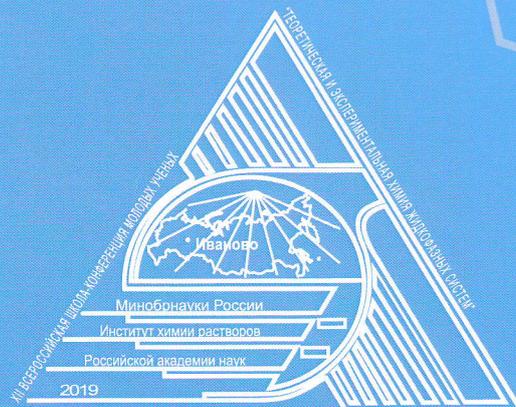


ХII ВСЕРОССИЙСКАЯ ШКОЛА-КОНФЕРЕНЦИЯ МОЛОДЫХ УЧЕНЫХ



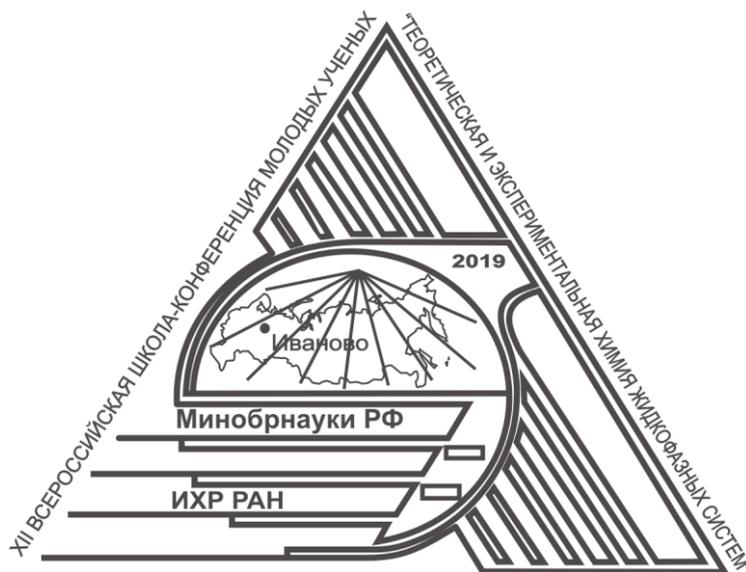
“ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ХИМИЯ ЖИДКОФАЗНЫХ СИСТЕМ” (КРЕСТОВСКИЕ ЧТЕНИЯ)

7 - 11 октября 2019 г.

ТЕЗИСЫ ДОКЛАДОВ

ИВАНОВО

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук



**ХII ВСЕРОССИЙСКАЯ ШКОЛА - КОНФЕРЕНЦИЯ
МОЛОДЫХ УЧЕНЫХ
"ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ХИМИЯ
ЖИДКОФАЗНЫХ СИСТЕМ"
(КРЕСТОВСКИЕ ЧТЕНИЯ)**

**7 -11 октября 2019 г.
Иваново**

ОРГАНИЗАЦИОННЫЙ КОМИТЕТ:

Председатель организационного комитета

Киселев М.Г. – д.х.н., ИХР РАН, Иваново

Ученый секретарь:

Манин А.Н. – к.х.н., ИХР РАН, Иваново

Члены организационного комитета:

Агафонов А.В. – д.х.н., проф., ИХР РАН, Иваново

Алексеева О.М. – к.б.н., ИБХФ РАН, Москва

Антина Л.А. – к.х.н., ИХР РАН, Иваново

Бичан Н.Г. – к.х.н., ИХР РАН, Иваново

Будков Ю.А. – д.ф.-м.н., доц. ИХР РАН, Иваново

Бурилов В.А. – к.х.н., КФУ, Казань

Бутман М.Ф. – д. ф.-м.н., проф., ИГХТУ, Иваново

Гамов Г.А. – к.х.н., ИГХТУ, Иваново

Груздев М.С. – к.х.н., ИХР РАН, Иваново

Захаров А.Г. – д.х.н., ИХР РАН, Иваново

Иванов К.В. – к.х.н., ИХР РАН, Иваново

Койфман О.И. – чл.-корр. РАН, ИГХТУ, Иваново

Колкер А.М. – д.х.н., проф., ИХР РАН, Иваново

Ксенофонтов А.А. – ИХР РАН, Иваново

Кудрякова Н.О. – к.т.н., ИХР РАН, Иваново

Куликова О.М. – к.х.н., ИХР РАН, Иваново

Лебедева Н.Ш. – д.х.н., доц., ИХР РАН, Иваново

Ломова Т.Н. – д.х.н., проф., ИХР РАН, Иваново

Мамардашвили Н.Ж. – д.х.н., проф., ИХР РАН, Иваново

Одинцова Е.Г. – ИХР РАН, Иваново

Пидько Е.А. – к.х.н., проф., ИТМО, Санкт-Петербург

Пророкова Н.П. – д.т.н., проф., ИХР РАН, Иваново

Рычков Д.А. – к.х.н., ИХТТМ СО РАН, Новосибирск

Сафонова Л.П. – д.х.н., проф., ИХР РАН, Иваново

Суров А.О. – к.х.н., ИХР РАН, Иваново

Терехова И.В. – д.х.н., доц., ИХР РАН, Иваново

Ходов И.А. – к.ф.-м.н., доц., ИХР РАН, Иваново

Чибиряев А.М. – к.х.н., доц., НИОХ СО РАН, Новосибирск

Чуев Г.Н. – д.ф.-м.н., ИТЭБ РАН, Москва

Члены локального оргкомитета:

Каликин Н.Н. – ИХР РАН, Иваново

Белов К.В. - ИвГУ, Иваново

Соборнова В.В. - ИГХТУ, Иваново

**ОСОБЕННОСТИ КИНЕТИКИ КИСЛОТНО-ОСНОВНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ
ОКТА(М-ТРИФТОРМЕТИЛФЕНИЛ)ПОРФИРАЗИНА С АЗОТСОДЕРЖАЩИМИ
ОСНОВАНИЯМИ В СИСТЕМЕ БЕНЗОЛ - ДМСО**

Аганичева К.А., Осипова Г.В., Петров О.А.

Ивановский государственный химико-технологический университет

ksenija617@yandex.ru

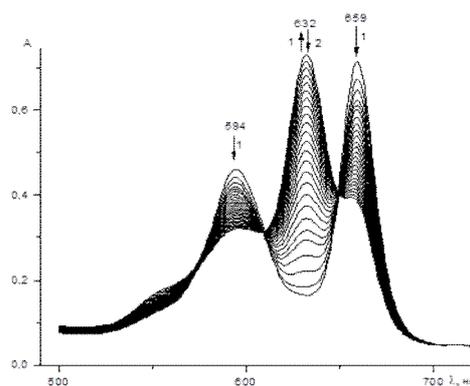
Одним из свойств порфиразинов является их способность вступать в кинетически контролируемые кислотно-основные взаимодействия с кислород- и азотсодержащими основаниями с образованием различных по устойчивости комплексов с переносом протонов. В работе изучено взаимодействие окта(м-трифторметилфенил)порфиразиона с азотсодержащими основаниями (В) в системе бензол-диметилсульфоксид (ДМСО). В качестве В были взяты пиридин (Py), 2-метилпиридин (MePy), морфолин (Mor) и пиперидин (Pip).

Спектрофотометрическими исследованиями установлено, что кинетически контролируемое взаимодействие $H_2Pa(C_6H_4CF_3)_8$ с морфолином и пиперидином наблюдается только в системе бензол – 5% ДМСО при $C_{Mor}^0 > 2.30$ и $C_{Pip}^0 > 0.65$ моль/л. В электронном спектре поглощения (ЭСП) $H_2Pa(C_6H_4CF_3)_8$ ($\lambda_I=659$, $\lambda_{II}=594$ нм) независимо от природы основания с течением времени наблюдается рост интенсивности полосы поглощения при $\lambda=632$ нм на фоне уменьшения интенсивности полос поглощения λ_I и λ_{II} . Это указывает на повышение симметрии макроциклического π -хромофора молекулы от D_{2h} до D_{4h} (рис. 1).

Кинетические исследования показали, что реакция $H_2Pa(C_6H_4CF_3)_8$ с В в системе бензол – 5% ДМСО имеет первый порядок по NH-кислоте и близкий к единице по морфолину и пиперидину.

Реакция переноса протонов от $H_2Pa(C_6H_4CF_3)_8$ к морфолину и пиперидину характеризуется достаточно низкими значениями констант скоростей, не свойственными для большинства относительно простых жидкофазных кислотно-основных систем.

Максимальной реакционной способностью при взаимодействии с $H_2Pa(C_6H_4CF_3)_8$ обладает пиперидин ($pK_a = 11.23$), который является достаточно сильным акцептором протона и имеет стерически доступный атом азота, находящийся в пирамидальной конфигурации. Введение в четвертое положение пиперидинового цикла дополнительного гетероатома кислорода не влияет на пространственное строение амина, однако приводит к понижению pK_a на ~ 2.5 единицы. В результате этого при переходе от пиперидина к менее протонакцепторному морфолину ($pK_a = 8.50$) величина k^{298} уменьшается в ~7 раз на фоне незначительного роста величин E_a и ΔS^\ddagger процесса. Уменьшение pK_a оснований на ~ 6 единиц в ряду $Pip \rightarrow Mor \rightarrow MePy \rightarrow Py$ приводит к дальнейшему ингибированию реакции переноса протона от кислоты к основанию, причем таким образом, что кинетически контролируемое кислотно-основное взаимодействие $H_2Pa(C_6H_4CF_3)_8$ с пиридином ($pK_a = 5.23$) и 2-метилпиридином ($pK_a = 6.00$) в системе бензол – 5% ДМСО не наблюдается.



Изменение ЭСП $H_2Pa(C_6H_4CF_3)_8$ в присутствии морфолина в течение 30 мин при 323 К и $C_{Mor} = 10.90$ (моль/л) в системе бензол – 5% ДМСО

**УСТАНОВЛЕНИЕ ГЕОМЕТРИИ МОЛЕКУЛЫ АРБИДОЛА В ДИОКСИДЕ УГЛЕРОДА ПРИ
СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРАХ СОСТОЯНИЯ МЕТОДОМ ЯМР СПЕКТРОСКОПИИ**

Белов К.В.^{1,2}, Ходов И.А.^{1,3}, Дышин А.А.¹, Хафизова А.А.³, Юльметов А.Р.³, Киселев М.Г.¹

¹Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук, Иваново, Россия

²Ивановский государственный университет, Иваново, Россия

³Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань, Россия

iakh@isc-ras.ru

Одним из наиболее распространенных противовирусных препаратов является умифеновир, более известный как арбидол. Данный синтетический препарат был разработан более 30 лет назад для борьбы с сезонным вирусом гриппа. На сегодняшний день установление особенностей структуры арбидола является необходимым этапом для определения способов модификации данного соединения. В последнее время все большую актуальность принимают исследования структуры биологически активных

Секция 1. Стеновые доклады

соединений в растворителях при сверхкритических параметрах состояния. Целью данной работы является установление особенностей структуры арбидола в scCO_2 методом ядерного магнитного резонанса. Выбор растворителя обусловлен его специфическими физико-химическими свойствами, такими как негорючесть, нетоксичность, относительная инертность в химических процессах и экономической выгодой.

В ходе работы был получен ряд 1D и 2D ЯМР спектров арбидола в scCO_2 , проведено отнесение резонансных сигналов и установлена однозначная структура исследуемого соединения.

Работа выполнена на УНУ «Флюид-Спектр» при финансовой поддержке РФФИ (проект № 18-29-06008). Частичное финансирование производилось за счет гранта Президента РФ для государственной поддержки молодых российских ученых – кандидатов наук: МК-1409.2019.3.

1. J. Blaising, S.J. Polyak, E.I. Pecheur, *J. Antiviral Research*, **2014**, 107, 84-94.
2. S.L. Fink, L. Vojtech, J. Wagoner, N.S.J. Slivinski, K.J. Jackson, R. Wang, S. Khadka, P. Luthra, C.F. Basler, S.J. Polyak, *J. Scientific Reports*, **2018**, 8, 8989

ЗАВИСИМОСТЬ ДИНАМИЧЕСКОЙ НЕЖЕСТКОСТИ МОЛЕКУЛ ОТ ДЛИНЫ РАДИКАЛА $-\text{OC}_n\text{H}_{2n+1}$

Бубнова К.Е.¹, Гиричева Н.И.², Гиричев Г.В.¹

¹ Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

² Ивановский государственный университет, Иваново, Россия

31ksenia@mail.ru

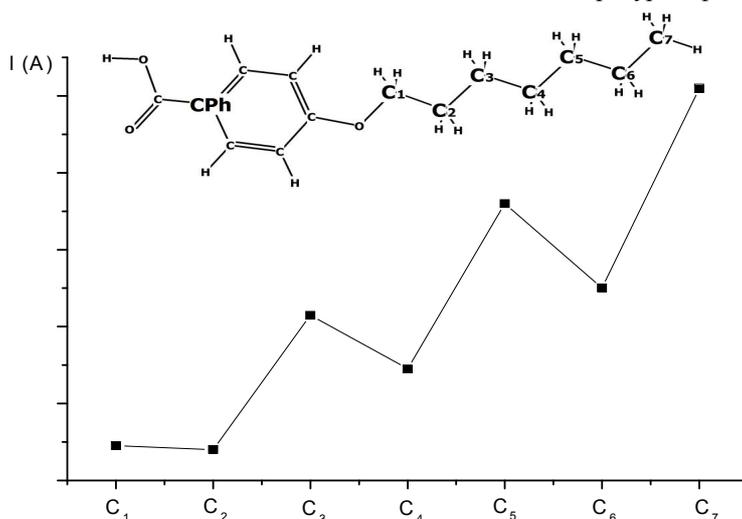
При теоретическом рассмотрении кристаллических и жидкокристаллических (ЖК) систем для их моделирования и объяснения возможных механизмов фазовых переходов часто используется модель жесткого тела, в которой пренебрегается внутримолекулярными колебаниями. В данной работе для гомологов n - n -алкилоксибензойных кислот с $n = 3, n = 4, n = 7$ выполнен расчет внутримолекулярных амплитуд колебаний по программе SHRINK с использованием силового поля, полученного методом DFT/B97D/6-311++G**.

При удлинении углеводородного радикала амплитуды колебаний для однотипных пар атомов $l(\text{C}_{\text{ph}} \cdots \text{C}_1)$, $l(\text{C}_{\text{ph}} \cdots \text{C}_2)$, $l(\text{C}_{\text{ph}} \cdots \text{C}_3)$, $l(\text{C}_{\text{ph}} \cdots \text{C}_4)$ в разных кислотах практически не меняются. Однако в значениях амплитуд наблюдается интересная тенденция, подобная четно-нечетному эффекту для температур фазовых переходов в жидкокристаллических системах.

Рис.1. Амплитуды колебаний $l(\text{C}_{\text{ph}} \cdots \text{C}_i)$ в n - n -гептилоксибензойной кислоте ($T = 420 \text{ K}$)

Амплитуды колебаний $l(\text{C}_{\text{ph}} \cdots \text{C}_i)$, где i - нечетное, оказываются больше амплитуд колебаний $l(\text{C}_{\text{ph}} \cdots \text{C}_i)$, где i - четное (рис.1). То есть амплитуды колебаний концевой группы CH_3 относительно фенильного фрагмента для четных гомологов кислоты оказываются меньше, чем для нечетных гомологов.

Между амплитудами колебаний концевых атомов заместителя и температурой фазовых переходов $N \rightarrow I$



прослеживается отчетливая корреляция. Чем больше данная амплитуда колебаний, тем ниже температура фазового перехода «нематик-изотроп» $T_{N \rightarrow I}$.

Таким образом, четно-нечетный эффект связан не только с геометрическим и электронным строением заместителей в мезогенах, но и с ядерной динамикой заместителей.