидкостей с длиной углеводородной цепи цепи C₄-C₈, а также при различных соотношениях растворитель : ионная жидкость.

Было установлено, что на значение гель-фракции и сорбционные характеристики гидрогелей влияет длина алкильной цепи используемой ИЖ, с увеличением которой от C₄ до C₈ в большей степени образуются растворимые в воде соединения. Также на растворимость в воде получаемых соединений оказывает влияние количество введенной ионной жидкости. При увеличении содержания ИЖ в реакционной смеси значение гель-фракции уменьшается. Кроме того, соотношение растворитель : ИЖ будет определять сорбционные характеристики акриламидных гидрогелей. Введение порфиринов в реакционную смесь незначительно ухудшает сорбционные характеристики получаемых соединений.

Таким образом, варьирование природы и количества используемой в реакции полимеризации ИЖ позволит получить гидрогели с различной степенью сшивки и сорбционными характеристиками.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ (проект №22-23-01076).

Литература

1. Adarsh Rag S., Selvakumar M. // J. Ind. Eng. Chem. 2022. N 111. P. 43-50.
2. Haumann M., Riisager A. // Chemical Reviews. 2008. N 108. P. 1474-1797.
3. Weng D., Xu F. // ACS Applied Materials & Interfaces. 2020. N 12. P. 57477-57485.

© Смирнов А.С., Ефимова Е.А., Печникова Н.Л., 2023

УДК 541.64

СИНТЕЗ ПРИВИТЫХ СОПОЛИМЕРОВ НАТРИЕВОЙ СОЛИ
КАРБОКСИМЕТИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫ И N-ВИНИЛИМИДАЗОЛА МЕТОДОМ
РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ С ПЕРЕНОСОМ АТОМА

А.В. Сорокин^{1,2}, М.С. Лавлинская^{1,2}

¹*Воронежский государственный университет инженерных технологий,
Воронеж, Россия*

²*Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия*

Радикальная полимеризация с переносом атома (Atom Transfer Radical Polymerization, ATRP) – одна из техник контролируемой полимеризации, позволяющая получать полимеры с узким молекулярно-массовым распределением и низким значением индекса полидисперсности. Для возможности протекания реакции по этому механизму требуется инициатор с лабильной связью C-Hal, а также наличие переходных металлов в низших степенях окисления и лигандов, координирующих протекание процессов. Перспективным является использование техники ATRP для получения привитых сополимеров на основе полисахаридов: введение определенного количества центров, содержащих связь C-Hal, позволяет регулировать частоту прививки и свойства образующейся макромолекулы.

Целью настоящей работы являлся синтез привитых сополимеров натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы с N-винилимидазолом с различной частотой прививки в условиях ATRP.

На первом этапе были получены макроинициаторы на основе натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы (КМЦ). Для этого КМЦ (Sigma Aldrich, Германия, молекулярная масса 90 кДа, степень замещения 0.7) была обработана различными количествами α -бромизобутирилбромида (Sigma Aldrich, Германия, > 98 %) в растворе ДМСО в присутствии 8.5 мас. % хлорида лития. По данным элементного анализа, содержание брома, мас. %, в полученных образцах составило 7.3 ± 0.3 ; 13.7 ± 1.2 и 24.8 ± 1.7 , что в пересчете на степень замещения ацильными фрагментами составляет 0.1; 0.3 и 0.7, соответственно.

Следующим этапом являлась непосредственная прививка N-винилимидазола при его постоянной концентрации к макроинициаторам в растворе безводного ДМФА с использованием лиганда бромида меди(I), бипиридила и аскорбиновой и соляной кислот (все Sigma Aldrich, Германия, > 98 %). Структуры и состав полученных полимеров подтверждали методами ИК и ¹H ЯМР спектроскопии, молекулярно-массовые характеристики боковых привитых цепей поли-N-винилимидазола (ПВИ), выделенных путем деструкции полигликозидных цепей КМЦ в кислом растворе нитрита натрия, определяли гель-проникающей хроматографией.

Как ожидалось, привитые цепи ПВИ характеризуются узким молекулярно-массовым распределением, молекулярные массы лежат в интервале 6–16 кДа, значения индекса полидисперсности не превышает 1.52.

Анализ влияния состава макроинициатора на молекулярную массу полимера показывает, что с увеличением числа потенциальных мест прививки молекулярные массы привитых цепей ПВИ уменьшаются. Однако, с увеличением степени ацилирования макроинициатора не наблюдается увеличения частоты прививки и количества звеньев ПВИ в полимере.

Таким образом, в результате проведенных исследований удалось получить макроинициаторы на основе натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы с различным содержанием активных связей С-Br и ряд привитых сополимеров, привитые боковые цепи которых характеризуются узким распределением по молекулярным массам и отличаются частотой прививки.

Работа выполнена при финансовой поддержке Совета по грантам Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых – кандидатов наук, номер гранта МК-2517.2022.1.3.

© Сорокин А.В., Лавлинская М.С., 2023

УДК 541.64

ОПТИМИЗАЦИЯ СОДЕРЖАНИЯ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНОГО МОДИФИКАТОРА В СОСТАВЕ ПЛЕНКИ НА ОСНОВЕ ХИТОЗАНА

З.М. Ульбаева, А.С. Шурина

Уфимский университет науки и технологий, Уфа, Россия

На сегодняшний день известно огромное количество упаковочных пленок. Их изготавливают из самых разных полимеров, свойства которых модифицируют и усовершенствуют при помощи различных добавок, таких как пластификаторы, антипирены, стабилизаторы и т.д. В итоге можно получить большое разнообразие видов пленок, начиная с общих однослойных покрытий из полиэтилена, до многослойных высокотехнологичных материалов из специальных пластиков или гибридов пластика или металла.

Но одним из главных недостатков многих видов пленок является их долгое разложение в природе, которое может длиться до 1000 лет. А это, в свою очередь, порождает массу проблем, связанных с охраной здоровья человека и защитой окружающей среды. Поэтому в настоящее время увеличился интерес науки и промышленности к поиску и использованию полимеров природного происхождения, таких как хитин и хитозан, в качестве упаковочных пленок. Они не загрязняют окружающую среду, так как полностью разрушаются ферментами микроорганизмов.

Цель данной работы – оптимизация состава пищевой пленки на основе хитозана. В качестве высокомолекулярного модификатора использовали желатин. Использование желатина позволяет повысить биологическую ценность продукта, он обладает гипоаллергенностью, а также имеет высокую бактериостатическую активность, что увеличивает срок хранения продукта.

Готовая пленка обладает достаточной эластичностью, гладкой поверхностью без трещин, легко отделяется от подложки без разрушений. По органолептическим характеристикам пленка соответствует следующим

характеристикам: внешний вид - однородная, без следов растрескивания, хрупких зон, наплывов и пузырей, без включения нерастворенных и посторонних частиц, прозрачная. Рекомендуемое содержание высокомолекулярного модификатора – не более 15 %.

© Ульябаева З.М., Шуршина А.С., 2023

УДК 544

ИЗУЧЕНИЕ МОРФОЛОГИИ СОПОЛИМЕРОВ АНИЛИНА С 2-[2-ХЛОР-1-МЕТИЛБУТ-2-ЕН-1-ИЛ]АНИЛИНОМ

Г.С. Усманова^{1,2}, И.А. Мустафина², А.Р. Ягафарова², Э.Р. Алексеева²,
Л.Р. Латыпова¹

¹Уфимский институт химии РАН, г. Уфа, Россия

²ФГБОУ ВО «Уфимский Университет Науки и Технологий», г. Уфа, Россия

Полианилин (ПАНИ) представляет собой многофункциональный наноструктурированный материал, его часто называют «умным» полимером. Сфера практического применения ПАНИ неуклонно расширяется. В связи с этим важной проблемой является разработка контролируемых методов получения ПАНИ, ведущих к целевым продуктам с заданной морфологией. В данной работе мы изучили морфологию сополимеров, полученных химическим окислением анилина (Ani) и 2-[2-хлор-1-метилбут-2-ен-1-ил]анилина (CPA) в различных соотношениях (9:1, 7:1, 5:1, 3:1, 1:1, 1:3, 1:5, 1:7, 1:9).

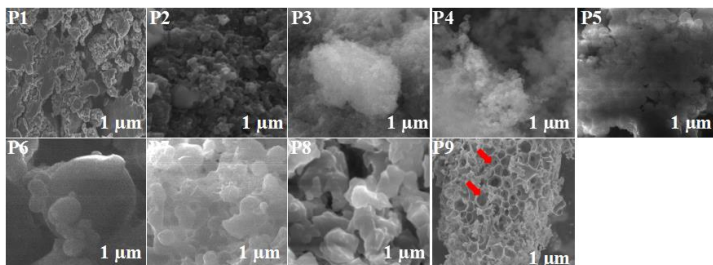


Рисунок 3. СЭМ сополимеров P1-P9

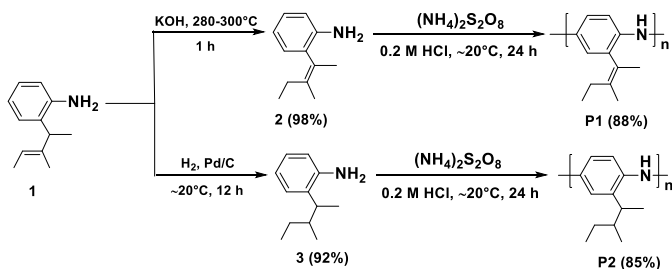
Морфологию поверхности образцов характеризовали сканирующей электронной микроскопией (СЭМ). Как видно из рисунка надмолекулярная структура сополимеров зависит от содержания сомономера CPA. Так, полимеры P1 и P2 имеют глобулярную структуру наиболее характерную для ПАНИ. Сополимеры P3-P6 имеют однородную сферическую зернистую морфологию. Однако с увеличением мольного отношения CPA к Ani (P7 и P8) сополимеры постепенно становятся округлыми с неправильной морфологией, которая получается из-за присутствия боковых цепей в молекулах анилина при увеличении концентрации сомономера. В случае полимера P9 образуется структура в виде «яичной скорлупы».

© Усманова Г.С., Мустафина И.А., Ягафарова А.Р., Алексеева Э.Р., Латыпова Л.Р., 2023

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ НОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ АНИЛИНА

Г.С. Усманова^{1,2}, А.Б. Габитова², А.Р. Ягафарова², Э.Р. Алексеева²,
Л.Р. Латыпова¹¹Уфимский институт химии РАН, г. Уфа, Россия²ФГБОУ ВО «Уфимский Университет Науки и Технологий», г. Уфа, Россия

Среди большого числа проводящих органических полимеров с сопряженными связями полианилин (ПАНИ) привлекает внимание исследователей по причине его уникальных свойств. Существенный недостаток ПАНИ – чрезвычайно низкая растворимость в большинстве типовых растворителей, что значительно сужает область применения [1]. Одним из путей преодоления этих трудностей является функционализация ПАНИ, позволяющая увеличить растворимость. Так, ранее нами был получен растворимый полимер на основе химической окислительной полимеризации *орто*-(1-метилбут-2-ен-1-ил)анилина (**1**) [2]. Наличие реакционноспособной двойной связи в данном мономере **1** позволяет проводить его химическую модификацию с последующим преобразованием новых полимерных продуктов.



Таким образом, нами были получены новые растворимые производные ПАНИ с высокими выходами. Полимеры **P1** и **P2** хорошо растворяются в ДМСО, ДМФА, N-МП и ТГФ, а также в менее полярных растворителях, таких как хлороформ, ацетон, ацетонитрил.

Литература

1. Mustafin A.G., Latypova L.R., Andriianova A.N. Synthesis and polymerization of 2-(1-methylbut-2-en-1-yl) aniline and its products modification // Polymer Testing. – 2021. – V. 104. – P. 107351.
2. Mustafin A. G., Latypova L.R., Andriianova A.N., Mullagaliev I.N., Salikhov S.M., Salikhov R.B., Usmanova G.S. Polymerization of new aniline derivatives: synthesis, characterization and application as sensors // RSC advances. – 2021. – V. 11. – №. 34. – P. 21006-21016.

© Усманова Г.С., Габитова А.Б., Ягафарова А.Р., Алексеева Э.Р., Латыпова Л.Р., 2023

УДК 676.16

СВОЙСТВА И ПОЛУЧЕНИЯ ГИДРОГЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ КРАХМАЛА И ЛИМОННОЙ КИСЛОТЫ

П.Д. Филонова, В.И. Маркин

Алтайский государственный университет, г. Барнаул, Россия

Полимерные гидрогели используются в сельском хозяйстве для сокращения числа полива растений, а также в качестве адсорбата излишков воды при чрезмерном поливе. При этом уменьшается вынос минеральных веществ и удобрений в грунтовые воды, вследствие чего сокращаются затраты на полив и удобрение почвы [1]. Во многих публикациях изучается синтез и характеристика биоразлагаемых гидрогелей на основе крахмала и лимонной кислоты [2]. В нашей работе получены гидрогели на основе крахмала и карбоксиметилированного крахмала. С помощью полученных образцов изучены их водопоглощение (табл. 1).

Способность поглощения воды изучали, помещав гидрогель в дистиллированную воду при комнатной температуре на 24 ч. Гидрогель с использованием крахмала набухал, после фильтрования вода оставалась прозрачной. Гидрогель на основе карбоксиметилированного крахмала превращался в липкую суспензию, почти полностью растворившись.

В ряде регионов наблюдается изменения климата, а именно: ухудшается водообеспеченность посевов, использование полимерных гидрогелей становится все более необходимым. В нашей работе было изучена накопительная способность почвенной влаги в лабораторных условиях: на 20 г земли использовалось 3,8 г гидрогеля.

Проведено микроскопическое исследование полученных гидрогелей. На рисунке 1 показаны изображения синтезированного гидрогеля. Как видно по изображению, гидрогель имеет пористый состав. Предполагается, что на рисунках 1б,в, видно поглощение гелем воды.

В настоящем исследовании гидрогели, полученные путем реакции сшивания крахмала и лимонной кислоты, биологически разлагаются через 120 дней на 80-85%. А через 60 дней теряют водопоглощающую способность на 50-80%. Это свидетельствует об их хорошей биоразлагаемости.

Таблица 1. Водопоглощение гидрогеля на основе крахмала и лимонной кислоты

Код образца	Молярные соотношения (моль)			Влажность, %	Водопоглощение, %
	Крахмал	Лимонная кислота			
КрЛК6-0,25	0,062	0,0013	7,5	3,45	319
КрЛК6-0,5	0,062	0,0026	7,5	4,12	310
КрЛК7-0,25	0,062	0,0013	10	3,61	345

КрЛК7-05	0,062	0,0026	10	3,47	414
КрЛК8-0,25	0,062	0,0013	5	3,57	283
КрЛК8-0,5	0,062	0,0026	5	3,61	271
КМКЛК-0,25	0,031	0,0007	-	4,68	5,4
КМКЛК-0,5	0,031	0,0013	-	4,73	7,8

Примечание. Образцы Кр* – получены на основе крахмала, а КМК* – на основе карбоксиметилированного крахмала.

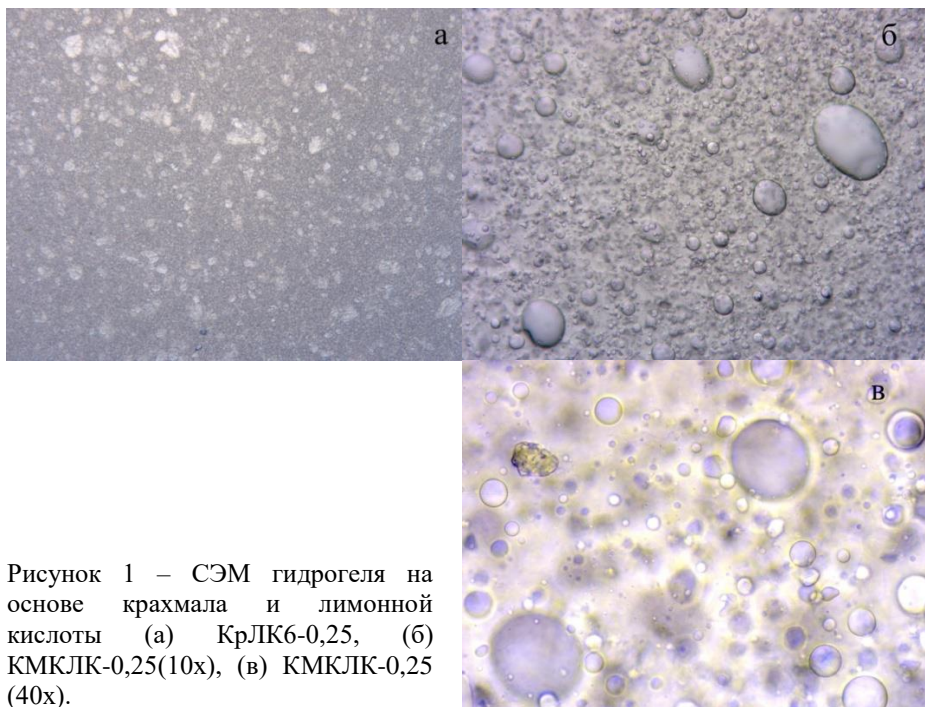


Рисунок 1 – СЭМ гидрогеля на основе крахмала и лимонной кислоты (а) КрЛК6-0,25, (б) КМКЛК-0,25(10х), (в) КМКЛК-0,25 (40х).

Литература

1. Возможности полимерного гидрогеля как накопителя почвенной влаги в зоне неустойчивого увлажнения Краснодарского края / О.М. Агафонов, В.Ю. Ревенко // International Journal of Humanities and Natural Sciences. – 2017. - №10. – С. 35-38.
2. Синтез и характеристика биоразлагаемых гидрогелей на основе крахмала и лимонной кислоты / Б.А. Холназаров, Х.Х. Тураев, А.А. Ахатов // Universum: Химия и Биология. - 2020. - №10(76). – С.37-40.

© Филонова П.Д., Маркин В.И., 2023

УДК 541.64

ВЛИЯНИЕ МОДИФИЦИРУЮЩИХ ДОБАВОК НА ПРОЦЕСС
ВЫСВОБОЖДЕНИЯ ЛЕКАРСТВЕННОГО ПРЕПАРАТА ЦЕФАЗОЛИНА
ИЗ ЖИДКИХ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ФОРМ НА ОСНОВЕ ПЕКТИНА

А.Р. Шабутдинова, М.А. Афанасьева, Е.И. Кулиш

Уфимский университет науки и технологий, Уфа, Россия

Среди большого разнообразия лекарственных форм пролонгированного действия, которые могут быть получены на основе полимеров, выделяются гелевые лекарственные формы. Можно ожидать, что высокая вязкость гелевых лекарственных форм априори обеспечит пролонгированное высвобождение лекарственного вещества и предотвратит их быструю элиминацию. Однако, для того чтобы получить высоковязкий раствор с выраженными упругими свойствами необходимо использовать достаточно концентрированный раствор. Вместе с тем, при увеличении содержания полимера в растворе имеет место уменьшение размера макромолекулярного клубка, увеличение его плотности и усиление процессов внутримолекулярной агрегации. Как следствие имеет место уменьшение доступности звеньев полимера для взаимодействия с лекарственным веществом и уменьшение количества лекарственного вещества, прочно закрепленного на макромолекулярной цепи. В результате в этом случае повышение вязкости не только не приводит к усилению пролонгирующего эффекта, но и, напротив, вызывает ускоренное высвобождения лекарственного вещества из лекарственной формы.

Увеличение вязкости раствора полимера с последующим формированием геля, может быть вызвано наличием в растворе полимера модифицирующей добавки, индуцирующей процесс фазового выделения полимера из раствора.

Цель данной работы - изучение влияния модифицирующих добавок на процесс высвобождения лекарственного препарата цефазолина из жидких лекарственных форм на основе пектина

В работе показано, что в присутствии ионов цинка (взятого в качестве модифицирующей добавки) высвобождение цефазолина из растворов пектина происходит существенно медленнее, нежели в их отсутствии. Повышение концентрации пектина до 12 г/дл в присутствии сульфата цинка, взятого в отношении 100 мг на грамм полимера позволяет получить нетекучие нерастворимые в воде гели с явно выраженным эффектом пролонгирования.

© Шабутдинова А.Р., Афанасьева М.А., Кулиш Е.И., 2023

Пектин представляет собой сложный полисахарид, состоящий из α -1,4-связанных остатков D-галактуроновой кислоты и α -1,2-рамнозных звеньев, а также большого количества нейтральных сахароз. В основном, пектин используется в пищевой индустрии в качестве стабилизатора и загустителя. Однако, технологические и функциональные характеристики пектина позволяют также использовать его в фармацевтической и косметической промышленности.

Пектин, как полимер с большим количеством функциональных групп, склонен к гелеобразованию. Желирующие способности пектина существенно усиливаются в присутствии дополнительных ингредиентов. В этом случае пектин способен к формированию систем с явно выраженным пределом текучести. Именно благодаря этим реологическим свойствам, пектин используется при приготовлении продуктов с промежуточной влажностью, таких как желе, джемы, мармелад и йогурты.

Как известно, традиционным ингредиентом, усиливающим желирующие способности пектина, является сахароза. Однако, в последнее время существенно увеличился процент людей с сахарным диабетом, в связи с чем приходится отказываться от сахарозы и исследовать возможность использовать в качестве загущающего агента других веществ. Целью моей работы было изучение реологических свойств сахарозаменителя – сорбитола.

Исследования реологических свойств водных растворов пектина проводили на модульном динамическом реометре NaakeMarsIII при температуре $25 \pm 1^\circ\text{C}$ в сдвиговом и осцилляционном режиме. В сдвиговом режиме было проведено определение предела текучести, в осцилляционном – комплексной вязкости и модулей накоплений и потерь. Были исследованы растворы пектина в интервале концентраций от 5 до 15% масс. В диапазоне амплитуд напряжения от 0,1 до 10 Па и частот осцилляции от 0,1 до 10 Гц растворы пектина изучаемых концентраций соответствовали области линейной вязкоупругости, так как значение модулей накоплений и потерь не зависели от амплитуды напряжения. Мольное соотношение пектин:сорбитол составляло 1:1, 1:2, 1:3, 1:4 и 1:5.

Как показали проведенные исследования, введение сорбитола сопровождается увеличением комплексной вязкости, появлением упругих свойств, о чем свидетельствует рост модуля накоплений во всем изученном диапазоне частот осцилляции и появлением предела текучести. Таким образом, заменитель сахарозы сорбитол может быть использован в качестве желирующего агента при производстве кондитерских изделий.

УДК 541.64

ОПТИМИЗАЦИЯ СОДЕРЖАНИЯ КОНСЕРВАНТА В СОСТАВЕ ПИЩЕВОЙ ПЛЕНКИ НА ОСНОВЕ ПЕКТИНА

Р.В. Юсупова, А.С. Шуршина

Уфимский университет науки и технологий, Уфа, Россия

Пищевая пленка – полимерный материал, широко применяющийся для упаковки продуктов пищевой промышленности, оптово-розничных сетях и в быту. Пищевая пленка появилась на свет в 70-х годах прошлого столетия и практически мгновенно стала очень популярной.

Пищевая пленка на сегодняшний день заняла достойное место в нашей жизни и иногда создается впечатление, что без такой пленки нам не обойтись. Эта пленка обладает уникальными качествами: она не токсична, не наносит вред продуктам, эластична, не рвется и отлично защищает от влаги, пыли и посторонних запахов. Тонкая и эластичная – она стала невероятно удобной не только в сохранении свежести продуктов, но также в процессе их готовки, а также транспортировке различных грузов.

Но одной из особо важных проблем в производстве пленочных материалов является их дальнейшая утилизация после применения.

Одним из направлений в решении этого вопроса является изготовление биоразлагаемых пленок для упаковки пищевых продуктов. Перспективным полимером для этих целей является пектин. Главное свойство, на котором основано применение пектинов в пищевых технологиях, это гелеобразующая способность.

Цель работы - оптимизация содержания консерванта в составе пищевой пленки на основе пектина. В качестве консерванта использовали сорбат калия, который является одним из наиболее популярных консервантов во всех отраслях пищевой промышленности вследствие своей безопасности. Сорбат калия обладает антимикробным свойством, способен замедлять и вовсе останавливать рост плесневых грибов.

Полученные пленки характеризуются однородностью, прозрачностью. Пленка не имеет цвета, запаха. Пленка может принимать различные формы в зависимости от формы сосуда, в который заливают раствор: в чаши Петри - круглые пленки, в квадратную емкость - квадратные пленки.

Прочностные характеристики пленок зависят от содержания консерванта. Увеличение количества вводимого сорбата калия более 20% приводит к увеличению хрупкости полученных образцов. Для увеличения пластичности и гибкости полученных пленок в их состав можно дополнительно ввести пластификатор, например, глицерин.

© Юсупова Р.В., Шуршина А.С., 2023

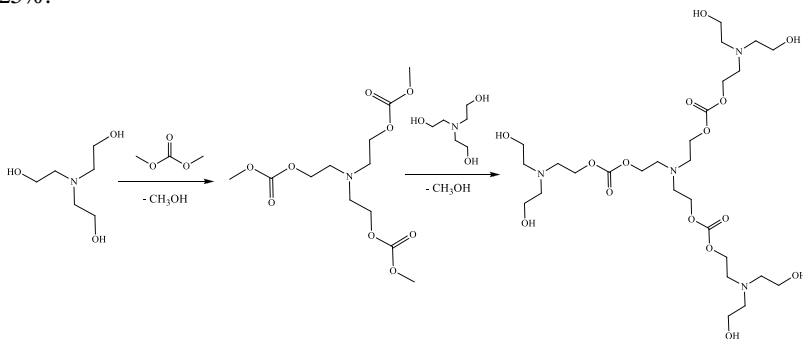
УДК 54.057; 54.021

СИНТЕЗ ГИПЕРРАЗВЕТВЛЕННОГО ПОЛИАМИНОКАРБОНАТА ПЕРВОЙ ГЕНЕРАЦИИ С КОНЦЕВЫМИ ГИДРОКСИЛЬНЫМИ ГРУППАМИ

Б.Р. Яруллин, А.Ф. Максимов, Х.Е. Харлампыди, Г.А. Кутырев
*Казанский национальный исследовательский технологический университет,
г. Казань, Россия*

Шарообразная архитектура гиперразветвленных полимеров наделяет их уникальными структурами и свойствами, такими как размер макромолекул до 100 нм, высокая растворимость, наличием пространственных пустот и большого количества концевых функциональных групп¹. Благодаря адаптируемым структурам и особым свойствам гиперразветвленные полимеры широко применяются как адгезивы, тераностические агенты и пластификаторы.

Синтезирован гиперразветвленный полиаминокарбонат первой генерации реакцией поликонденсации триэтанолamina с диметилкарбонатом в две стадии. Олигомер представляет собой смолу коричневатого-оранжевого цвета с выходом 95.25%.



В ИК спектре олигомера имеются полосы валентных колебаний связей O–H и C=O в спиртовой группе и в карбонатном фрагменте в области от 3694 до 3067 и при 1747 см⁻¹ соответственно. Методом потенциометрического титрования установлено, что продукт содержит 6 концевых гидроксильных групп. Кинематическая вязкость олигомера равна 1492.24 мм²·с⁻¹ при 40°C, а показатель преломления – 1.4962 при 22.5 °C. Гиперразветвленный полиаминокарбонат первой генерации растворим в воде, ДМСО, ДМФА и спиртах, частично растворим в хлористом метиле и хлороформе, не растворим в ацетоне, диоксане, четыреххлористом углероде, ароматических и алифатических растворителях.

Литература

1. Maksimov, A. Functionalized Hyperbranched Aliphatic Polyester Polyols: Synthesis, Properties and Applications / A. Maksimov, G. Kutyrev // Chinese Journal of Polymer Science. – 2022. – V. 40. – P. 1567–1586. DOI: 10.1007/s10118-022-2823-0.

© Яруллин Б.Р., Максимов А.Ф., Харлампыди Х.Е., Кутырев Г.А., 2023

СОДЕРЖАНИЕ

СЕКЦИЯ «НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ»

СИНТЕЗ И СТРУКТУРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ БИЯДЕРНЫХ КАРБОКСИЛАТНЫХ ФЕНИЛСОДЕРЖАЩИХ КОМПЛЕКСОВ Cu(II) Д.Р. Абдуллина, П.О. Мосалёв, Т.В. Берестова.....	4
СИНТЕЗ ДОПИРОВАННОГО ФЕРРИТА НИКЕЛЯ ИОНООБМЕННЫМ МЕТОДОМ И.С. Бараков, Е.А. Белая.....	5
КИНЕТИКА МАССООБМЕНА И ОСНОВНЫЕ СТАДИИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ГРАНУЛИРОВАННОГО ИЕРАРХИЧЕСКОГО ЦЕОЛИТА ZSM-5 А. Гильманов, А.Х. Ишкильдина, О.С. Травкина.....	7
ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ КОМПОНЕНТОВ В СИСТЕМЕ P - As А.Н. Голенцова, Г.В. Семенова, Т.П. Сушкова.....	9
АНТИБАКТЕРИАЛЬНЫЙ ЭФФЕКТ НЕРЖАВЕЮЩЕЙ СТАЛИ 03X17H10M2 С СЕРЕБРОМ НА БАКТЕРИИ PSEUDOMONAS И XANTHOMONAS А.Д. Горбенко, М.А. Каплан.....	11
ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОД СИНТЕЗА АЛЮМИНАТА МЕДИ СОСТАВА $CuAl_{0,99}Zn_{0,01}O_2$ А.В. Димитренко, Е.А. Белая.....	14
ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ СЫРЬЯ НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОРОШКООБРАЗНОГО ЦЕОЛИТА ТИПА ВЕА В.И. Зарипов, Х.Г. Галиакберов, О.С. Травкина.....	16
СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ ГРАНУЛИРОВАННОГО ИЕРАРХИЧЕСКОГО ЦЕОЛИТА Y Е.А. Иванова, О.С. Травкина, Ш.Т. Азнабаев.....	17
МОРФОЛОГИЧЕСКОЕ УПОРЯДОЧИВАНИЕ ЧАСТИЦ ГЛИНИСТЫХ МИНЕРАЛОВ В ВОДНО-ГЛИНИСТОЙ СУСПЕНЗИИ О.Н. Каньгина, О.П. Кушнарева, А.С. Аржаных.....	19

ОСОБЕННОСТИ МИКРОСТРУКТУРЫ НАНОЧАСТИЦ СИЛИКАТА ЦИНКА, СТАБИЛИЗИРОВАННЫХ L-ЛИЗИНОМ Д.Г. Маглакелидзе, А.А. Блинова, М.А. Тараванов, А.А. Яковенко, С.В. Артюшин.....	22
ИЗУЧЕНИЕ АГРЕГАТИВНОЙ УСТОЙЧИВОСТИ НАНОЧАСТИЦ СЕЛЕНА, СТАБИЛИЗИРОВАННЫХ ЛАУРЕТСУЛЬФАТОМ НАТРИЯ, В КИСЛОТНО-ЩЕЛОЧНЫХ СРЕДАХ Д.Г. Маглакелидзе, А.В. Блинов, З.А. Рехман, А.Б. Голик, Е.Н. Макушев...	24
ИССЛЕДОВАНИЕ ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОЧАСТИЦ Ag/Au, СТАБИЛИЗИРОВАННЫХ ПОЛИВИНИЛПИРРОЛИДОНОМ, В СРЕДЕ ИЗОПРОПИЛОВОГО СПИРТА К.И. Македонская, П.С. Леонтьев, А.А. Гвозденко, М.А. Колодкин.....	26
СОРБЦИЯ КАТИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ МОДЕЛЬНЫХ РАСТВОРОВ ПРОМЫШЛЕННОГО ТИПА ТИТАНСОДЕРЖАЩИМ СОРБЕНТОМ С.Р. Мамедова.....	28
ПРИМЕНЕНИЕ ОСНОВНОГО КАРБОНАТА МЕДИ(II) В СИНТЕЗЕ КАРБОКСИЛАТНЫХ ФЕНИЛСОДЕРЖАЩИХ КОМПЛЕКСОВ П.О. Мосалёв, Д.Р. Абдуллина.....	29
СИНТЕЗ КОМПЛЕКСОВ Co(II) И Zn(II) С МОНОДЕНТАНТНОЙ КООРДИНАЦИЕЙ N-БЕНЗОИЛ-β-ФЕНИЛ-α-АЛАНИНА П.Е. Огуречникова.....	31
РАЗРАБОТКА СПОСОБА СИНТЕЗА ПОРОШКООБРАЗНОГО ЦЕОЛИТА ТИПА MOR ИЗ СИНТЕТИЧЕСКОГО АЛЮМОСИЛИКАТА М.Ю. Петропавловский, Е.А. Иванова, О.С. Травкина.....	32
НИТРОПРУССИД НАТРИЯ И ЕГО ВЛИЯНИЕ НА МАССУ И ДЛИНУ ПОБЕГОВ И КОРНЕЙ РАСТЕНИЙ ПШЕНИЦЫ ПРИ ДОБАВЛЕНИИ ЦИНКА С.Р. Рахматуллина.....	33
СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ ГРАНУЛИРОВАННОГО ИЕРАРХИЧЕСКОГО ЦЕОЛИТА ZSM-5 С.С. Столяров, А.Х. Ишкильдина, О.С. Травкина.....	34

ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ
МИКРОСФЕР ДИОКСИДА КРЕМНИЯ, ГИДРОФОБИЗИРОВАННЫХ
СМОЛЯНЫМИ КИСЛОТАМИ
Д.Д. Филиппов, А.А. Гвозденко, П.С. Леонтьев, А.А. Яковенко, А.В. Блинов... 36

ПРОТОННАЯ ПРОВОДИМОСТЬ В СЛОЖНЫХ ОКСИДАХ ТИПА
 $A_2A'(BB'_2)O_8$
В.А. Черепанова, А.А. Пикалова..... 38

СЕКЦИЯ «ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ»

СИНТЕЗ Pt(II), Pt(IV) КОМПЛЕКСОВ АРИЛПИРИДИНОВ КАК
ПЕРСПЕКТИВНЫХ ПРОТИВООПУХОЛЕВЫХ ПРЕПАРАТОВ
В.М. Абрамов, Л.А. Черемных, М.Д. Тохтуева, В.В. Мелехин, О.С. Ельцов... 42

СИНТЕЗ 3-((5-АРИЛ-2-ОКСОФУРАН-3(2Н)-ИЛИДЕН)МЕТИЛ)4Н-
ХРОМЕН-4-ОНОВ
Е.М. Арзямова, А.Ю. Егорова.....44

МОДИФИЦИРОВАННЫЙ ИЕРАРХИЧЕСКИЙ ЦЕОЛИТ Y_h В
СИНТЕЗЕ N-ГЕТЕРОЦИКЛОВ
А.С. Артемьева, Н.А. Филиппова, Н.Г. Григорьева, Б.И. Кутепов..... 46

МИКРОВОЛНОВАЯ АКТИВАЦИЯ РЕАКЦИИ НОРБОРНЕНА С
НИТРИЛАМИ ПОД ДЕЙСТВИЕМ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ
[FeCl₃ – TsOH]
А.В. Ахмерова, К.С. Фролова, Т.П. Зосим, И.Р. Рамазанов.....47

КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ ПИРИДИНА
Н.А. Баймухаметова, Ю.З. Хазимуллина, А.Р. Гимадиева..... 49

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА СЕЛЕКТИВНОСТЬ ОБРАЗОВАНИЯ
4,4-ДИМЕТИЛ-1,3-ДИОКСАНА В ПРИСУТСТВИИ СТЕКЛОУГЛЕРОДА
В ПРОТОЧНОМ РЕЖИМЕ
В.А. Баязов, Э.М. Яфасв, А.Х. Латыпов, А.Х. Фаттахов, Р.Ф. Талипов..... 50

СИНТЕЗ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ НА ОСНОВЕ
ЖИРНЫХ КИСЛОТ ТАЛЛОВОГО МАСЛА
Р.Р. Баянов, А.В. Фахреева, Н.А. Сергеева, Р.М. Ахметханов..... 51

СИНТЕЗ КАРБОКСИМЕТИЛОВЫХ ЭФИРОВ ФЕНОЛОВ И
ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ РОСТОРЕГУЛИРУЮЩИХ СВОЙСТВ
А.А. Беляева, В.И. Маркин..... 54

СИНТЕЗ 3,4-СЕКО-4-ОКСОПРОИЗВОДНЫХ АЛЛОБЕТУЛИНА Э.Р. Беляева, Р.Р. Саяхов, Г.Ю. Ишмуратов.....	56
ПОЛУЧЕНИЕ И АНАЛИЗ БИС(3,5-ДИНИТРОБЕНЗОАТА) ТРИС(ПАРА-ТОЛИЛ)СУРЬМЫ А.С. Бибикова, В.Р. Вахитов.....	57
ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСА ВКЛЮЧЕНИЯ НАПРОКСЕН/ β -ЦИКЛОДЕКСТРИН МЕТОДОМ МОЛЕКУЛЯРНОГО ДОКИНГА Д.А. Болвинова, Е.Г. Одинцова.....	59
СРАВНЕНИЕ МЕТОДОВ ОПТИМИЗАЦИИ ПЕРЕХОДНОГО СОСТОЯНИЯ ОБРАЗОВАНИЯ 5Н-ДИГИДРОПИРАНА ИЗ ПРОПЕНА И ДИМЕРА ФОРМАЛЬДЕГИДА И.В. Вакулин, Д.А. Рахманов.....	61
УТОЧНЕНИЕ ПЕРЕХОДНОГО СОСТОЯНИЯ РЕАКЦИИ ПРИНСА ОБРАЗОВАНИЯ 1,3-ДИОКСАНА ИЗ ЭТИЛЕНА И ДИМЕРА ФОРМАЛЬДЕГИДА И.В. Вакулин, Д.А. Рахманов.....	62
5-КАРБАЛЬДОКСИМ-1,3,6-ТРИМЕТИЛУРАЦИЛ: СИНТЕЗ И ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА А.А. Валеева, И.Б. Черникова, М.С. Юнусов.....	64
БИС(МОНОХЛОРАЦЕТАТ) ТРИС(ПАРА-ТОЛИЛ)СУРЬМЫ: СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ В.Р. Вахитов, А.В. Гуштин.....	66
СИНТЕЗ И ПРЕВРАЩЕНИЯ 3-ОКСИМИНО-ПРОИЗВОДНЫХ ГЛИЦИРРЕТОВОЙ КИСЛОТЫ Л.О. Галимьянова, Э.Р. Каримова, Л.А. Балтина.....	68
СИНТЕЗ НОВЫХ 1,2,3-ТРИАЗОЛОВ НА ОСНОВЕ N-МАЛЕОПИМАРИМИД ЗАМЕЩЕННЫХ ПРОТЕИНОГЕННЫХ АМИНОКИСЛОТ Г.М. Гиндуллина, И.М. Сахаутдинов.....	69
КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ 3-ГИДРОКСИПИРИДИНА Ю.К. Горшкова, Ю.З. Хазимуллина, А.Э. Сабирова.....	71

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА СЕЛЕКТИВНОСТЬ ОБРАЗОВАНИЯ 4,4-ДИМЕТИЛ-1,3-ДИОКСАНА В ПРИСУТСТВИИ СИНТЕ- ТИЧЕСКОГО ЦЕОЛИТА МАРКИ NaA В ПРОТОЧНОМ РЕЖИМЕ Р.Ф. Докучаева, А.Ф. Шайхутдинова, А.Х. Латыпов, А.Х. Фаттахов, Р.Ф. Талипов.....	71
ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ПРОИЗВОДНЫХ ДИГИДРОПИРИМИДИН- 4,6(1 <i>H</i> ,5 <i>H</i>)-ДИОНОВ С ДИЭТИЛХЛОРЕТИЛФОСФОНАТОМ В.Э. Епифанцева, А.С. Скрылькова, Д.М. Егоров.....	73
СИНТЕЗ КАТИОННЫХ ПОРФИРИНОВ НА ОСНОВЕ 5,10,15,20- ТЕТРА(4-ПИРИДИЛ)ПОРФИРИНА Е.А. Ефимова, А.С. Смирнов, Н.Л. Печникова	75
НОВЫЙ МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИЙ КАРКАСНЫЙ ПОЛИМЕР НА ОСНОВЕ β-ДИКЕТОННОГО ЛИНКЕРА И ИОНОВ МЕДИ Cu ²⁺ А.Э. Заворотько, А.С. Крушин, Ю.Г. Галяметдинов.....	76
ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК ЦЕОЛИТА HNaA НА СЕЛЕКТИВНОСТЬ ОБРАЗОВАНИЯ 4,4-ДИМЕТИЛДИОКСАНА-1,3 ИЗ ТРЕТ-БУТАНОЛА Р.Р. Исмагилов, А.Л. Сайфутдиаров, В.С. Тухватшин, Р.Ф. Талипов.....	77
НЕОБЫЧНЫЙ РЕГИОИЗОМЕР В РЕАКЦИИ 1,3-ДИПОЛЯРНОГО ЦИКЛОПРИСОЕДИНЕНИЯ АРИЛАЛЬДИМИНОВ ЭТИЛОВОГО ЭФИРА ГЛИЦИНА К ПАРА-ЗАМЕЩЕННЫМ ДИБЕНЗИЛИДЕНАЦЕТОНАМ В.А. Калязин, Е.В. Безрукова, С.Г. Кострюков, Е.В. Маркушова.....	78
СИНТЕЗ β-НАФТИЛХЛОРАЦЕТАТА М.Ф. Кахарова, А.У. Чориев, М.Г. Абдуллаев, У.Э. Бахронов.....	81
КАТАЛИТИЧЕСКИЕ ПОДХОДЫ К СИНТЕЗУ ПОЛИАЗАПОЛИЦИКЛОВ НА ОСНОВЕ ТЕТРААЗАДЕКАЛИНА В.Ю. Кирсанов, Э.А. Рахимова, Е.Б. Рахимова.....	82
ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ 3-АМИНО-1,4,5,6-ТЕТРАГИДРО-1,2,4- ТРИАЗИНДИОНА-5,6 Д.Р. Кудяров, М.А. Гарифуллина, Р.Р. Кудярова.....	84
ПЕСТИЦИДНАЯ АКТИВНОСТЬ 1,4,5,6-ТЕТРАГИДРО-1,2,4- ТРИАЗИНДИОНОВ-5,6 Д.Р. Кудяров, М.А. Гарифуллина, Р.Р. Кудярова	85

ПОЛУЧЕНИЕ И ПРОТИВОМИКРОБНАЯ АКТИВНОСТЬ ПРОИЗВОДНЫХ 1,2,4-ТРИАЗИНДИОНА-5,6 И.Р. Кудаярова, М.А. Гарифуллина, Р.Р. Кудаярова.....	86
РЕАКЦИЯ ЗАМЕЩЕНИЯ МЕРКАПТОГРУППЫ И.Р. Кудаярова, М.А. Гарифуллина, Р.Р. Кудаярова.....	87
ИЗУЧЕНИЕ ЛИПОФИЛЬНОСТИ СОЕДИНЕНИЙ С КАРБАМАТНЫМ, ИНДЕНОВЫМ, ИЗОКСАЗОЛЬНЫМ И ДИОКСОЦИНОВЫМ ФРАГМЕНТАМИ Э.Н. Кутлалиева, Е.А. Шустова, А.В. Великородов	87
ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ СЕЛЕКТИВНОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ 4,4-ДИМЕТИЛ-1,3-ДИОКСАНА НА МОНТМОРИЛЛОНИТЕ В ПРОТОЧНОМ РЕЖИМЕ А.Х. Латыпов, Э.М. Яфаев, А.Ф. Шайхутдинова, А.Х. Фаттахов, Р.Ф. Талипов.....	89
ЗАВИСИМОСТЬ СЕЛЕКТИВНОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ 4,4-ДИМЕТИЛ- 1,3-ДИОКСАНА ОТ ДАВЛЕНИЯ НА МОНТМОРИЛЛОНИТЕ В ПРОТОЧНОМ РЕЖИМЕ А.Х. Латыпов, Э.М. Яфаев, Р.Ф. Докучаева, А.Х. Фаттахов, Р.Ф. Талипов.....	91
ТРЕХКОМПОНЕНТНАЯ ГЕТЕРОЦИКЛИЗАЦИЯ ГЕТЕРОАУКСИНА, ФОРМАЛЬДЕГИДА И 1,2-ТИОЭТИЛАМИНОВ Д.В. Леонтьев, В.Р. Ахметова.....	92
СИНТЕЗ ПРОИЗВОДНЫХ СТЕРОИДОВ С ТРИФЕНИЛ- ФОСФОНИЕВЫМ КАТИОНОМ Р.М. Лиманцева, Р.Г. Савченко.....	93
РЕАКЦИЯ АЛКИЛИРОВАНИЯ В РЯДУ 3-АРИЛАМИНО- МЕТИЛИДЕН-3 <i>H</i> -ФУРАН-2-ТИОНОВ Ж.В. Мамлеева, А.С. Тихомолова, А.Ю. Егорова.....	94
РАЗРАБОТКА МЕТОДА ВЫДЕЛЕНИЯ ПОЛИФЕНОЛОВ ИЗ КОСТОЧКИ ВИНОГРАДА СОРТА ИЗАБЕЛЛА Д.Е. Медведева, О.И. Балакирева, А.В. Семенов.....	96

СИНТЕЗ ГИДРОХРОМЕНО[4,3-С]ПИРАЗОЛОВ НА ОСНОВЕ ГИДРАЗИДОВ А.А. Мещерякова, К.А. Мелконян, Д.В. Видлацкая, В.В. Сорокин.....	97
СИНТЕЗ 4-ХЛОРФЕНИЛКАРБОКСИМЕТИЛЕН РОДАНИДА С.К. Мирзаева, А.У. Чориев, А.К. Абдушукуров, М.Г. Абдуллаев.....	98
МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ В ПРОГРАММЕ STATISTICA 13 РЕАГЕНТА НА ОСНОВЕ АКРИЛАМИДА И ЯБЛОЧНОЙ КИСЛОТЫ А.Р. Музафарова, И.Н. Куляшова, А.Д. Бадикова, К.М. Банкаина, А.Д. Афоина, Н.В. Ермолаева.....	99
ПРИСОЕДИНЕНИЕ ЭТАНОЛА К 2,2-ДИЗАМЕЩЕННЫМ-4-МЕТИЛЕН-1,3-ДИОКСОЛАНАМ А.И. Мусин, В.А. Войнов, Ш.Ш. Джумаев, Ю.Г. Борисова, Г.З. Раскильдина.....	101
СИНТЕЗ ТЕТРАГИДРОПИРИДИНА И ГЕКСАГИДРОИМИДАЗО[1,2-А]ПИРИДИНА НА ОСНОВЕ 2-[(2-АМИНОЭТИЛ)-АМИНО]ЭТАНОЛА А.Р. Мухамедьярова, Н.Н. Гибадуллина, Ю.С. Зимин.....	102
СИНТЕЗ НОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ 6-АМИНО-4-АРИЛ-2-ТИОКСО-1,2,3,4-ТЕТРАГИДРОПИРИМИДИНКАРБОНИТРИЛОВ И ИХ ФОСФОЛИРИРОВАНИЕ Н.А. Носова, Д.М. Егоров.....	103
КАРБОКСИМЕТИЛИРОВАНИЕ ДРЕВЕСИНЫ, ОБРАБОТАННОЙ ГРИБАМИ О.В. Ольховатских, В.И. Маркин.....	104
ОСНОВАНИЯ МАННИХА НА ОСНОВЕ α -ТЕРПЕНИОЛА Ш.М. Охиров, Д.И. Батиева, Э.Р. Латыпова, Р.Ф. Талипов.....	106
ОСНОВАНИЯ МАННИХА НА ОСНОВЕ 3-ГИДРОКСИТЕТРАГИДРОФУРАНА Ш.М. Охиров, А.И. Исакова, Э.Р. Латыпова, Р.Ф. Талипов.....	107
СИНТЕЗ И ЦИТОТОКСИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОСНОВАНИЯ МАННИХА НА ОСНОВЕ 3-ГИДРОКСИТЕТРАГИДРОФУРАНА Ш.М. Охиров, Д.В. Ишметова, Э.Р. Латыпова, В.А. Вахитов, Р.Ф. Талипов.....	108

ОКИСЛЕНИЕ ТРИТЕРПЕНОВЫХ ЦИКЛОГЕКСАНОНОВ ПО
БАЙЕРУ-ВИЛЛИГЕРУ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ДЕЗИНФИЦИРУЮ-
ЩЕГО СРЕДСТВА «ARVICID НУК-15»®
А.А. Подсолихина, В.А. Выдрина, М.П. Яковлева, Г.Ю. Ишмуратов.....108

СИНТЕЗ СТРУКТУРНОГО АНАЛОГА ТЕТРАГИДРОИЗОХИНО-
ЛИНОВЫХ АЛКАЛОИДОВ НА ОСНОВЕ HERNANDIAL
Г.В. Ремезова, И.М. Сахаутдинов.....109

СТЕРЕОСЕЛЕКТИВНЫЙ ОДНОРЕАКТОРНЫЙ СИНТЕЗ
ФУНКЦИОНАЛЬНО ЗАМЕЩЕННЫХ ОЛИГОМЕРОВ ГЕКСЕНА-1,
КАТАЛИЗИРУЕМЫЙ ХИРАЛЬНЫМИ КОМПЛЕКСАМИ Zr
Е.А. Рязанова, О.В. Мухамадеева, П.В. Ковязин.....111

ЭФФЕКТИВНЫЙ СИНТЕЗ ОПТИЧЕСКИ ЧИСТЫХ МОНО- И
БИЯДЕРНЫХ МАКРОЦИКЛИЧЕСКИХ ПОЛИЛАКТОНОВ ИЗ
КАСТОРОВОГО МАСЛА И СЕБАЦИНОВОЙ КИСЛОТЫ
К.М. Сайтов, Н.И. Медведева, М.П. Яковлева, И.С. Назаров,
Г.Ю. Ишмуратов.....113

ХЕМОСЕЛЕКТИВНЫЙ СИНТЕЗ ФОРМИЛЬНЫХ МОНО- И ДИ-
НОР-АНАЛОГОВ АЗОТСОДЕРЖАЩИХ ПРОИЗВОДНЫХ
БЕТУЛИНА
Р.Р. Саяхов, Н.И. Медведева, М.П. Яковлева, Т.Р. Нугуманов,
И.С. Назаров, Г.Ю. Ишмуратов.....114

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ПИРРОЛОБЕНЗОИМИДАЗО-
ЛОНОВ С ЭЛЕКТРОФИЛЬНЫМИ РЕАГЕНТАМИ РЯДА
ЭТОКСИМЕТИЛЕНМАЛОНАТА
А.Е. Скляр, В.С. Гринев.....116

НОВЫЕ ПОДХОДЫ К ПОСТРОЕНИЮ ГИДРИРОВАННЫХ
ПРОИЗВОДНЫХ ПИРИМИДО[1,2-а]БЕНЗИМИДАЗОЛА
М.Ю. Смольяникова, Ю.Г. Требунских, Д.Ю. Вандышев,
Т.Н. Хмелевская.....118

СИНТЕЗ 2,4,5-ТРИБРОМ-1-(ТИЕТАНИЛ-3)ИМИДАЗОЛА
М.Р. Султанова, Я.М. Сахибгареева.....120

СИНТЕЗ 4,5-ДИБРОМ-1-(ТИЕТАНИЛ-3)-2-ЭТОКСИИМИДАЗОЛА
М.Р. Султанова, Я.М. Сахибгареева.....121

СВОЙСТВА 4,5-ДИБРОМ-1-(ТИЕТАНИЛ-3)-2-ЭТОКСИИМИДАЗОЛА М.Р. Султанова, Я.М. Сахибгареева.....	123
СИНТЕЗ И МОДИФИКАЦИЯ ИМИДОВ МЕТИЛОВОГО ЭФИРА МАЛЕОПИМАРОВОЙ КИСЛОТЫ А.В. Терехова, А.А. Смирнова, Е.В. Третьякова.....	124
СИНТЕЗ КОНДЕНСИРОВАННЫХ МОРФОЛИНОВЫХ АДДУКТОВ ФУЛЛЕРЕНА C ₆₀ В ПРИСУТСТВИИ АЦЕТАТА СВИНЦА (IV) З.Н. Фазлетдинова, З.С. Кинзябаева.....	125
НОВЫЕ ОПТИЧЕСКИ ЧИСТЫЕ СУЛЬФОНЫ 2(5Н)-ФУРАНОНА, СОДЕРЖАЩИЕ ТЕРПЕНОВЫЙ ФРАГМЕНТ: СИНТЕЗ И БИОЛОГИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ А.М. Хабибрахманова, И.С. Шарафутдинов, Р.Г. Фаизова, Л.З. Латыпова, О.А. Лодочникова, Е.Ю. Трizza, А.Р. Каюмов, А.Р. Курбангалиева.....	127
СИНТЕЗ И ИДЕНТИФИКАЦИЯ ТРИФЕНИЛВИСМУТА Д.К. Четверикова, Е.А. Строганова.....	128
СИНТЕЗ 2-ИЗОПРОПИЛ-5-МЕТИЛФЕНИЛХЛОРАЦЕТАТА А.У. Чориев, А.К. Абдушукуров, М.Н. Жураева, З.К. Хасанова.....	130
ПЕРОКСИДНАЯ АНТИБАКТЕРИАЛЬНАЯ АКТИВНОСТЬ РАЗЛИЧНЫХ ВИДОВ БАШКИРСКОГО МЕДА Ю.Ш. Шайхитдинова, М.М. Канчурина, Р.Ф. Талипов.....	131
ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА СЕЛЕКТИВНОСТЬ ОБРАЗОВАНИЯ 4,4-ДИМЕТИЛ-1,3-ДИОКСАНА В ПРИСУТСТВИИ СИНТЕТИ- ЧЕСКОГО ЦЕОЛИТА МАРКИ H-MOR В ПРОТОЧНОМ РЕЖИМ А.Ф. Шайхутдинова, Р.Ф. Докучаева, А.Х. Латыпов, А.Х. Фаттахов, Р.Ф. Талипов.....	131
ВЛИЯНИЕ ОСПС НА СЕЛЕКТИВНОСТЬ ОБРАЗОВАНИЯ 4,4- ДИМЕТИЛ-1,3-ДИОКСАНА В ПРИСУТСТВИИ СИНТЕТИ- ЧЕСКОГО ЦЕОЛИТА МАРКИ H-MOR В ПРОТОЧНОМ РЕЖИМЕ А.Ф. Шайхутдинова, Р.Ф. Докучаева, А.Х. Латыпов, А.Х. Фаттахов, Р.Ф. Талипов.....	133

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ АМИНОПРОИЗВОДНЫХ АРИЛПОРФИРИНОВ С ИМИДАЗОЛИЕВЫМИ ИОННЫМИ ЖИДКОСТЯМИ В ВОДНО-ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЯХ
М.В. Шиловская, И.В. Новиков, Т.А. Агеева, М.Е. Матис.....134

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА СЕЛЕКТИВНОСТЬ ОБРАЗОВАНИЯ 4,4-ДИМЕТИЛ-1,3-ДИОКСАНА СИЛИКАГЕЛЯ МАРКИ АСКГ В ПРОТОЧНОМ РЕЖИМЕ
Р.Н. Ямалетдинов, В.А. Баязов, А.Х. Латыпов, А.Х. Фаттахов, Р.Ф. Талипов.....135

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА СЕЛЕКТИВНОСТЬ ОБРАЗОВАНИЯ 4,4-ДИМЕТИЛ-1,3-ДИОКСАНА В ПРИСУТСТВИИ ПОРИСТОГО СТЕКЛА
Э.М. Яфаев, В.А. Баязов, Р.Н. Ямалетдинов, А.Х. Латыпов, А.Х. Фаттахов.....136

ЭФФЕКТИВНЫЙ СИНТЕЗ НОВЫХ С-3 ПРОПАРГИЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ КАМФОРЫ
З.Ю. Яхина, Р.Р. Губайдуллин.....138

СЕКЦИЯ «АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ»

АНАЛИТИЧЕСКИЕ ВОЗМОЖНОСТИ СЕНСОРА НА ОСНОВЕ ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННОГО ФУЛЛЕРЕНА ПРИ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ ЛЕВОФЛОКСАЦИНА
И.А. Абрамов, С.И. Гайнанова.....141

РАЗРАБОТКА МЕТОДИКИ НАНЕСЕНИЯ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ КАРКАСОВ НА ВНУТРЕНнюю ПОВЕРХНОСТЬ КАПИЛЛЯРНЫХ КОЛОНОК
И.И. Андреева, Ю.Ю. Гайнуллина.....142

ТОНКОСЛОЙНАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ В АНАЛИЗЕ МОЛОЧНОЙ ПРОДУКЦИИ
И.И. Андреева, Ю.Ю. Гайнуллина.....144

ВЛИЯНИЕ ПРОЦЕССА ДЕКАТИОНИРОВАНИЯ НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГРАНУЛИРОВАННОГО ЦЕОЛИТА Na-ZSM-5 ВЫСОКОЙ СТЕПЕНИ КРИСТАЛЛИЧНОСТИ
Ю.Р. Ахсанова, И.Р. Галиев, Б.И. Кутепов.....145

РАЗРАБОТКА ГЕТЕРОГЕННОГО ХЕМИЛЮМИНЕСЦЕНТНОГО МЕТОДА ОПРЕДЕЛЕНИЯ ФЕРМЕНТАТИВНОЙ АКТИВНОСТИ НИКИРУЮЩЕЙ ЭНДОНУКЛЕАЗЫ N.BST9 I П.А. Бай, А.М. Соловьев, С.А. Курзеев, И.Ю. Сахаров.....	146
ИЗУЧЕНИЕ СПОСОБНОСТИ К ХИРАЛЬНОМУ РАСПОЗНАВАНИЮ MOF НА ОСНОВЕ МЕДИ И ГИДРАТА 3-АМИНО-1Н-1,2,4-ТРИАЗОЛ-5-КАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ К.С. Баландина, Ю.Ф. Шарафутдинова, В.Ю. Гуськов.....	147
ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ ТЕХНОГЕННОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ В ВИДЕ ПЛЁНОК НА ГРАНИЦЕ ВОДА-ВОЗДУХ М.Ю. Воробьёва, Б.К. Зуев, Д.В. Филосовов.....	148
РАСПОЗНАВАНИЕ ЭНАНТИОМЕРОВ ПРОПРАНОЛОЛА НА МОДИФИЦИРОВАННОМ ТРИТЕРПЕНОИД-ОКСИДОМ ГРАФЕНА ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОМ СЕНСОРЕ С.И. Гайнанова, И.А. Абрамов.....	150
ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЛИНКОМИЦИНА С ПРИМЕНЕНИЕМ СЕНСОРА НА ОСНОВЕ ОКСИДА ГРАФЕНА И ПОЛИ-АРИЛЕНФТАЛИДА С МОЛЕКУЛЯРНЫМИ ОТПЕЧАТКАМИ Д.А. Дымова, Г.Ф. Константинова, Я.Р. Абдуллин, Ю.А. Яркаева.....	152
РАЗРАБОТКА МИП-СЕНСОРА НА ОСНОВЕ КОМПОЗИТА ГИДРОХЛО-РИДА ХИТОЗАНА, ГРАФИТИРОВАННОЙ САЖИ И ПОЛИАРИЛЕН-ФТАЛИДА ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КЛАРИТРОМИЦИНА Д.А. Дымова, А.А. Мухамедьянова, Ю.А. Яркаева.....	153
ПОЛУПРЕПАРАТИВНОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ РАЦЕМАТА МЕНТОЛА НА НЕПОД-ВИЖНОЙ ФАЗЕ НА ОСНОВЕ γ -ГЛИЦИНА Е.К. Ермолаева, Я.В. Маминева, Ю.Ф. Шарафутдинов.....	154
ГЕТЕРОГЕННЫЙ ХЕМИЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ МИКРОРНК-155, ОСНОВАННЫЙ НА РЕАКЦИИ АНАЛИТ-ЗАВИСИМОГО ФОРМИРОВАНИЯ ДУПЛЕКСОВ С ВЫСВОБОЖДЕНИЕМ ИНВАЙДЕРА М.Д. Захаров, О.Л. Бодулев, И.Ю. Сахаров.....	156

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРОТИВОВИРУСНОГО ЛЕКАРСТВЕННОГО СРЕДСТВА МНН ФАВИПИРАВИР В УСЛОВИЯХ СТРЕССОВЫХ ИСПЫТАНИЙ М.А. Зотова, А.В. Долганов, Е.Н. Ускова.....	157
КОМПОЗИТНЫЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКИЙ ПАСТОВЫЙ СЕНСОР ДЛЯ РАСПОЗНАВАНИЯ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЭНАНТИОМЕРОВ ТРИПТОФАНА А.М. Ионина, Ю.Б. Терес.....	159
ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СИВУШНЫХ МАСЕЛ В АЛКОГОЛЬНОМ НАПИТКЕ Ю.Ф. Исанбаева, Ю.Ю. Гайнуллина.....	161
ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ СПИРТА-СЫРЦА Ю.Ф. Исанбаева, Ю.Ю. Гайнуллина.....	163
ВЛИЯНИЕ ПРОЦЕССА ДЕАЛЮМИНИРОВАНИЯ НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГРАНУЛИРОВАННОГО ЦЕОЛИТА H-ZSM-5 ВЫСОКОЙ СТЕПЕНИ КРИСТАЛЛИЧНОСТИ А.Р. Исхаков, И.Р. Галиев, Б.И. Кутепов.....	164
АДСОРБЦИЯ ЭНАНТИОМЕРОВ МЕНТОЛА НА КРИСТАЛЛАХ α -ГЛИЦИНА НАНЕСЕННЫХ НА СИЛИКАГЕЛЬ З.Н. Кантимерова, Э.В. Белоногов.....	165
ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ АДСОРБЦИИ ЭНАНТИОМЕРОВ НА КРИСТАЛЛАХ $CsCuCl_3$ С СУПРАМОЛЕКУЛЯРНОЙ ХИРАЛЬНОСТЬЮ А.С. Кириллова, И.М. Зиновьев.....	166
РАЗРАБОТКА МЕТОДИКИ КОЛИЧЕСТВЕННОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ АНТИБИОТИКОВ АМИНОГЛИКОЗИДНОГО РЯДА Т.Д. Копаница, Ю.С. Хаванова, Е.Н. Ускова.....	168
ХИРАЛЬНАЯ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКАЯ КЛЕТКА $[\{ Cu_{12} (trz)_8 \} *4 Cl *8 H_2O]_n$ В КАПИЛЛЯРНОМ ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОМ РАЗДЕЛЕНИИ СМЕСИ СПИРТОВ В.Г. Куликова, И.И. Андреева, Ю.Ю. Гайнуллина.....	170
ХИРАЛЬНЫЙ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИЙ КАРКАС $[\{ Cu_{12} (trz)_8 \} *4 Cl *8 H_2O]_n$, ИСПОЛЬЗУЕМЫЙ В КАЧЕСТВЕ НЕПОДВИЖНОЙ ФАЗЫ ДЛЯ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ В.Г. Куликова, И.И. Андреева, Ю.Ю. Гайнуллина.....	172

ХИРАЛЬНАЯ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКАЯ НАНОТРУБКА [$\{Cu_{12}(trz)_8\} * 4 Cl * 8 H_2O\}_n$] ДЛЯ РАЗДЕЛЕНИЯ АЛКИЛБЕНЗОЛОВ В.Г. Куликова, И.И. Андреева, Ю.Ю. Гайнуллина.....	173
ХИРАЛЬНЫЕ СЕЛЕКТОРЫ НА ОСНОВЕ АМИНОКИСЛОТНЫХ КОМПЛЕКСОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ ДЛЯ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОГО РАСПОЗНАВАНИЯ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЭНАНТИОМЕРОВ Л.Ф. Масалимова, М.А. Сычева, Р.М. Гиззатуллина.....	174
РАЗРАБОТКА ЭНАНТИОСЕЛЕКТИВНЫХ НЕПОДВИЖНЫХ ФАЗ НА ОСНОВЕ ЭНАНТИОМОРФНЫХ КРИСТАЛЛОВ О-ТОЛУИЛОВОЙ КИСЛОТЫ И.Н. Муслимов.....	176
ХИРАЛЬНЫЕ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКИЕ СЕНСОРЫ НА ОСНОВЕ КОМПЛЕКСНОГО СОЕДИНЕНИЯ КОБАЛЬТА (III) И 1,2-ДИАМИНОЦИКЛОГЕКСАНА Ч.Р. Мухаметдинов, Е.О. Булышева, А.Ф. Мухаметьярова.....	177
ПАСТОВЫЙ ЭЛЕКТРОД МОДИФИЦИРОВАННЫЙ КОМПЛЕКСНЫМ СОЕДИНЕНИЕМ НИКЕЛЯ (II) С ХИРАЛЬНЫМИ ЛИГАНДАМИ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ И РАСПОЗНАВАНИЯ ЭНАНТИОМЕРОВ АТЕНОЛОЛА А.Ф. Мухаметьярова, Л.Ф. Масалимова.....	178
ЭНАНТИОСЕЛЕКТИВНАЯ СЕНСОРНАЯ СИСТЕМА НА ОСНОВЕ МЕЗОПОРИСТОЙ ГРАФИТИРОВАННОЙ САЖИ CARBORASCK X И ПРОИЗВОДНЫХ ЦИКЛОПЕНТАДИЕНА ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЭНАНТИОМЕРОВ КЛОПИДОГРЕЛЯ М.И. Назыров, С.Д. Рустамов, Я.Р. Абдуллин, Ю.А. Яркаева.....	180
ИССЛЕДОВАНИЕ СЕНСОРНЫХ СВОЙСТВ ПЛЁНОК ГЕКСАЦИАНОФЕРАТА НИКЕЛЯ, СТАБИЛИЗИРОВАННОГО РАЗЛИЧНЫМИ ПАВ М.А. Пирогов, А.Б. Голик, А.А. Гвозденко, М.А. Колодкин, Е.С. Кузнецов.....	182
ИЗУЧЕНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ КОЛИЧЕСТВЕННОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОКСИСУЛЬФИДОВ В МАРГАНЦОВИСТЫХ СТАЛЯХ МЕТОДОМ ИСКРОВОЙ АТОМНО-ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ Э.А. Пробенкова, Е.В. Якубенко, Ю.Н. Орехова, Т.Н. Ермолаева.....	184

РАЗРАБОТКА МЕТОДИКИ ПОСЛОЙНОГО АНАЛИЗА ЦИНК-АЛЮМИНИЙ-МАГНИЕВЫХ СПЛАВОВ И ПОКРЫТИЙ НА ИХ ОСНОВЕ МЕТОДОМ АТОМНО-ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ ТЛЕЮЩЕГО РАЗРЯДА У.С. Просолупова, М.Ю. Лепилина, Е.В. Якубенко, Т.Н. Ермолаева.....	186
ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ РАСТВОРИТЕЛЯ НА СВОЙСТВА АСФАЛЬТЕНОВ, ВЫДЕЛЕННЫХ ИЗ ПРИОБСКОЙ НЕФТИ К.А. Русских, Р.Н. Ширяева.....	189
ГРАВИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СМОЛИСТЫХ ВЕЩЕСТВ В НЕФТИ, НЕФТЕПРОДУКТАХ И АСФАЛЬТОСМОЛОПАРАФИНОВЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ Д.А. Струк.....	190
ГРАВИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МАСЕЛ В НЕФТИ И НЕФТЕПРОДУКТАХ Д.А. Струк.....	194
КОНТРОЛЬ ЗА СОДЕРЖАНИЕМ ФОСФОРА НА РАЗНЫХ ЭТАПАХ БИОТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ ТРАНСФОРМАЦИИ ОТХОДОВ ЖИВОТНОВОДСТВА А.А. Терёшкина, Л.В. Мосталыгина.....	198
ИССЛЕДОВАНИЕ СПОСОБНОСТИ ЦЕОЛИТОПОДОБНОГО МАТЕРИАЛА $\text{LiCu}_2[\text{BP}_2\text{O}_8(\text{OH})_2]$ К ХИРАЛЬНОМУ РАСПОЗНАВАНИЮ Ж.Д. Утеева, А.А. Дачникова.....	202
РАЗРАБОТКА МЕТОДИКИ СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ АНТИБИОТИКОВ, СОДЕРЖАЩИХ МОРФОЛИНОВЫЙ ЦИКЛ Ю.С. Хаванова, Т.Д. Копаница, Е.Н. Ускова.....	203

СЕКЦИЯ «ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ»

КИНЕТИКА ОКИСЛЕНИЯ 2,6-ДИМЕТИЛФЕНОЛА ПРИ СОВМЕСТНОМ ВОЗДЕЙСТВИИ ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА И ВОЛНОВОГО УДАРА А.Р. Абдошева.....	207
--	-----

СИНТЕЗ ДИМЕРОВ ПО -S-S-СВЯЗИ НА ОСНОВЕ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ТИОЛОВ ПРИ УЧАСТИИ ДМСО Ю.О. Албутова, К.Е. Рахимова, А.Н. Лобов, Т.В. Берестова.....	208
МЕХАНИЗМ РЕАКЦИИ РАДИКАЛЬНО-ЦЕПНОГО ОКИСЛЕНИЯ 1,4-ДИОКСАНА В ПРИСУТСТВИИ ПРОИЗВОДНОГО ТЕТРАГИДРОХИНОЛИНА В КАЧЕСТВЕ АНТИОКСИДАНТА Е.А. Алекторов, И.В. Сафарова, Г.М. Шайморданова, А.Я. Герчиков.....	209
ПОЛУЧЕНИЕ, СВОЙСТВА И РОСТОСТИМУЛИРУЮЩАЯ АКТИВНОСТЬ ГРАНУЛИРОВАННЫХ АЗОТСОДЕРЖАЩИХ ОРГАНО-МИНЕРАЛЬНЫХ УДОБРЕНИЙ НА ОСНОВЕ ОПИЛОК ОСИНЫ М.Ю. Белаш, Е.В. Веприкова.....	210
СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСО-ОБРАЗОВАНИЯ ПЕКТИНА С АЦЕТИЛСАЛИЦИЛОВОЙ КИСЛОТОЙ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ Ю.А. Васильева, Г.Г. Кутлугильдина.....	212
ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОТОННОЙ ПРОВОДИМОСТИ КОМПОЗИТНЫХ МЕМБРАН НА ОСНОВЕ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА И ФОСФОРНОСУРЬМЯНОЙ КИСЛОТЫ Д.А. Власов, М.А. Корниенко, Ф.А. Ярошенко, В.А. Бурмистров.....	213
СМАЧИВАЮЩАЯ СПОСОБНОСТЬ, РАБОТА АДГЕЗИИ ЛИОМЕЗОФАЗ И ГИДРОГЕЛЯ НА ОСНОВЕ БИОПОЛИМЕРА НА МОДЕЛЬНОЙ МЕМБРАНЕ А.И. Галеева, Н.М. Селиванова, Ю.Г. Галяметдинов.....	214
СТРУКТУРА И КОНФОРМАЦИОННАЯ ИЗОМЕРИЯ ХЕЛАТНЫХ ФЕНИЛАЛАНИНАТОВ $Cu(II)$ М.Н. Галимов, Т.В. Берестова.....	216
ФОРМИРОВАНИЕ ИССЛЕДОВАНИЕ АНОДОВ НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ МАРГАНЦА И КОБАЛЬТА ДЛЯ ЭЛЕКТРОЛИЗА РАЗБАВЛЕННЫХ ХЛОРИДНЫХ РАСТВОРОВ Ю.В. Ганган, Е.В. Щитовская.....	217
ИНГИБИРУЮЩАЯ КОМПОЗИЦИЯ «АГИДОЛ-2 + 2-МЕТИЛ-4,6-БИС(ОКТИЛСУЛЬФАНИЛМЕТИЛФЕНОЛ)» ДЛЯ РЕАКЦИИ ЖИДКОФАЗНОГО ОКИСЛЕНИЯ ЭТИЛБЕНЗОЛА А.И. Гатиятуллина, Г.Г. Гарифуллина, Р.Н. Насретдинова.....	219

МЕХАНИЗМ РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ АНИЛИНА ПЕРСУЛЬФАТОМ АММОНИЯ А.А. Гилимханова, А.Р. Гимадиева, Ю.З. Хазимуллина, А.Г. Мустафин.....	220
ВЛИЯНИЕ РАЗВЕТВЛЕННОСТИ УГЛЕВОДОРОДНОЙ ЦЕПИ ЦИКЛОПРОПАНИРУЮЩЕГО СУБСТРАТА НА КИНЕТИКУ РЕАКЦИИ БИНГЕЛЯ Д.Н. Гордеев, С.Н. Убайдзода, А.Ф. Саттарова.....	222
АНТИОКИСЛИТЕЛЬНАЯ АКТИВНОСТЬ СОКА ПЛОДОВ ЦИТРУСОВЫХ, ВЫРАЩЕННЫХ В УФИМСКОМ ЛИМОНАРИУМЕ А.М. Гумерова, Г.Г. Гарифуллина, Р.Н. Насретдинова.....	224
ОКИСЛЕНИЕ ТРЕТ-АМИЛЭТИЛСУЛЬФИДА ГЕМ-ДИГИДРОПЕРОКСИДОМ Г.Д. Долгов, А.С. Ерастов, И.В. Сафарова.....	225
СИНТЕЗ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОКОМПОЗИТОВ ПОЛИМЕТИЛОЛАКРИЛАМИД/AuNPs(TiO ₂) В.Г. Емельянова, Е.В. Щитовская, Л.Г. Колзунова.....	227
ОСОБЕННОСТИ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ КОМПОЗИТНЫХ ПЛЕНОК НА ОСНОВЕ ПОЛИСТИРОЛА, ДОПИРОВАННОГО АНИЗОМЕТРИЧНЫМИ КОМПЛЕКСАМИ Tb(III) И Eu(III) Р.М. Зиятдинова, А.А. Лещёва, А.С. Крупин, А.А. Князев, Ю.Г. Галяметдинов.....	229
УСТАНОВЛЕНИЕ ПАРАМЕТРИЧЕСКИХ ЗАВИСИМОСТЕЙ ОБРАБОТКИ МЕТАЛЛОВ ЭЛЕКТРОЛИТНО-ПЛАЗМЕННЫМ МЕТОДОМ В.Р. Иванов, Р.Б. Бакирова, Е.Д. Рябков.....	231
КАЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ОТВЕРЖДЕНИЯ ЭПОКСИДНОГО КОМПОЗИТА В ИЗОТЕРМИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ К.О. Ильинова, А.П. Сафронов.....	232
НОВЫЕ ИНГИБИТОРЫ ИЗОФОРМ ЦИКЛООКСИГЕНАЗ НА ОСНОВЕ НЕКОТОРЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ПИРАЗОЛА Д.И. Исламов, В.Р. Хайруллина, Ю.З. Мартынова, Л.С. Максимов.....	234

СОРБЦИЯ ТРИТЕРПЕНОВЫХ САПОНИНОВ НА ПРИРОДНОМ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТЕ-ХИТОЗАНЕ В РАВНОВЕСНЫХ УСЛОВИЯХ У.С. Ищенко, А.А. Стребкова, Н.В. Мироненко.....	235
ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТРУКТУРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК АССОЦИАТОВ В МИЦЕЛЛЯРНЫХ ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ТРИТЕРПЕНОВЫХ САПОНИНОВ У.С. Ищенко, В.А. Кононова, Н.В. Мироненко.....	237
АЛГОРИТМ РЕШЕНИЯ ОБРАТНОЙ КИНЕТИЧЕСКОЙ ЗАДАЧИ ИОННО-КООРДИНАЦИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ДИЕНОВ А.Г. Кагарманова, В.М. Янборисов.....	239
ИЗУЧЕНИЕ СОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ ВЫСОКОДИСПЕРСНОГО КАОЛИНА ПО ОТНОШЕНИЮ К ИОНАМ ЛАНТАНА (III) И ТЕРБИЯ (III) А.Ф. Камалова, Р.Р. Ильясова.....	241
СРАВНИТЕЛЬНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ПРОИЗВОДНЫХ ХИНОЛИНА, ПИРИДАЗИНА И 1.2.3.4-ТЕТРАГИДРОХИНОЛИНА А.В. Капитонов, С.В. Курбатова.....	242
КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ЗАМЕЩЕННЫХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $SrMoO_4$ СО СТРУКТУРОЙ ШЕЕЛИТА А.В. Климова, З.А. Михайловская, Е.С. Буянова.....	244
ВЛИЯНИЕ ВНУТРЕННЕЙ ДИФфуЗИИ НА ИЗВЛЕЧЕНИЕ ИОНОВ ЦИНКА (II) АЛЮМОСИЛИКАТНЫМИ ПОРОДАМИ Ю.А. Косяшников, А.В. Лысенко.....	246
ПОИСК ПОТЕНЦИАЛЬНЫХ АНТИДИАБЕТИЧЕСКИХ СРЕДСТВ НА ОСНОВЕ ПРОИЗВОДНЫХ ИМИДАЗОПИРИДИНА МЕТОДОМ МОЛЕКУЛЯРНОГО ДОКИНГА А.П. Крайнова, А.В. Семелева, О.И. Балакирева, А.В. Семенов.....	249
ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ НА СТРУКТУРУ ОКСИГИДРОКСИДА ЦИРКОНИЯ, ПОЛУЧЕННОГО ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ А.Д. Криволапова, А.О. Куваева.....	250

ИЗУЧЕНИЕ ОСНОВНЫХ ПАРАМЕТРОВ НЕИОНОГЕННЫХ ПАВ Л.Р. Кудрякова, В.В. Шакирова.....	252
ЛЮМИНЕСЦЕНИЯ p- И m-НИТРОДИБЕНЗОИЛМЕТАНАТОВ ДИФТОРИДА БОРА В РАСТВОРАХ И ПОЛИМЕРНОЙ МАТРИЦЕ Н.А. Любых, Е.В. Федоренко.....	257
ТРИАЗОЛ-ХЕЛАТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ЛАНТАНОИДОВ КАК ХИМИЧЕСКИ СТАБИЛЬНЫЕ И НЕТОКСИЧНЫЕ АГЕНТЫ ДЛЯ БИОИМИДЖИНГА Н.А. Мельников, Н.М. Селиванова.....	259
ИЗУЧЕНИЕ СОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ ТОНКОДИСПЕРСНОГО ДИАТОМИТА ПО ОТНОШЕНИЮ К ИОНАМ МЕДИ (II) Ф.Д. Мусакалимова, Р.Р. Ильясова.....	261
ВЛИЯНИЕ КАТИОНА ИОННОЙ ЖИДКОСТИ НА ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ РАСТВОРОВ 5,10,15,20-ТЕТРАКИС(4'- АМИНОФЕНИЛ)ПОРФИНА И.В. Новиков, М.В. Шиловская, Т.А. Агеева.....	262
QSAR-МОДЕЛИРОВАНИЕ ИНГИБИТОРОВ 12-ЛИПОКСИГЕНАЗЫ В РЯДУ ПРОИЗВОДНЫХ 4-((2ГИДРОКСИ-3-МЕТОКСИБЕНЗИЛ)- АМИНО)БЕНЗЕНСУЛЬФОАМИДА А.А. Озер, Ю.З. Мартынова, В.Р. Хайруллина.....	263
ВЛИЯНИЕ АНИОННОГО ФЛОКУЛЯНТА BESFLOC K4034 НА КИНЕТИКУ ЦЕМЕНТАЦИИ КАДМИЯ ПОРОШКОМ ЦИНКА Д.А. Павловский, Е.И. Агеенко, А.В. Колесников.....	265
ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИЯ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК ДЛЯ СОЗДАНИЯ ФЕРРОМАГНИТНЫХ НЕМАТИЧЕСКИХ КОЛЛОИДОВ Е.А. Положенцева, Ю.А. Лебедев.....	266
РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ПРОИЗВОДНОГО ХИНОЛИНА В КАЧЕСТВЕ ИНГИБИТОРА ОКИСЛЕНИЯ 1,4-ДИОКСАНА Л.В. Рамазанова, И.В. Сафарова.....	269
ПРОИЗВОДНОЕ ФЕНАНТРОЛИНА КАК ИНГИБИТОР РАДИКАЛЬНО-ЦЕПНОГО ОКИСЛЕНИЯ 1,4-ДИОКСАНА Л.В. Рамазанова, И.В. Сафарова.....	270

МОДЕЛИРОВАНИЕ КИНЕТИКИ ОКИСЛЕНИЯ 1,4-ДИОКСАНА В ПРИСУТСТВИИ ИНГИБИТОРОВ ПРОИЗВОДНЫХ ХРОМАНОВ Я.О. Рассказова, Ю.З. Мартынова, В.Р. Хайруллина.....	271
КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЯВЛЕНИЯ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СВОЙСТВ У БИЯДЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ ЛАНТАНОИДОВ(III) К.А. Романова, Ю.Г. Галяметдинов.....	272
ПЛЕНОЧНЫЕ КОМПОЗИТЫ Ti/TiO ₂ -SiO ₂ -ZnO: ФОРМИРОВАНИЕ, СОСТАВ, ОПТИЧЕСКИЕ И ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА А.А. Рыбалка, М.С. Васильева.....	273
ВЗАИМОСВЯЗЬ «СТРОЕНИЕ – УДЕРЖИВАНИЕ» В РЯДУ ПРОИЗВОДНЫХ ХИНОЛИНА С.А. Рыжкин, С.В. Курбатова.....	276
ИЗМЕНЕНИЕ КИНЕТИКИ ЦЕМЕНТАЦИИ КАДМИЯ ПОРОШКОМ ЦИНКА В ПРИСУТСТВИИ НЕИОННОГЕННОГО ФЛОКУЛЯНТА В.П. Савицкая, Е.И. Агеенко.....	278
ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КВАНТОВЫХ ТОЧЕК CdS, ДОПИРОВАННЫХ ИОНАМИ Eu ²⁺ Д.О. Сагдеев, А.Р. Муртазина, Ю.Г. Галяметдинов.....	279
ПОДБОР МЕТОДИКИ ДЛЯ КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ МЕЗОГЕННЫХ КОМПЛЕКСОВ ЕВРОПИЯ(III) А.В.Самойленко, К.А. Романова, Ю.Г. Галяметдинов.....	280
ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ОКИСЛЕНИЯ ЛИНОЛЕВОЙ КИСЛОТЫ В ПРИСУТСТВИИ ПРОИЗВОДНЫХ 3-ГИДРОКСИПИРИДИНА Р.И. Саттаров, О.И. Балакирева, А.В. Семенов.....	282
ИЗУЧЕНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ СТАБИЛЬНОСТИ ЦЕОЛИТОВ ТИПА LSX РАЗЛИЧНОЙ ДИСПЕРСНОСТИ Д.Л. Сафина, И.Н. Павлова.....	283
ИЗУЧЕНИЕ СОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ КОМПОЗИТА ПОЛИ-О-ЦИКЛОГЕКСЕНИЛАНИЛИНА/ХИТОЗАН ПО УДАЛЕНИЮ КРАСИТЕЛЯ МЕТИЛОВОГО ОРАНЖЕВОГО В.Б. Силяева., Т.Т. Садыков.....	284

МОЛЕКУЛЯРНЫЙ ДОКИНГ ЛИГАНДОВ В АКТИВНЫЙ ЦЕНТР ЦИКЛООКСИГЕНАЗЫ И.Р. Сулейманова, Ю.З. Мартынова, В.Р. Хайруллина.....	286
СИНТЕЗ КОМПЛЕКСОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ С L-ЛИЗИНОМ Г.А. Такиева.....	287
ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОСТРУКТУРИРОВАННОГО ДИОКСИДА ТИТАНА В.Д. Тембо, Е.В. Щитовская.....	288
ПРОТИВОКОРРОЗИОННАЯ ЭФФЕКТИВНОСТЬ АММОНИЙНЫХ СОЛЕЙ ДЛИННОЦЕПочечных карбоновых кислот с диметиламиногруппой в боковой цепи К.А. Ткаченко, О.А. Козадров.....	290
КОНСТАНТА СКОРОСТИ РЕАКЦИИ ПЕРОКСИЛЬНОГО РАДИКАЛА ТЕТРАГИДРОФУРАНА С АСКОРБИНОВОЙ КИСЛОТОЙ С.А. Толстошеева, А.Р. Мигранов, Р.А. Насибуллина, Л.Р. Якупова, Р.Л. Сафиуллин	292
КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ β -ЦИКЛОДЕКСТРИНА С АЦЕТИЛСАЛИЦИЛОВОЙ КИСЛОТОЙ Ю.Е. Труфанова, Г.Г. Кутлугильдина.....	293
КИНЕТИКА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ АКРИЛОНИТРИЛА И ПИПЕРИЛЕНА В ПРИСУТСТВИИ СИНТЕТИЧЕСКОГО ЦЕОЛИТ КА Д.Ш. Фахретдинов, И.Ш. Якупов, Э.Р. Латыпова, Р.Ф. Талипов.....	294
КИНЕТИКА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ АКРИЛОНИТРИЛА И ПИПЕРИЛЕНА В ПРИСУТСТВИИ СИНТЕТИЧЕСКОГО ЦЕОЛИТ NaA Д.Ш. Фахретдинов, И.Ш. Якупов, Э.Р. Латыпова, Р.Ф. Талипов.....	295
QSAR-МОДЕЛИРОВАНИЕ ИНГИБИТОРОВ 3С-ПОДОБНОЙ ПРОТЕАЗЫ SARS-COV-2 В РЯДУ НЕКОТОРЫХ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ Д.А. Фёдоров, Ю.З. Мартынова, В.Р. Хайруллина, Р.Н. Насретдинова.....	296
КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ α -ЦИКЛОДЕКСТРИНА С САЛИЦИЛОВОЙ КИСЛОТОЙ ПО ТИПУ «ХОЗЯИН-ГОСТЬ» Л.У. Хайбуллина, Г.Г. Кутлугильдина, Ю.Е. Труфанова.....	297

МОДЕЛИРОВАНИЕ СИНТЕЗА ПОЛИИЗОПРЕНА В ПРИСУТСТВИИ ГАДОЛИНИЕВОГО КАТАЛИЗАТОРА МЕТОДОМ МОНТЕ-КАРЛО З.А. Хакова, В.М. Янборисов.....	299
ИЗУЧЕНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ДИТЕРПЕНОВОГО ГЛИКОЗИДА СТЕВИОЗИДА ИЗ STEVIA REBAUDIANA С ЙОДОМ Т.И. Хасанов, С.М. Мулюкова, И.Г. Конкина, О.В. Шитикова, С.П. Иванов.....	300
РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ 9,24-ДИАЗАНОЦИКЛО [15.13.1.12,9.03,7.011,15.018,22.024,31.026,30.016,32] ДОТРИ-АКОНТАН- 1,4,13,16(32),17(31),19,28-ГЕПТАЕНА В КАЧЕСТВЕ ИНГИБИТОРА РАДИКАЛЬНО-ЦЕПНОГО ОКИСЛЕНИЯ 1,4-ДИОКСАНА И.Р. Хурамшина, И.В. Сафарова.....	302
СОВМЕСТНАЯ СОРБЦИЯ ТИРОЗИНА И ХЛОРИДА НАТРИЯ АНИОНООБМЕННИКОМ АН-31 В ДИНАМИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ И.Е. Чубучина, О.Н. Хохлова.....	303
ВЛИЯНИЕ ХЛОРИДА НАТРИЯ НА ТРАНСПОРТ ПРОЛИНА ЧЕРЕЗ МЕМБРАНУ МА-41 ПРИ ЭЛЕКТРОДИЛИЗЕ О.Е. Чухлебова, А.Ю. Харина, Е.Д. Нестерова.....	304
СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ГЕТЕРОСТРУКТУР $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{ZnIn}_2\text{S}_4$ Р.Р. Шамилов, З.М. Музипов, Ю.Г. Галяметдинов.....	306
МОЛЕКУЛЯРНЫЙ ДОКИНГ ПРОИЗВОДНЫХ 3,4-ДИГИДРОПИ- РИМИДИН-2-ТИОНА В АКТИВНЫЙ ЦЕНТР ТИМИДИЛАТ- КИНАЗЫ Л.И. Шарафитдинова, В.Р. Хайруллина, Ю.З. Мартынова.....	308
АНТИОКИСЛИТЕЛЬНАЯ АКТИВНОСТЬ N-ПРОИЗВОДНЫХ ТЕРПЕНОИДОВ РЯДА ЛУПАНА, ОЛЕАНАНА И УРСАНА В МОДЕЛЬНОЙ РЕАКЦИИ В.С. Шатрова, Г.Г. Гарифуллина, Р.Н. Насретдинова.....	310
ПОИСК НОВЫХ ПОТЕНЦИАЛЬНЫХ ИНГИБИТОРОВ EGFR С МУТАЦИЯМИ L858R/T790M МЕТОДОМ МОЛЕКУЛЯРНОГО ДОКИНГА	

А.Б. Семёнов.....	Швецов,	А.В.
311		
АНТИОКСИДАНТНАЯ АКТИВНОСТЬ ЛИМОННОЙ, АСКОРБИНОВОЙ КИСЛОТ И ИХ СМЕСИ		
А.Е. Шумакова, Г.Г. Гарифуллина, Р.Н. Насретдинова.....		314

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЛИЗИНА В УСЛОВИЯХ СТРЕСС-ИСПЫТАНИЙ		
Ю.Н. Щукина, Е.Е. Никревич, М.А. Зотова, Е.Н. Ускова, А.В. Долганов...		314

НОВЫЕ ЯРКО ЛЮМИНЕСЦИРУЮЩИЕ КОМПЛЕКСЫ ДВУХВАЛЕНТНОГО САМАРИЯ И ЕВРОПИЯ		
С.М. Якупова, К.С. Василюк, Д.И. Галимов.....		317

СЕКЦИЯ «ХИМИЯ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ»

ИССЛЕДОВАНИЕ МИЦЕЛЛООБРАЗОВАНИЯ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ТРИБЛОКСОПОЛИМЕРА PLURONIC P123		
Д.А. Газарян, О.В. Слепцова.....		320

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА НА СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК НА ОСНОВЕ СМЕСЕЙ N-СУКЦИНИЛХИТОЗАНА И КАР- БОКСИМЕТИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫ		
З.Д. Гареева, А.Ф. Шаймухаметова.....		321

ПОЛУЧЕНИЕ ЛЕКАРСТВЕННО НАПОЛНЕННЫХ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ СМЕСИ ПОЛИКАПРОЛАКТОНА И ХИТОЗАНА		
Л.Г. Гарипова, Э.Р. Бакирова, Р.Ю. Лаздин.....		323

ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ПОЛИМЕРА НА ПРОЦЕСС ВЫСВОБОЖДЕНИЯ ЛЕКАРСТВЕННОГО ПРЕПАРАТА ЦЕФАЗОЛИНА ИЗ ЖИДКИХ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ФОРМ НА ОСНОВЕ ПЕКТИНА		
Г.М. Гиндуллина, М.А. Афанасьева, Е.И. Кулиш.....		324

СИНТЕЗ МИКРОГЕЛЯ НА ОСНОВЕ ПОЛИ-N- ВИНИЛКАПРОЛАКТАМА, СТАБИЛИЗИРОВАННОГО ДОДЕЦИЛСУЛЬФАТОМ НАТРИЯ		
С.А. Гомозова, С.А. Пармузин, О.В. Слепцова.....		325

РАЗРАБОТКА ТЕХНИЧЕСКИХ РЕШЕНИЙ ПО СТАБИЛИЗАЦИИ РАБОТЫ ОБОРУДОВАНИЯ БЛОКА ОЧИСТКИ ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВА АКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ И БУТИЛАКРИЛАТА
М.С. Захаров, А.А. Мухамедзянова.....327

ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ ВЫСВОБОЖДЕНИЯ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ВЕЩЕСТВ ИЗ ЖИДКИХ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ФОРМ НА ОСНОВЕ ХИТОЗАНА В УСЛОВИЯХ, МОДЕЛИРУЮЩИХ НАХОЖДЕНИЕ НА РАНЕВОЙ ПОВЕРХНОСТИ
Г.А. Илембетова, М.Ю. Лаздина, А.С. Шуршина.....328

ПОКАЗАТЕЛЬ УСАДКИ РАЗЛИЧНЫХ МАРОК АБС ПЛАСТИКА ПРИ ИЗМЕНЕНИИ ПАРАМЕТРОВ 3D ПЕЧАТИ
А.Д. Ионова, Е.П. Любина, И.Д. Яковлев, Т.Р. Дебердеев.....329

ИЗУЧЕНИЕ РЕОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПЕКТИНА В ПРИСУТСТВИИ ГЛЮКОЗЫ
Я.Ф. Кавыева, М.Ю. Лаздина, Е.И. Кулиш.....330

ОЦЕНКА РЕОЛОГИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ КОМПОЗИТА ПОЛИЛАКТИДА С ХИТОЗАНОМ
А.И. Казыргалин, М.Р. Якупов, Е.И. Кулиш.....331

О СВОЙСТВАХ ПЛЕНОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ КОМПЛЕКСОВ N-СУКЦИНИЛХИТОЗАНА С ПОЛИ- N-ВИНИЛПИРРОЛИДОНОМ
В.В. Калеева, Б.Ф. Алмаев, М.В. Базунова.....331

ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКАЯ ОКИСЛИТЕЛЬНАЯ МОДИФИКАЦИЯ НАТИВНОГО КРАХМАЛА В ДВУХ – КАМЕРНОЙ ЯЧЕЙКЕ В ВОДНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТАХ
С.Н. Капаева, Г.В. Корниенко, В.Л. Корниенко.....333

ОПТИМИЗАЦИЯ СОДЕРЖАНИЯ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ПЛАСТИФИКАТОРА В СОСТАВЕ ПЛЕНКИ НА ОСНОВЕ ХИТОЗАНА
Л.И. Кильмаматова, А.С. Шуршина.....335

ДЕСТРУКЦИЯ И СТАБИЛИЗАЦИЯ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА, ПЛАСТИФИЦИРОВАННОГО ТРИЭТИЛЕНГЛИКОЛЬ БИС (2-ЭТИЛГЕКСАНОАТОМ)
В.А. Киселев, Р.Ф. Нафикова, Е.М. Захарова, Р.М. Ахметханов.....336

ВЛИЯНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ ПОЛИАКРИЛОВОЙ
КИСЛОТЫ С ПОЛИДИАЛЛИЛДИМЕТИЛАММОНИЙ ХЛОРИДОМ НА
ВОДОПОГЛОЩЕНИЕ И ТЕРМОДИНАМИКУ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ С
ВОДОЙ

Е.Д. Кузнецова, А.П. Сафронов.....338

РЕАГЕНТ КОМПЛЕКСНОГО ДЕЙСТВИЯ НА ОСНОВЕ
ЛИГНОСУЛЬФОНАТА НАТРИЯ И СИНТЕЗИРОВАННОГО
МОДИФИКАТОРА

И.Н. Куляшова, А.Д. Бадикова, А.Р. Сафина, Ю.Т. Ишбаева.....339

ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ
МОДИФИЦИРУЮЩЕЙ ДОБАВКИ ДЛЯ ЛИГНОСУЛЬФОНАТНОГО
РЕАГЕНТА

И.Н. Куляшова, А.Д. Бадикова, А.Р. Сафина, Ю.Т. Ишбаева.....342

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ РЕАГЕНТА ДЛЯ
НЕФТЕГАЗОДОБЫЧИ НА ОСНОВЕ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНОГО
КОМПЛЕКСА

И.Н. Куляшова, А.Д. Бадикова, Г.Н. Сафиуллина, Р.С. Бегалиева,
А.М.Галиева, А.Т.Шукируллаева.....345

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ГЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ
ВЗАИМОПРОНИКАЮЩИХ СЕТОК ПОЛИАКРИЛАМИДА И
АЛЬГИНАТА КАЛЬЦИЯ

Н.М. Курилова, А.П. Сафронов.....347

ИЗУЧЕНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК ABS ФИЛАМЕНТА РАЗЛИЧНЫХ
ПРОИЗВОДИТЕЛЕЙ

Е.П. Любина, А.Д. Ионова, И.Д. Яковлев, Т.Р. Дебердеев.....349

СОЗДАНИЕ БИОРЕЦЕПТОРНОЙ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ
ПРОВОДЯЩЕГО ПОЛИМЕРА И МИКРООРГАНИЗМОВ ДЛЯ
ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ В
ВОДОЕМАХ

А.С. Медведева, В.А. Арляпов.....350

ИЗУЧЕНИЕ ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНОЙ ДЕСТРУКЦИИ
ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ МЕТОДОМ ОКСИТЕРМОГРАФИИ

А.Е. Зуев.....354
Михнева, Б.К.

НАБУХАЕМОСТЬ ПОЛИАКРИЛОВЫХ ГИДРОГЕЛЕЙ В РАСТВОРАХ ГИДРОКСИДА КАЛЬЦИЯ П.А. Петряева, А.А. Михайлова, О.В. Слепцова.....	356
АКРИЛОВЫЕ ГИДРОГЕЛИ ДЛЯ СТРУКТУРИРОВАНИЯ ПОЧВ, СИНТЕЗИРОВАННЫЕ В УСЛОВИЯХ ГЕТЕРОФАЗНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ А.С. Пешкова, Е.Е. Макарова, П.О. Кушев.....	357
КОМПЬЮТЕРНЫЙ СИНТЕЗ НАТУРАЛЬНОГО КАУЧУКА А.Ш. Садыков, В.М. Янборисов.....	358
АНАЛИЗ УРАВНЕНИЙ, ОПИСЫВАЮЩИХ ПРОЦЕСС ВЫСВОБОЖДЕНИЯ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ВЕЩЕСТВ ИЗ ПЛЕНОК НА ОСНОВЕ ХИТОЗАНА В УСЛОВИЯХ, МОДЕЛИРУЮЩИХ НАХОЖДЕНИЕ НА РАНЕВОЙ ПОВЕРХНОСТИ А.Р. Сахабутдинова, М.Ю. Лаздина, А.С. Шуршина.....	360
ИЗУЧЕНИЕ СТИМУЛ-ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ МИКРОГЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ N-ИЗОПРОПИЛАКРИЛАМИДА М.С. Серебрякова, П.О. Кушев.....	361
СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ИОНООБМЕННОЙ СМОЛЫ НА ОСНОВЕ АКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ Р.А. Сибгатуллин, А.А. Мухамедзянова.....	362
ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА ПОГЛОЩЕНИЯ И ВЫСВОБОЖДЕНИЯ БОРНОЙ КИСЛОТЫ АКРИЛОВЫМ ГИДРОГЕЛЕМ А.В. Скорлуханова, Е.И. Кузнецов, П.О. Кушев.....	364
ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ИМИДАЗОЛИЕВЫХ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ С РАЗЛИЧНОЙ ДЛИНОЙ АЛКИЛЬНОЙ ЦЕПИ НА ФОРМИРОВАНИЕ И СОРБИЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ АКРИЛАМИДНЫХ ГИДРОГЕЛЕЙ А.С. Смирнов, Е.А. Ефимова, Н.Л. Печникова.....	366
СИНТЕЗ ПРИВИТЫХ СОПОЛИМЕРОВ НАТРИЕВОЙ СОЛИ КАРБОКСИМЕТИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫ И N-ВИНИЛИМИДАЗОЛА МЕТОДОМ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ С ПЕРЕНОСОМ АТОМА А.В. Сорокин, М.С. Лавлинская.....	367

ОПТИМИЗАЦИЯ СОДЕРЖАНИЯ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНОГО МОДИФИКАТОРА В СОСТАВЕ ПЛЕНКИ НА ОСНОВЕ ХИТОЗАНА З.М. Улябаева, А.С. Шуршина.....	368
ИЗУЧЕНИЕ МОРФОЛОГИИ СОПОЛИМЕРОВ АНИЛИНА С 2-[2-ХЛОР-1-МЕТИЛБУТ-2-ЕН-1-ИЛ]АНИЛИНОМ Г.С. Усманова, И.А. Мустафина, А.Р. Ягафарова, Э.Р. Алексеева, Л.Р. Латыпова.....	369
ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ НОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ АНИЛИНА Г.С. Усманова, А.Б. Габитова, А.Р. Ягафарова, Э.Р. Алексеева, Л.Р. Латыпова.....	370
СВОЙСТВА И ПОЛУЧЕНИЯ ГИДРОГЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ КРАХМАЛА И ЛИМОННОЙ КИСЛОТЫ П.Д. Филонова, В.И. Маркин.....	371
ВЛИЯНИЕ МОДИФИЦИРУЮЩИХ ДОБАВОК НА ПРОЦЕСС ВЫСВОБОЖДЕНИЯ ЛЕКАРСТВЕННОГО ПРЕПАРАТА ЦЕФАЗОЛИНА ИЗ ЖИДКИХ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ФОРМ НА ОСНОВЕ ПЕКТИНА А.Р. Шабутдинова, М.А. Афанасьева, Е.И. Кулиш.....	373
ИЗУЧЕНИЕ РЕОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПЕКТИНА В ПРИСУТСТВИИ СОРБИТОЛА Л.З. Шайхразиева, М.Ю. Лаздина, М.А. Афанасьева.....	374
ОПТИМИЗАЦИЯ СОДЕРЖАНИЯ КОНСЕРВАНТА В СОСТАВЕ ПИЩЕВОЙ ПЛЕНКИ НА ОСНОВЕ ПЕКТИНА Р.В. Юсупова, А.С. Шуршина.....	375
СИНТЕЗ ГИПЕРРАЗВЕТВЛЕННОГО ПОЛИАМИНОКАРБОНАТА ПЕРВОЙ ГЕНЕРАЦИИ С КОНЦЕВЫМИ ГИДРОКСИЛЬНЫМИ ГРУППАМИ Б.Р. Яруллин, А.Ф. Максимов, Х.Е. Харлампида, Г.А. Кутырев.....	376

Научное издание

**ДОСТИЖЕНИЯ МОЛОДЫХ УЧЕНЫХ:
ХИМИЧЕСКИЕ НАУКИ**

*Тезисы докладов
VIII Всероссийской (заочной)
молодежной конференции
(г. Уфа, 25 – 26 мая 2023 г.)*

*За достоверность информации, изложенной в статьях,
ответственность несут авторы.
Статьи публикуются в авторской редакции*

Подписано в печать 22.05.2023 г. Формат 60x84/16.
Усл. печ. л. 23,23. Уч.-изд. л. 24,24.
Тираж 300 экз. (1-й завод 25 экз.). Изд. № 14. Заказ 82.

*Редакционно-издательский центр
Уфимского университета науки и технологий
450076, РБ, г. Уфа, ул. Заки Валиди, 32.*

*Отпечатано на множительном участке
Уфимского университета науки и технологий
450008, РБ, г. Уфа, ул. Карла Маркса, 12.*