

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

**ПРОБЛЕМЫ И ДОСТИЖЕНИЯ ХИМИИ
КИСЛОРОД- И АЗОТСОДЕРЖАЩИХ
БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ СОЕДИНЕНИЙ**

*Сборник тезисов
VI Всероссийской молодежной конференции
(г. Уфа, 17 – 18 ноября 2022 г.)*

Уфа
РИЦ УУНИТ
2022

УДК 547
ББК 24.2
П78

Редакционная коллегия:

д-р хим. наук, профессор **Р.Ф. Талипов** (*отв. ред.*);
д-р хим. наук, профессор **Р.М. Ахметханов**;
д-р хим. наук, профессор **А.Г. Мустафин**;
д-р хим. наук, профессор **Ю.С. Зимин**;
д-р хим. наук, профессор **Э.Р. Латыпова**;
канд. хим. наук, доцент **А.Х. Фаттахов**;
канд. хим. наук, доцент **И.В. Сафарова**;
ассистент **Ю.З. Мартынова**;
ассистент **Т.Т. Садыков**

Проблемы и достижения химии кислород- и азотсодержа-
П78 **щих биологически активных соединений:** сборник тезисов
VI Всероссийской молодежной конференции (г. Уфа, 17 – 18 ноября
2022 г.) / отв. ред. Р.Ф. Талипов. – Уфа: РИЦ УУНиТ, 2022. – 220 с.
ISBN 978-5-7477-5555-0

В сборнике представлены материалы конференции, которая проводилась 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 химии кислород- и азотсодержащих биологически активных соединений.

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

Тексты воспроизводятся с представленных авторами оригиналов.

ISBN 978-5-7477-5555-0

УДК 547
ББК 24.2

© УУНиТ, 2022

Секция I. Синтез и превращения кислород- и азотсодержащих органических соединений

ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНАЯ ОКСАЦИКЛИЗАЦИЯ В АДДУКТЕ
МИХАЭЛЯ ЛЕВОГЛЮКОЗЕНОНА И
КАРБОЭТОКСИЦИКЛОДОДЕКАНОНА

Р.Р. Абдуллин¹, Ю.С. Галимова², Л.Х. Файзуллина², Ф.А. Валеев²

¹Башкирский государственный университет, Уфа, Россия

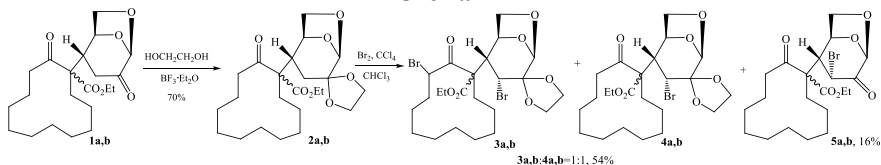
²Уфимский институт химии УФИЦ РАН, Уфа, Россия

Фурановый цикл входит в состав молекулы целого ряда биологически активных природных соединений самого разнообразного структурного типа. Помимо хорошо известного мускарина и родственных соединений, а также целого класса бутенолидов, сам фуран и его тетрагидропроизводное составляют структуру большого числа морских полициклических терпеноидов [1,2].

Ранее при разработке методов синтеза хиральных макролидов в качестве базисного соединения мы использовали аддукт Михаэля левоглукозенона и циклододеканона [3]. Кроме того, нам удалось реализовать внутримолекулярную альдольную циклизацию этого соединения в 14-членный карбоцикл с кетонным мостиком [4]. Рассматривая этот аддукт с точки зрения его использования в синтезе полициклического аннелированного тетрагидрофурана, можно заметить, что его 1,5-дикетонный фрагмент перспективен для его замыкания в центральный тетрагидрофурановый цикл, аннелированный макроциклом с одной-, и сахарным остатком с другой стороны. К сожалению, наши попытки осуществить это внутримолекулярное превращение путем енолизации оказались безуспешны и более перспективным приёмом для этого, на первый взгляд, казалось использование его α -бромпроизводного по карбоциклическому фрагменту. Синтез последнего проблематичен вследствие низкой региоселективности бромирования циклогексанового фрагмента, поэтому более подходящим оказался аддукт Михаэля левоглукозенона и карбоэтоксикаклододеканона.

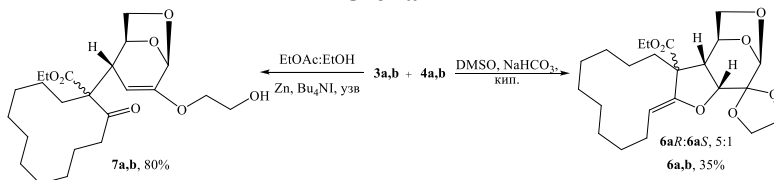
С целью исключения ретро-реакции Михаэля кетогруппу углеводного фрагмента в диастереомерных аддуктах **1a,b** селективно блокировали в виде диоксоланов **2a,b** [5]. Бромирование соединений **2a,b** молекулярным бромом в присутствии CCl_4 в хлороформе привело к α -бромпроизводным **3a,b** и **4a,b** с выходом 54%; из реакционной массы был выделен также продукт бромирования-снятия диоксолановой группы – дикетобромид **5a,b** (Схема 1).

Схема 1



Кипячение раствора трудноразделяемой смеси диастереомерных диоксоланов **3a,b** и **4a,b** в DMSO в присутствии NaHCO_3 [6] привело к фурановому производному **6a,b**. Ультразвуковое облучение диастереомерной смеси **3a,b** и **4a,b** с $\text{Zn-Bu}_4\text{NI}$ [7,8] в растворе EtOAc-EtOH привело к диастереомерным енолэфирам **7a,b** (Схема 2).

Схема 2



Таким образом, в результате дегидробромирования диоксолановых производных диастереомерных аддуктов Михаэля левоглокозенона и карбэтоксиклододеканона удалось осуществить синтез полициклической системы с центральным тетрагидрофурановым фрагментом.

Анализы выполнены на оборудовании ЦКП «Химия» УФИХ РАН и РЦКП «Агидель» УФИЦ РАН. Работа выполнена по теме госзадания № 122031400259-1.

Литература

1. Faulkner D.J. Marine natural products: metabolites of marine invertebrates // *Nat.Prod.Rep.* – 1984. – V. 1. – P. 551-598.
2. Faulkner D.J. Marine natural products // *Nat.Prod.Rep.* – 1986. – V. 3. – P. 1-34.
3. Халилова Ю.А., Спирихин Л.В., Салихов Ш.М., Валеев Ф.А. Элеутезиды и их оксааналоги V. Лактоны среднего и большого размера циклов на основе левоглокозенона // *Журнал органической химии.* – 2014. – Т. 50. – №. 1. – С. 117-127.
4. Faizullina L.Kh., Khalilova Yu.A., Valeev F.A. Intramolecular aldol condensation of Michael adduct levoglucosenone and cyclododecanone // *Mendeleev Commun.* – 2021. – V. 31. – P. 493-494.
5. Файзуллина Л.Х., Галимова Ю.С., Салихов Ш.М., Валеев Ф.А. Аддукты Михаэля левоглокозенона с α -карбэтокси- и –нитроциклододеканонами: их превращение в хиральные макролиды // *Химия гетероциклических соединений.* – 2020. – Т.56. – С. 1434-1439.
6. Cambie R. C., Gallagher R. T. Chemistry of the podocarpaceae — XVI: Heterolytic fragmentation of 6 α -bromo-7-oxototarol // *Tetrahedron.* – 1968. – V. 24. – P. 4631-4640.
7. Koryta J., Vavricka S. Influence of adsorption of tetrabutylammonium ion on the discharge of zinc ion // *J. Electroanalyt. Chem.* – 1965. – V. 10. – P. 451-456.
8. Han B. H., Boudjouk Ph. Organic sonochemistry. Ultrasound-promoted reaction of zinc with. α , α' -dibromo-*o*-xylene. Evidence for facile generation of *o*-xylene // *J. Org. Chem.* – 1982. – P. 751-752.

© Р.Р. Абдуллин, Ю.С. Галимова, Л.Х. Файзуллина, Ф.А. Валеев, 2022 г.

УДК 547.781.4

ИЗУЧЕНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ 2,4,5-ТРИБРОМ-1-(1,1-ДИОКСОТИЕТАНИЛ-3)ИМИДАЗОЛА С ТИОГЛИКОЛЕВОЙ КИСЛОТОЙ

Е.С. Акимова, И.М. Шарипов

Башкирский государственный медицинский университет, Уфа, Россия

Поиск новых биологически активных веществ, обладающих высокой биологической активностью и малой токсичностью является основной задачей современной фармации. Препараты имидазола обладают противогрибковым, антисептическим, антитиреоидным, антипротозойным, а также сосудосуживающим действием [1]. Недостаточное количество информации о синтезе и биологической активности титаносодержащих производных имидазола делает разработку синтеза, изучение химических, физико-химических, а также биологической активности актуальным.

С целью изучения свойств 2,4,5-трибром-1-(1,1-диоксотиетанил-3)имидазола (соединение 1) нами проведена реакция последнего с тиогликолевой кислоты.

Известно, что взаимодействие тиогликолевой кислоты с галогенпроизводными титаносодержащих гетероциклов приводит к замещению атома галогена [2]. Однако при кипячении соединения 1 с 2-кратным мольным избытком тиогликолевой кислоты в присутствии 3-кратного избытка щелочи в этаноле замещения атома брома в положении 2 имидазольного кольца не происходит. Наблюдается элиминирование титандиоксидного цикла и образуется 2,4,5-трибромимидазол (соединение 2), что подтверждается данными ТСХ и ИК-спектроскопии (рис.1). Характеристики синтезированных соединений приведены в таблице.

№ п/п	Соединение	Брутто-формула	Молярная масса, г/моль	Выход, (%)	Тпл., °С	Rf
1.	1	$C_6H_5Br_3N_2O_2S$	408,9	69,4	213,3-214,1	0,24
2.	2	$C_3HBr_3N_2$	304,7	65,6	214,9-215,1	0,62

Примечание: хроматография с системе хлороформ: этанол = 9:1

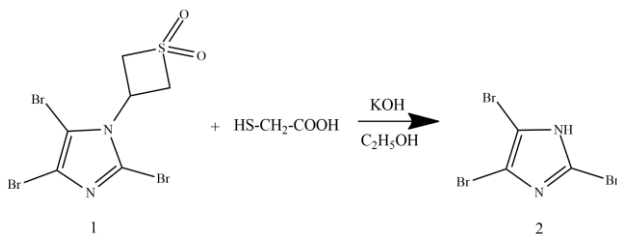


Рис.1. Реакция соединения 1 с тиогликолевой кислотой.

Так же нами был проведен прогноз биологической активности соединений 1 и 2 в интернет-версии программы PASS [3]. В результате прогноза установлено, что данные соединения могут являться ингибиторами фосфодиэстеразы и антиоксидантами. Соединение 2 так же может проявлять активность как ингибитор хлоридпероксидазы, ингибитор НАДФН-пероксидазы, ингибитор сахаропепсина, а также антипаркинсоническую активность.

Литература:

1. Машковский, М.Д. Лекарственные средства// М.Д. Машковский. – 16-е изд. – М.: ООО «Издательство Новая волна», 2019. – 1216.
2. Синтез и гемореологические свойства новых производных 1,2,4-триазола / Е. Э. Клен, Ф. А. Халиуллин, А. А. Спасов [и др.] // Химико-фармацевтический журнал. – 2008. – Т. 42. – № 9. – С. 15-17.
3. URL: <http://www.pharmaexpert.ru/> (дата обращения: 15.04.2022)

© Е.С. Акимова, И.М. Шарипов, 2022 г.

УДК 661.235.2

ПОЛУЧЕНИЕ ДИСУЛЬФИДА NAC₂ НА ОСНОВЕ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ТИОЛОВ

Ю.О. Албутова, Л.Г. Кузина, Т.В. Берестова
Башкирский государственный университет, Уфа, Россия

Оптимизация синтеза дисульфидов, обладающих биологической активностью, является важной и актуальной задачей современной фармацевтической химии.

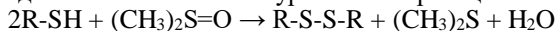
Известно, что тиоловые (-SH) группы непосредственно реагируют с диметилсульфоксидом (ДМСО) с образованием дисульфидов, включающих -S-S-связь [1]. Дисульфидная -S-S-связь участвует в таких важных процессах, как образование и стабилизация белка, а также передача импульсного сигнала в клетки.

С целью получения биологически активных соединений с -S-S-связью на основе биологически активных тиолов, в настоящей работе была проведена оптимизация методики их синтеза. Реакцию проводили путем взаимодействия N-ацетил-L-цистеина (NAC) с ДМСО в мягких условиях [2] (таблица).

Таблица. Условия проведения реакций и выход димеров по S-S-связи

Реагенты	Соотношение реагентов	Температура, °С	Время реакции, ч	Выход, %
NAC:ДМСО	2:1	25	24	99
	2:1	25	3	96
	2:1,1	25	3	93
	2:0,9	25	3	99
	2,1:1	25	3	99
	1,9:1	25	3	87
	2:1	30	3	92

Синтез проводили в соответствии с уравнением реакции:



Установлено, что в данной реакции в качестве основного продукта реакции образуется димер по -S-S-связи N-ацетил-L-цистин (NAC₂) с выходом, достигающим 99%.

Реакция NAC с ДМСО изучена в зависимости от условий проведения реакции (таблица). Показано, что соотношение реагентов 2:1 является наиболее оптимальным для проведения синтеза димера по -S-S-связи.

Литература

1. Berestova, T.V., Nizametdinova, L.A., Lusina, O.V., Lobov, A.N., Mustafin, A.G. Analysis of the products from the Reaction of L-cysteine with Fe(III) Compounds in Acidic Medium // J. of Appl. Spectrosc. – 2022. – v. 89(1). - pp. 18–23.
2. Papanyan, Z. Detection of Oxidation of L-Cysteine by Dimethyl Sulfoxide in Aqueous Solutions by IR Spectroscopy // J. of Appl. Spectrosc. – 2013. – v. 80(5). - pp. 775–778.

© Ю.О. Албутова, Л.Г. Кузина, Т.В. Берестова, 2022 г.

УДК 547.813.3:541.49:54-386

АРИЛМЕТИЛЕНБИС-4-ГИДРОКСИ-6-МЕТИЛ-2H-ПИРАН-2-ОНЫ В РЕАКЦИИ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ С ХЛОРИДОМ ПАЛЛАДИЯ(II)

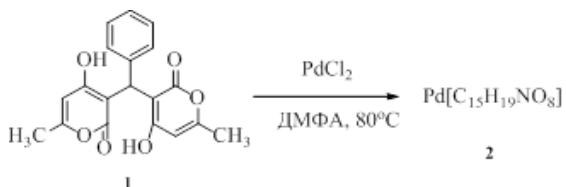
Е.М. Арязмова, О.А. Мажукина, А.Ю. Егорова

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

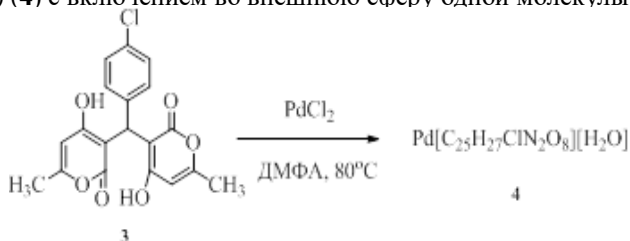
Широкое применение комплексов переходных металлов в биохимии делает актуальными исследования, направленные на получение и изучение свойств новых гетеросистем лиганд-металл. При этом синтез органических комплексных соединений переходных металлов, имеющих в своем составе кислород, вызывает интерес благодаря широкому спектру биологической активности лигандов, в том числе включающих в координационную сферу 2H-пиран-2-оны. Чрезвычайно обширна возможность их применения в фармакологии и медицине [1,2]. Комплексы 2H-пиран-2-онов и их конденсированных аналогов – 2H-хромен-2-онов с такими металлами как железо (III), никель (II), медь (II), палладий(II) обладают антимикробной [3,4], противоопухолевой [5,6], противогрибковой [7] активностями.

В настоящей работе представлены данные исследования реакции комплексообразования 3,3'-(фенилметил)бис(4-гидрокси-6-метил-2H-пиран-2-она) и 3,3'-[(4-хлорфенил)метил]бис(4-гидрокси-6-метил-2H-пиран-2-она) с хлоридом палладия(II).

При проведении реакции 3,3'-(фенилметил)бис(4-гидрокси-6-метил-2H-пиран-2-она) (1) с хлоридом палладия(II) в диметилформамиде первоначально имеет место ретро-расщепление исходного субстрата до 4-гидрокси-6-метил-2H-пиран-2-она с последующим комплексообразованием двух молекул последнего за счет енольных функциональных групп в комплексное соединение палладия(II) (2).



В введении в аналогичную реакцию 3,3'-[(4-хлорфенил)метил]бис(4-гидрокси-6-метил-2H-пиран-2-она) (**3**) в подобных условиях скелет исходной молекулы сохраняется образуя комплексное соединение палладия(II) (**4**) с включением во внешнюю сферу одной молекулы воды.



Строение полученных соединений подтверждено данными элементного анализа, ИК, ЯМР спектроскопии, дифференциально-термическим анализом.

Литература

- Jadhav S.M., Shelke V.A., Munde A.S., Shankarwar S.G. Synthesis, characterization, potentiometry, and antimicrobial studies of transition metal complexes of a tridentate ligand / *J. Coord. Chem.* - 2010. - V.63. - № 23. - P. 4153-4164.
- Faidallah, H.M., Khan K.A., Asiri A.M. Synthesis and characterization of a novel series of benzenesulfonylurea and thiourea derivatives of 2H-pyran and 2H-pyridine-2-ones as antibacterial, antimycobacterial and antifungal agents / *Europ. J. Chem.* - 2011. - V. 2. - №2. - P. 243-250.
- Barrero A.F., Oltra J.E., Herrador M.M., Cabrera E., Sanchez J.F., Quílez J.F. Gibberones: a-Pyrone from *Gibberella fujikuroi* / *Tetrahedron.* - 1993. - V. 49. - № 1. - P. 141-150.
- McCracken S.T., Kaiser M., Boshoff H.I., Boyd P.D.W., Copp B.R. Synthesis and antimalarial and antituberculosis activities of a series of natural and unnatural 4-methoxy-6-styryl-pyran-2-ones, dihydro analogues and photo-dimers / *Bioorg. & Med. Chem.* - 2012. - V. 20. - P. 1482-1493.
- Кейко Н.А., Степанова Л.Г., Воронков М.Г., Потапова Г.И., Гудртов Н.О., Трещалина Е.М. Синтез, ДНК-ингибирующая и противоопухолевая активность тиосемикарбазона 2-формил-2,5-диметокси-2,3-дигидро-4H-пирана, его этильного аналога и медного комплекса / *Хим.-фарм. журнал.* - 2002. - Т. 36. - № 8. - С. 11-13.
- Budzisz E., Keppler B.K., Giester G., Wozniczka M., Kufelnicki A., Nawrot B. Synthesis, Crystal Structure and Biological Characterization of a Novel Palladium(II) Complex with a Coumarin-Derived Ligand / *Eur. J. Inorg. Chem.* - 2004. - P. 4412 - 4419.
- Patange V., Arbad B.R. Synthesis, spectral, thermal and biological studies of transition metal complexes of 4-hydroxy-3-[3-(4-hydroxyphenyl)-acryloyl]-6-methyl-2H-pyran-2-one / *J. Serb. Chem. Soc.* - 2011. - V.76. - № 9. - P. 1237-1246.

© Е.М. Арязмова, О.А. Мажукина, А.Ю. Егорова, 2022 г.

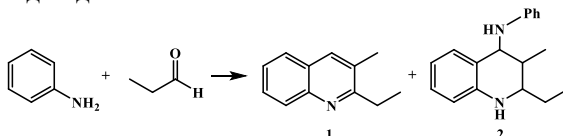
УДК 661.727

СИНТЕЗ ХИНОЛИНОВ В ПРИСУТСТВИИ ДЕАЛЮМИЛИРОВАННЫХ ОБРАЗЦОВ ИЕРАРХИЧЕСКОГО ЦЕОЛИТА H-ZSM-5

А.С. Артемьева, Р.З. Куватова, Н.Г. Григорьева
Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН, Уфа, Россия

Хинолины широко используются в фармакологии, химической и электронной промышленности [1]. В традиционных методах синтеза хинолинов применяются гомогенные катализаторы, которые приводят к многостадийности процесса, поэтому актуальной задачей является разработка гетерогенного способа получения хинолинов, в т.ч. на цеолитных катализаторах.

Цель работы – разработка гетерогенно-каталитического способа получения 2-этил-3-метилхинолина в присутствии цеолита с микро-мезо-макропористой структурой H-ZSM-5_h (Si/Al = 12), подвергнутого обработке лимонной кислотой (0.3 и 1.0 н водный раствор), в реакции анилина с пропионовым альдегидом:



20 мас. % цеолита, 160 °С, 6ч, анилин: пропаналь = 1:2 моль/моль, хлорбензол

Катализатор	Конверсия анилина, %	Селективность, %			Концентрация кислотных центров, мкмоль/г
		1	2	Другие	
H-ZSM-5 _h	92	47	1	52	728
H-ZSM-5 _h (0.3н)	91	41	3	29	546
H-ZSM-5 _h (1.0н)	88	35	8	31	490

В реакционной массе идентифицированы 2-этил-3-метилхинолин **1**, 2-этил-3-метил-N-фенил-1,2,3,4-тетрагидрохинолин-4-амин **2** и побочные продукты линейной конденсации альдегида с анилином (другие).

Исходный цеолит H-ZSM-5_h проявил наибольшую активность (конверсия анилина 92 %) и селективность в синтезе хинолина **1** (селективность 47 %). При увеличении концентрации лимонной кислоты, используемой для обработки цеолита, снижается концентрация кислотных центров в образцах, что, по видимому, приводит к уменьшению конверсии анилина и селективности по хинолину **1** (до 88 и 35 % соответственно).

Исследования по синтезу хинолинов выполнены в рамках работ по гранту РФФИ № 19-33-90030.

Литература

1. S. Kumar, S. Bawa, и H. Gupta Biological Activities of Quinoline Derivatives// Mini-Reviews in Medicinal Chemistry. – 2009. – Vol. 9. – № 14. – Pp. 1648–1654.

© А.С. Артемьева, Р.З. Куватова, Н.Г. Григорьева, 2022 г.

IN SILICO ДИЗАЙН ИНГИБИТОРОВ ТИРОЗИНКИНАЗЫ BCR-ABL С
МУТАЦИЕЙ T315I

О.А. Белякова, И.А. Конушкин, Н.А. Малов, С.Г. Кострюков
Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарёва,
Саранск, Россия

Исследование природы ингибирования опухолевых процессов малыми органическими молекулами изменило методологию разработки новых лекарственных препаратов для онкотерапии. Последние достижения в этой области связаны с созданием низкомолекулярных ингибиторов протеинкиназ – органических соединений, проявляющих противоопухолевую активность направленного действия.

Методами молекулярного моделирования (AutoDock Vina [1]) оценен потенциал ингибиторной активности более 150 известных ингибиторов тирозинкиназы Bcr-Abl в отношении нативной и мутантной (T315I) формы. Трехмерные структуры нативной и мутантной Abl-киназы заимствованы из комплексов фермента с понатинибом в кристалле (коды 3OXZ и 3OY3 соответственно в Банке данных белков PDB, <http://www.rcsb.org/pdb/>) [2]. Ячейка для докинга включала АТФ-связывающий карман фермента и представляла собой фрагменты структур нативной и мутантной Abl-киназы со следующими параметрами: нативная киназа – центр X = 14, Y = -5, Z = 16, размеры $\Delta X = 24$, $\Delta Y = 24$, $\Delta Z = 24$; мутантная киназа – центр X = 44, Y = 37, Z = 40, размеры $\Delta X = 28$, $\Delta Y = 26$, $\Delta Z = 26$.

Параметр, характеризующий полноту поиска (охват конформационного пространства), был задан равным 100. В качестве положительного контроля в расчетах использовали молекулу понатиниба [2].

В результате проведенных исследований были отобраны пять соединений-лидеров, которые, согласно расчетным данным, специфически и эффективно взаимодействуют с АТФ-связывающим карманом нативной и мутантной форм Abl-киназы и характеризуются низкими значениями K_d и свободной энергии связывания (табл. 1).

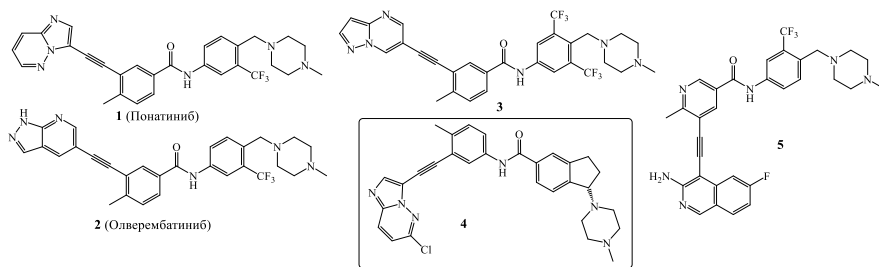


Таблица 1

№	ΔG , ккал/моль ¹	K_d , мкмоль ²	ΔG , ккал/моль ¹	K_d , мкмоль ²
	нативная Abl-киназа		мутантная Abl-киназа	
1	-12.0	0.005	-12.6	0.004
2	-12.7	0.004	-13.5	0.003
3	-13.2	0.003	-13.9	0.001
4	-11.5	0.011	-14.0	0.001
5	-11.7	0.009	-13.7	0.002

¹ Значения энергии связывания получены с помощью оценочной функции AutoDock Vina [1].

² Значения констант диссоциации рассчитаны с использованием оценочной функции NNScore 2.0 [3].

В таблице 2 представлены физико-химические параметры, которые обеспечивают принципиально важные для лекарства свойства [4].

Таблица 2

№	Формула	M	LogP	N доноров H-связи	N акцепторов H-связи
1	C ₂₉ H ₂₇ F ₃ N ₆ O	532,57	4.30	1	6
2	C ₂₉ H ₂₇ F ₃ N ₆ O	532,57	4.49	2	6
3	C ₃₀ H ₂₆ F ₆ N ₆ O	600,57	5.32	1	7
4	C ₃₀ H ₂₉ ClN ₆ O	525,05	4.25	1	4
5	C ₃₁ H ₂₈ F ₄ N ₆ O	576,60	4.76	2	6

Анализ данных этой таблицы показывает, что соединения **1-5** обладают молекулярной массой более 500 Да, что не удовлетворяет одному из пяти правила Липински, но остальные правила выполняются: липофильность (logP – коэффициент распределения вещества на границе раздела вода-октанол) менее 5, имеют менее пяти атомов-доноров водородной связи и суммарно не более 10 атомов азота и кислорода.

Наиболее перспективным с точки зрения преодоления мутации T315I является соединения **3** и **4**, имеющие наименьшую энергию связывания.

Литература

1. Trott O., Olson A.J. AutoDock Vina: improving the speed and accuracy of docking with a new scoring function, efficient optimization and multithreading. *J. Comput. Chem.* 2010. V. 31. P. 455-461. Doi: 10.1002/jcc.21334.
2. Zhou T., et al. Structural mechanism of the Pan BCR-ABL inhibitor ponatinib (AP24534): Lessons for overcoming kinase inhibitor resistance. *Chem. Biol. Drug Des.* 2011. V. 77. № 1. P. 1-11. Doi: 10.1111/j.1747-0285.2010.01054.x.
3. Durrant J.D., McCammon J.A. NNScore 2.0: A Neural-Network Receptor-Ligand Scoring Function. *J. Chem. Inf. Model.* 2011. V. 51. N 11. 2897-2903. Doi: 10.1021/ci2003889
4. Daina A., Michielin O., Zoete V. SwissADME: a free web tool to evaluate pharmacokinetics, drug-likeness and medicinal chemistry friendliness of small molecules. *Sci. Rep.* 2017. V. 7, ID 42717. Doi: 10.1038/srep42717.

УДК 541.14:547.551.2

ОСОБЕННОСТИ СИНТЕЗА НОВЫХ СПИРОЦИКЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ 11*H*-ИНДЕНО[1,2-*B*]ХИНОКСАЛИН-11-ОНОВ

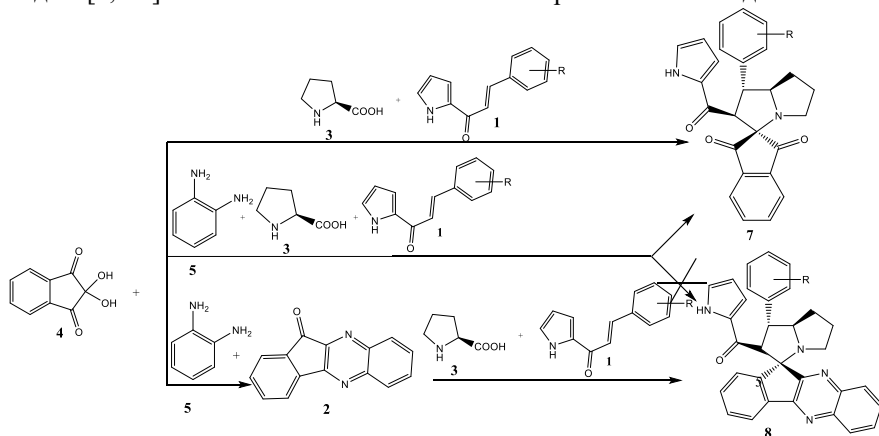
С.В. Борисова, А.С. Кочуков, В.В. Сорокин

Саратовский национальный исследовательский университет им. Н.Г.

Чернышевского, Саратов, Россия

Синтез спироциклических структур с помощью реакций согласованного циклоприсоединения приводит к в получению продуктов определённого регио- и стереохимического строения.

В продолжении наших работ по получению новых замещенных спиропирролидинов с использованием 3-фенил-1-(1*H*-пирролил)проп-2-енонов **1** [1] нами были выбраны новые азотетин-илиды, на основе 11*H*-индено[1,2-*b*]хиноксалин-11-она **2** в качестве карбонильного соединения.



Первоначально предполагалась, что требуемое карбонильное соединение **2** может быть получено *in situ* конденсацией нингидрина **4** и о-фенилендиамина **5**, однако в этом случае происходит в первую очередь образование пролинового илида нингидрина, вступающего в реакцию циклоприсоединения с дипольрофилом с получением продуктов **7**, что было доказано встречным синтезом. Spiро[инденохиноксалин-спиропирролидин]ы **8** удалось получить лишь с использованием 11*H*-индено[1,2-*b*]хиноксалин-11-она **2**. Взаимодействие происходит регио- и стереоселективно с сохранением конфигурации исходного енона с выходами 75-80%.

Литература

1. Борисова С.В., Сорокин В.В. Синтез новых спироиндолинопирролидинов // Журнал общей химии. – 92-1- 2021. – 1 с.

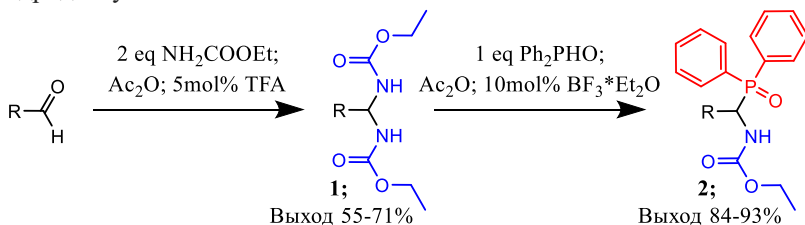
© С.В. Борисова, А.С. Кочуков, В.В. Сорокин, 2022 г.

СИНТЕЗ ЭТИЛ(1-{ДИФЕНИЛФОСФОРИЛ})КАРБАМАТОВ

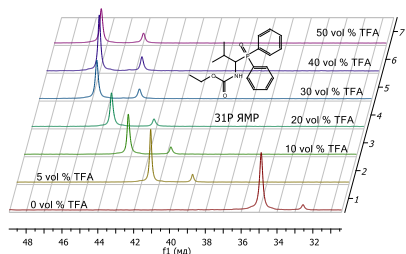
А.В. Бородачёв, В.В. Рагулин

Институт физиологически активных веществ ФГБУН ФИЦ проблем химической физики и медицинской химии РАН, Черноголовка, Россия

Соединения содержащие структурный фрагмент NH-CHR-PO представляют интерес как структурные аналоги природных α -аминокарбоновых кислот. В данной работе предложен метод синтеза этил(1-{дифенилфосфорил})карбаматов **2** из бискарбаматов **1** в среде уксусного ангидрида в условиях катализа кислотами Льюиса.



R	Продукт (Выход [%])	Продукт (Выход [%])
Ph	1a (66)	2a (88)
Me	1b (59)	2b (90)
i-Pr	1c (69)	2c (84)
(3-Me)Pr	1d (55)	2d (92)
(2-Me)Pr	1e (71)	2e (86)



Соединения **1a-e** и **2a-e** получены с хорошими выходами и охарактеризованы с помощью спектроскопии ЯМР ^{31}P , ^1H , ^{13}C и масс-спектрометрии высокого разрешения. Для кристаллов **2b** и **2e** был сделан рентгеноструктурный анализ.

В ЯМР спектрах **2** наблюдаются 2 набора сигналов, в соотношении $\sim 9:1$, связанные с син-анти изомерией карбаматной NH-CO связи. Конформерная природа сигналов подтверждается съёмкой ЯМР ^{31}P при разных температурах, с $T_c \sim 338\text{K}$ и $\Delta G \sim 17.8$ ккал/моль для **2d**. Так же обнаружена зависимость соотношения конформеров в растворе от содержания TFA, которая меняется в диапазоне от 9:1 до 4:1. В кристаллическом состоянии NH-CO связь находится в анти конформации.

Литература

1. Dmitriev M.E., Ragulin V.V. *Tetrahedron Lett.*, **2010**, 51, 2613-2616.

© А.В. Бородачёв, В.В. Рагулин, 2022 г.

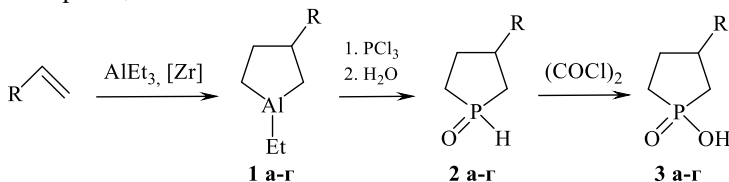
3-ЗАМЕЩЕННЫЕ 1Н-ФОСФОЛАНОКСИДЫ В СИНТЕЗЕ 1-ГИДРОКСИФОСФОЛАН ОКСИДОВ

Е.Ю. Булькина, И.Е. Алехина, А.Л. Махаматханова
Башкирский государственный университет, Уфа, Россия

В развитие проводимых исследований по разработке эффективных методов синтеза пятичленных циклических фосфорорганических соединений, нами разработан эффективный метод синтеза 3-замещенных 1-гидроксифосфолан оксидов исходя из 3-замещенных 1Н-фосфоланоксидов.

Исходные 1Н-фосфоланоксиды получали циклоалюминированием α -олефинов (гексена-1, октена-1, децена-1, аллилбензола) с помощью Et_3Al в присутствии 5 мол% Cr_2ZrCl_2 через стадию образования замещенных алюминациклопентанов **1 а-г**, которые без предварительного выделения вступают в реакцию с трихлоридом фосфора (CH_2Cl_2 , rt, 2h) и после гидролиза реакционной массы образуют целевые 1Н-фосфоланоксиды **2 а-г**. Реакции проводились в атмосфере инертного газа.

Установили, что при взаимодействии 3-замещенных 1Н-фосфоланоксидов **2 а-г** с оксалилхлоридом образуются 3-алкил(бензил)-1-гидроксифосфолан оксиды **3 а-г** с практически количественным выходом. Описанная в литературе методика для синтеза хлорангидридов ациклических диаллилфосфиновых кислот [1], в которой предлагается использование трехкратного избытка $(\text{COCl})_2$ и каталитических количеств ДМФА, была нами оптимизирована. Реакция идет без использования ДМФА с эквимольным количеством $(\text{COCl})_2$ в течение 1 часа и не сопровождается осмолением реакционной массы.



R = Bu (а), Hex (б), Oct (в), Bn (г)

Структура синтезированных фосфоланоксидов установлена с помощью масс-спектрометрии, ЯМР спектроскопии ^1H , ^{13}C , ^{31}P , а также двумерных гомоядерных(COSY) и гетероядерных (^1H - ^{13}C HSQC, ^1H - ^{13}C HMBC, ^1H - ^{31}P HMBC) корреляционных экспериментов.

Литература

1. Hetherington L., Greedy B., Gouverneur V. Ring-Closing Olefin Metathesis for the Synthesis of Phosphorus Containing Heterocycles. – Tetrahedron. – 2000. – Vol. 56. – P.2053.

© Е.Ю. Булькина, И.Е. Алехина, А.Л. Махаматханова, 2022 г.

СОПОСТАВЛЕНИЕ НЕКОТОРЫХ ПОЛИСАХАРИДНЫХ МАТРИЦ
ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ИНКАПСУЛИРОВАННЫХ ФОРМ АНТОЦИАНОВ

А.С. Бирюкова, Я.Ю. Саласина

ФГАОУ ВО «Белгородский государственный национальный
исследовательский университет», Белгород, Россия

Антоцианы (гликозилированные 2-фенилхромены) относятся к обширному классу флавоноидов с уникальными химическими свойствами. Это - биологически активные соединения с мощными антиоксидантными свойствами. Для антоцианов характерен целый ряд pH-зависимых форм, из которых хиноноидные заряженные и незаряженные формы имеют окраску от пурпурной до синих цветов, расширяя линейку красителей от красных флавилиевых форм (рис.1).

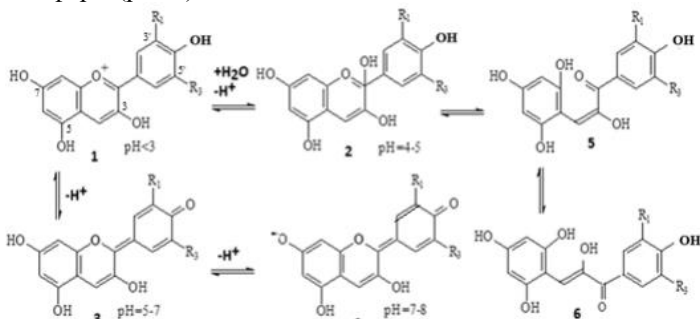


Рис. 1. Формы антоцианов в водных растворах с различным pH: 1 - флавилиевая форма, 2 - форма псевдооснования (полуацеталь), 3 - незаряженная хиноноидная форма, 4 - заряженная хиноноидная форма, 5,6 – *цис* и *транс*-халконные формы

Однако, переход от флавилиевой (наиболее стабильной) формы к остальным, включая незаряженные и заряженные хиноноидные, существенно снижается. Поэтому для стабилизации все окрашенные формы антоцианов необходимо перевести в сухое состояние, например, способом, получившим название инкапсулирование в полимерные матрицы, для получения природных красителей для пищевой, медицинской и косметической промышленности.

В полимерных матрицах антоцианы отделены друг от друга для предотвращения характерной для концентрированных растворов поликонденсации. Поэтому инкапсулированная флавилиевая форма имеет красную окраску с зависящими от строения антоцианов оттенками. В растворах при высоких концентрациях антоцианов окраска становится практически черной из-за межмолекулярного стекинга.

Для инкапсулирования необходима полимерная матрица, эффективно разделяющая молекулы антоцианов. К таковым относятся природные химически модифицированные полисахаридные полимеры. По литературным данным для инкапсулирования антоцианов используют натуральные полисахариды (гуммиарабик, смола гати, смола карая, агар-агар, агароид, альгинаты, каррагинаны, фуцеллараны, крахмалы: из кукурузы, картофеля, тапиока, ржи, гуар, тара, тамариндайвы, арабигогалактан, пектины), биосинтетические гидроколлоиды (декстрины, ксантан, кулдран, политран, геллан, пуллулан), полусинтетические или модифицированные гидроколлоиды производные целлюлозы (карбоксиметилцеллюлоза, метилцеллюлоза, ксипропилцеллюлоза, оксиэтилцеллюлоза), производные альгинатов (пропиленальгинат, пектин с небольшим содержанием метоксильных групп, оксипропилгуар).

Целью данной работы было исследование эффективности некоторых полисахаридов для инкапсулирования антоцианов во флавилиевой форме. Эффективность инкапсулирования в таком случае при одинаковой концентрации антоцианов может быть оценена по окраске полученных форм. Эффективность тем выше, чем светлее получающаяся красная окраска, поскольку при недостаточно полном разделении молекул антоцианов используемой матрицей возникающие из-за межмолекулярного стеклинга ассоциаты антоцианов приводят к появлению темных тонов.

На рис.2 представлены образцы, содержащие 5% (по массе) антоцианов цветков пиона.



Рис.2. Образцы с содержанием 5% (по массе) антоцианов при инкапсулировании в: *а* – мальтодекстрине, *б* – карбоксиметилцеллюлозе, *в* – пектине

Оказалось, что наиболее светлая окраска была получена при использовании матрицы из карбоксиметилцеллюлозы. Матрица из мальтодекстрина позволила получить образец с лишь немного более темной окраской. А в матрице из яблочного образец имел наиболее темную окраску, свидетельствуя о меньшей эффективности материала матрицы по отношению к разделению молекул антоцианов.

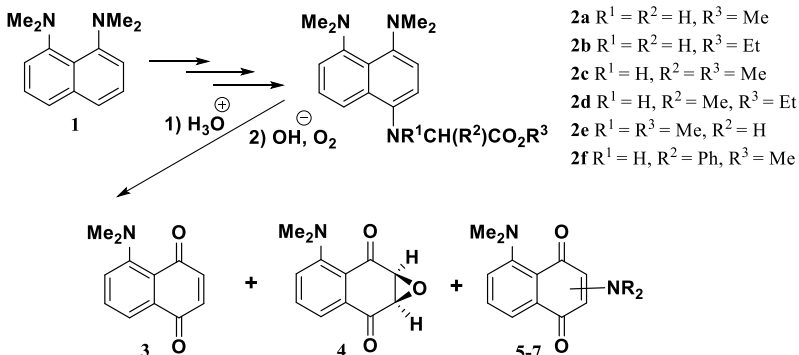
ПРОТОННЫЕ ГУБКИ КАК ОСНОВА ДЛЯ СИНТЕЗА
АЗОТСОДЕРЖАЩИХ 1,4-НАФТОХИНОНОВ

М.П. Власенко, А.Ф. Пожарский, Т.С. Жиленко

Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону, Россия

1,4-Нафтохиноны, как и хиноны в целом, широко представлены в растительном и животном мире, проявляя уникальное многообразие биохимически значимых свойств. Хиноны можно рассматривать как один из главных типов фармакофоров. Благодаря яркой и устойчивой окраске хиноны издавна используются различными народами для крашения шерсти, шёлка и кожи.

Работа посвящена открытой нами реакции автоокисления производных 1,8-бис(диметиламино)нафталина (протонной губки или ДМАН) **1** до неизвестного ранее 5-диметиламино-1,4-нафтохинона **3** с выходом до 60%. В качестве побочных продуктов образуются также эпоксид **4** и аминопроизводные хинона **5-7**. Необходимое условие реакции – наличие в положении 4 ДМАН аминокислотного остатка (**2a-f**), катализирующего процесс окисления. Рассмотрен механизм данной необычной реакции представляющий собой новый случай катализа с участием аминокислот.



Следует отметить, что несмотря на удивительное многообразие биохимически значимых свойств, проявляемых 1,4-нафтохинонами и хинонами в целом их азотсодержащие производные редко встречаются в природе и остаются крайне мало изученными. Предполагается, что полученные соединения представляют значительный интерес для последующего синтеза всевозможных полиядерных соединений.

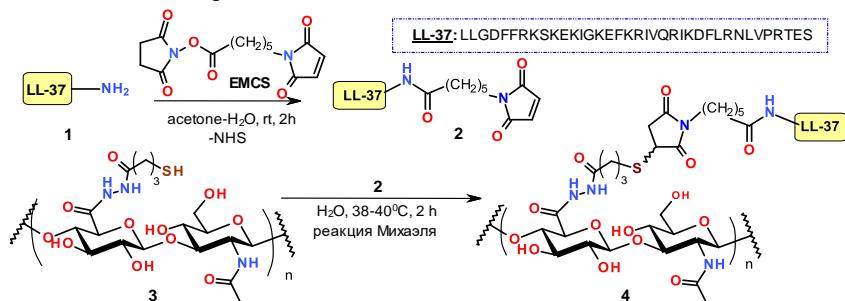
Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-23-00119, <https://rscf.ru/project/22-23-00119/>.

УДК 541.64:547.96

КОНЬЮГАТ ГИАЛУРОНОВОЙ КИСЛОТЫ И ПЕПТИДА LL-37
В КАЧЕСТВЕ АНТИМИКРОБНОГО ПОКРЫТИЯ ДЛЯ
МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ИМПЛАНТАТОВ

З.Р. Галимшина, Э.И. Алибаева, Г.У. Гильфанова, Л.В. Парфенова
Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН, Уфа, Россия

В продолжение работ по моделированию биологической активности поверхности металлических имплантатов [1] нами получен конъюгат на основе биосовместимой природной полимерной матрицы – гиалуроновой кислоты и антимикробного пептида LL-37.



На первом этапе осуществлен синтез конъюгата антимикробного пептида LL-37 **1** с малеимидным линкером N-ε-малеимидокапроилоксисукцинимидом (EMCS). На основе низкомолекулярной ГК ($M_w < 0.1$ MDa) предварительно было получено SH-производное полисахарида **3** со степенью замещения на уровне 40%, согласно известной методике [2]. Новая гибридная молекула **4** получена реакцией ГК-SH с N-малеимидным производным LL-37 в водной среде при температуре 38-40°C в течение 2 часов. Структура соединений доказана при помощи одно- и двумерной спектроскопии ЯМР. Конъюгат **4** представляет интерес в качестве биосовместимого антибактериального покрытия для металлических имплантатов.

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

Литература

1. Parfenova, L. V., Galimshina Z.R., Gil'fanova G.U., Alibaeva E.I., Danilko K.V., Pashkova T.M., Kartashova O.L., Farrakhov R.G., Mukaeva V.R., Parfenov E.V., Nagumothu R., Valiev R.Z. – Surfaces and Interfaces. – 2022. – V.28. – P.101678.
2. Vercruyse K.P., Marecek D.M., Marecek J.F., Prestwich G.D. – Bioconjugate Chemistry. –1997. –V. 8(5). – P. 686-694.

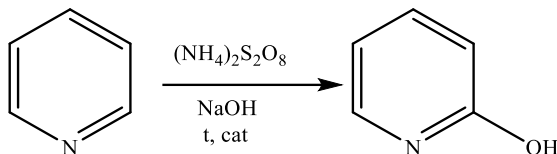
© З.Р. Галимшина, Э.И. Алибаева, Г.У. Гильфанова, Л.В. Парфенова, 2022 г.

ПЕРСУЛЬФАТНОЕ ОКИСЛЕНИЕ ПИРИДИНА

А.А. Гилимханова¹, Ю.З. Хазимуллина², А.Р. Гимадиева²¹Башкирский государственный университет, Уфа, Россия²Уфимский институт химии УФИЦ РАН, Уфа, Россия

Введение гидроксильной группы в молекулу гетероциклов во многих случаях способствует повышению биологической активности. 2-гидроксипиридин, или пиридон-2 имеет большой синтетический потенциал и является ценным субстратом для синтеза различных лекарственных препаратов, алкалоидов и других биологически активных соединений [1], а его производные проявляют противораковые, противомикробные, противовоспалительные, анальгетические, антиоксидантные и противовирусные свойства [2]. Поэтому синтез данного соединения является актуальным для органической химии.

2-Пиридон можно получить несколькими способами: диазотированием 2-аминопиридина, кислотным гидролизом 2-галогенпиридина, каталитическим окислением пиридинборониевых кислот, прямым гидроксигированием пиридина [3] и др., нами была исследована каталитическая реакция персульфатного окисления пиридина. В результате чего был получен 2-гидроксипиридин с выходами 71-95%. В качестве катализатора были использованы фталоцианины различных металлов (Co, Ni, Fe²⁺).



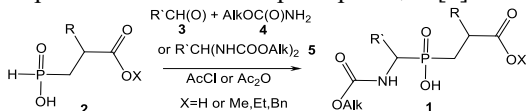
Литература:

1. Yong Shang, Chenggui Wu, Qianwen Gao, Chang Liu, Lisha Li, Xinpeng Zhang, Hong-Gang Cheng, Shanshan Liu, Qianghui Zhou. Diversity-oriented functionalization of 2-pyridones and uracils // Nature communications, 2021, 12, p. 2988.
2. Amer M.M.K., Aziz M.A., Shehab W.S., Abdellattif M.H., Mounair S.M. Recent advances in chemistry and pharmacological aspects of 2-pyridone scaffolds // Journal of Saudi Chemical Society, 2021, 25, p. 101259.
3. Mehmood A., Leadbeater N.E. Copper-catalyzed direct preparation of phenols from aryl halides // Catalysis Communications, 2010, 12 (1), pp. 64–66.

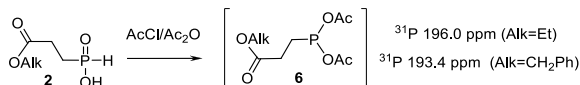
Одним из перспективных направлений поиска физиологически активных веществ является развитие методологии синтеза и изучение свойств структурных аналогов природных соединений. Фосфиновые пептиды являются изостерами природных пептидов, в молекуле которых пептидная NHC(O) связь заменена Zn -хелатирующим метилефосфорильным $\text{CH}_2\text{P(O)(OH)}$ фрагментом, имитирующим природную пептидную связь в переходном состоянии пептидного гидролиза с тетраординированным атомом углерода [1]. Фосфиновые пептиды **1**, содержащие негидролизуемый фосфиновый фрагмент, связывающий две аминокислотные компоненты дипептида, являются эффективными ингибиторами Zn -металлопротеиназ, вовлеченных во множество разнообразных биологических процессов [1].

Преобладающая в литературе на данный момент $\text{NP}+\text{C}$ стратегия синтеза фосфиновых дипептидов базируется на исследованиях компании Ciba-Geigy [2], посвященных методам синтеза N,P -защищенных строительных блоков, представляющих собой фосфонистый изостер природной аминокислоты. Присоединение последних по Михаэлю-Пудовику к соответствующим α -замещенным акрилатам приводит к образованию целевых фосфиновых пептидов [1].

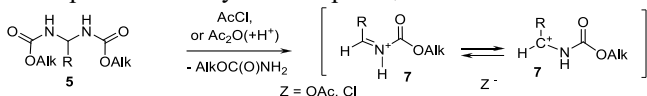
Мы предложили перспективную более короткую $\text{N}+\text{PC}$ стратегию синтеза фосфиновых пептидов с обратным порядком построения искомой молекулы **1** [3], который заключается в амидоалкилировании фосфонистых кислот (PC -компоненты) **2**, содержащих структурный изостер аминокислоты. Для построения N -защищенной α -аминофосфорильной функции используются альдегиды **3** и алкилкарбаматы **4** или продукты их взаимодействия, $\text{N,N}'$ -алкилиденбискарбаматы **5**, являющиеся стабильными интермедиатами трех-компонентной версии реакции [3].



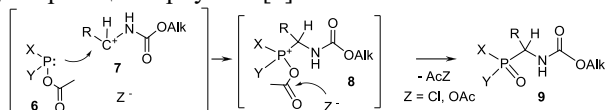
Мы нашли, что в среде уксусного ангидрида или ацетилхлорида исходное гидрофосфорильное соединение **2** в ходе реакции *in situ* превращается в ацетилоксипроизводное трехординированного фосфора **6**, непосредственно участвующее в образовании фосфор-углеродной связи в качестве нуклеофильной компоненты.



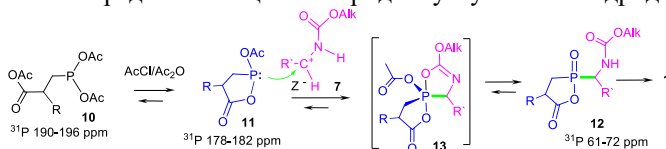
В свою очередь в качестве электрофильной компоненты выступает высокорекреакционный ацилиминиевый ион **7**, генерируемый *in situ* из алкилиденбискарбаматов **5** в условиях реакции.



Таким образом, нами был предложен механизм образования фосфор-углеродной связи в соответствии с реакцией Арбузова в результате нуклеофильной атаки атома ацетилокси-производного трехвалентного фосфора **6** на положительно заряженный атом углерода иминиевого катиона **7** [3]. Образовавшийся фосфониевый ион **8** преобразуется в конечный продукт **9**, содержащий α -аминофосфорильную функцию, в соответствии со второй стадией реакции Арбузова [3].



Мы обнаружили большую реакционную способность фосфонистых пропионовых кислот **2** (X=H) по сравнению с фосфонистыми пропионовыми эфирами **2** (X=Alk) и зарегистрировали соединения трехкоординированного фосфора линейного строения **10**, а также фосфолактон с трехкоординированным **11**, и четырехкоординированным атомом фосфора **12**, образующиеся в процессе амидоалкилирования фосфонистой РС-компоненты **2** в среде смеси ацетилхлорида и уксусного ангидрида [4].



Предложена гипотеза образования малостабильных спирофосфоранов **13** для объяснения механизма образования фосфор-углеродной связи в исследуемой реакции [4].

Литература

1. D.Georgiadis, V. Dive. *Top Curr Chem.* **2015**. V.360. P.1-38.
2. E.K.Baylis et al *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1.* **1984**. P. 2845-2853.
3. M.E.Dmitriev, V.V. Ragulin. *Tetrahedron Lett.* **2012**. V.53. P.1634-1636.
4. M.E.Dmitriev, S.R.Golovash, A.V.Borodachev, V.V.Ragulin. *J. Org. Chem.* **2021**. V.86. P.593-600.

© С.Р. Головаш, В.В. Рагулин, 2022 г.

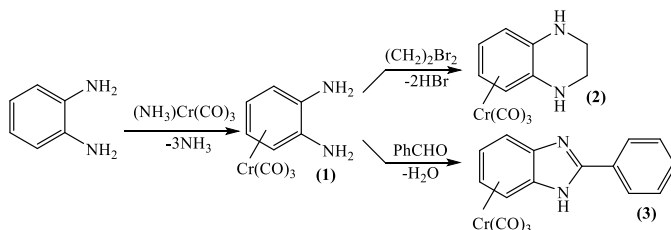
СИНТЕЗ η^6 -(АРЕН)ХРОМТРИКАРБОНИЛЬНЫХ КОМПЛЕКСОВ НА ОСНОВЕ О-ФЕНИЛЕНДИАМИНА

А.В. Гришин, А.Н. Артемов, Е.В. Сазонова, Н.Ю. Гришина
Национальный исследовательский Нижегородский государственный
университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия

Получение (арен)хромтрикарбонильных комплексов с тетрагидрохиноксалиновыми и бензимидазольными кольцами в составе является весьма актуальным направлением современного тонкого органического синтеза и имеет потенциальное применение в синтезе лекарственных средств.

В настоящей работе путем конденсации (*o*-фенилендиамин)хромтрикарбонила (**1**) (полученного при взаимодействии триамминхромтрикарбонила с *o*-фенилендиамином в кипящем диоксане) с 1,2-дибромэтаном и бензальдегидом синтезированы новые (арен)хромтрикарбонильные производные тетрагидрохиноксалина (**2**) и 2-фенилбензимидазола (**3**) соответственно (схема).

Схема



Полученные гетероциклы **2** и **3** очищались колоночной хроматографией и перекристаллизацией. Их чистота и индивидуальность подтверждалась с помощью различных физико-химических методов анализа (таблица), в том числе УФ-, ИК-, ЯМР ^1H -спектроскопией, масс-спектрометрией и ВЭЖХ.

Таблица. Некоторые характеристики соединений **1-3**.

Соединение	Выход, %	$T_{\text{пл}}$, °C	УФ-спектр, нм	ИК-спектр $\nu(\text{CO})$, cm^{-1}	Масс-спектр m/z ($I_{\text{отн.}}$ (%))
1	32,5	97-98	219, 319	1940, 1846	244 $[\text{M}]^+$ (60)
2	31,0	58-59	215, 321	1940, 1819	270 $[\text{M}]^+$ (22)
3	36,0	203-205	218, 303	1979, 1906	330 $[\text{M}]^+$ (10)

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект №22-73-00128).

© А.В. Гришин, А.Н. Артемов, Е.В. Сазонова, Н.Ю. Гришина, 2022 г.

УДК 547.443

СИНТЕЗ 4-АРИЛ-8,8-ДИМЕТИЛ-3-ФЕНИЛ-5,5А,8,9-ТЕТРАГИДРО-4Н-БЕНЗО[с]ДИАЗЕПИН-6(7Н)-ОНОВ

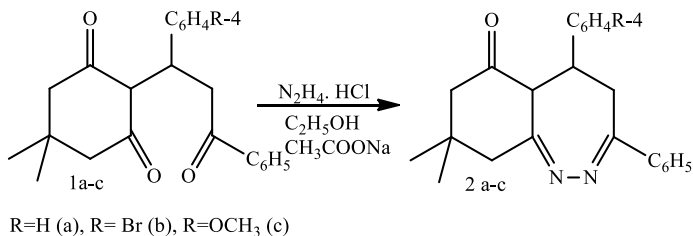
В.А. Губкина, А.А. Барышева, Я.Г. Крылатова

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

В настоящее время гетероциклические соединения широко применяются во многих отраслях. Прежде всего, это касается фармацевтической промышленности и медицины. Органические вещества, содержащие пиридиновый, хинолиновый и diaзепиновый фрагмент, входят в состав большого количества лекарственных препаратов и других соединений. Интерес в поиске потенциальных лекарственных средств представляют 1,2- и 1,4-diazepины. Некоторые 1,2-diazepины используются в лечении эпилепсии, злокачественной глиомы, латерального амиотрофического склероза [1-3]. В связи с этим требуется получение большого числа новых гетероциклических систем со сложной структурой и их дальнейшее исследование с целью нахождения полезных свойств. Одним из подходов к синтезу новых веществ, содержащих фармакофорные фрагменты, – использование N,N(S,O)-бинуклеофилов в реакциях с ди-, трикарбонильными соединениями.

В настоящей работе представлены данные исследования реакции 2-(1-арил-3-оксо-3-фенилпропил)-5,5-диметилциклогексан-1,3-дионов с гидразином.

При проведении реакции исходные трикетоны (**1a-c**) растворяли в этаноле, добавляли солянокислый гидразин, ацетат натрия, нагревали в течение 3 часов. С выходом 59-64% были получены 4-арил-8,8-диметил-3-фенил-5,5а,8,9-тетрагидро-4Н-бензо[с]diazepин-6(7Н)-оны (**2a-c**).



Строение полученных соединений подтверждено данными элементного анализа, ИК, ЯМР спектроскопии.

Полученные соединения **2a-c** показали прогнозируемое ингибиторное действие на ароматазу [4], блокируя её действие. Для оценки связывания диазепинов **2a-c** с ароматазой использовался метод молекулярного докинга [5-6] с применением программы SwissDock. В качестве препаратов сравнения были выбраны Летрозол, Фадрозол, Ворозол, Анастрозол, используемые для лечения рака молочной железы.

Были получены значения энергии связывания молекул лигандов и их положения в молекуле белка. В соответствии с расчетами в программе Molegro Molecular Viewer были установлены водородные связи между лигандом и Arg 115, Met 374, Val 370 и многочисленные стерические взаимодействия между лигандом и молекулой белка. По полученным данным можно сделать вывод, что препараты сравнения и полученные соединения связываются с белком в одном положении. Более низкие значения изменения энергии Гиббса по сравнению с модельными соединениями делает соединения **2a-c** перспективными для дальнейшего практического изучения.

Литература

1. Sapnakumari, M., Narayana, B., Samshuddin, S. Synthesis and characterization of new 1,2-diazepine derivative / M. Sapnakumari, B. Narayana, S. Samshuddin // *Der Pharma Chemica*-2012. - Т. 4, №6. – С. 2198- 2201.
2. Таран, А. С. Нейропсихотропные эффекты производных диазепино [1,2a] бензоимидазола: автореф. диссертации на соискание учёной степени кандидата медицинских наук. 14.03.06 / А. С. Таран. - Волгоград, 2017. - 26 с.
3. Пат. 2263112 Российская федерация. Производные Дигидробензо [b][1, 4] Диазепин-2-она в качестве антагонистов MGLUR2 / А. Гео [и др.] - Заявка №: 2003130637/04А от 2002.04.02; опубл. 2005.04.10.
4. Ghosh, D., Griswold, J., Erman, M. Structural basis for androgen specificity and estrogen synthesis in human aromatase / D. Ghosh, J. Griswold, M. Erman// *Nature*. -2009. -Т. 8. - №.1. С. 219-223.
5. Чиряпкин, А. С., Глушко, А. А., Кодониди, И. П. Изучение средства N-ацильных производных 2-оксо-1-пирролидинацетамида к сайту связывания NMDA-рецептора методом молекулярного докинга/ А. С. Чиряпкин, А. А. Глушко, И. П. Кодониди // *Juvenis scientia*. - 2019. - №3. С. 4-6.
6. Молекулярный докинг N-замещенного производного изохинолонас каталитическим доменом протеинкиназы C/ А. А. Глушко, А. В. Воронков, И. П. Кодониди [и др.] // *Фармация и фармакология*. - 2014. -Т. 2. №1 (2). - С. 3-7.

© В.А. Губкина, А.А. Барышева, Я.Г. Крылатова, 2022 г.

УДК 547.914.4

СИНТЕЗ BODIPY-МЕЧЕННЫХ ФЛУОРЕСЦЕНТНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ БЕТУЛИНОВОЙ КИСЛОТЫ С КОНЦЕВОЙ ТРИФЕНИЛФОСФОНИЕВОЙ ГРУППОЙ В С-28 БОКОВОЙ ЦЕПИ

Э.В. Давлетшин, Д.А. Недопёкина, А.Ю. Спивак

ФГБУ Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН, Уфа, Россия

Известно, что бетулиновая кислота занимает заметное место среди практически важных биологически активных веществ. Особый интерес к бетулиновой кислоте связан с ее способностью инициировать митохондриальный путь гибели различных типов раковых клеток при слабом цитотоксическом действии по отношению к незлокачественным клеткам человека. Однако относительно низкий противоопухолевый потенциал и высокая гидрофобность заметно затрудняют продвижение этого тритерпеноида в медицинскую практику. Недавно было показано, что успешно решить проблему биодоступности и усиления противоопухолевого действия бетулиновой кислоты можно путем ее трансформации в катионные производные, содержащие в боковых цепях концевые липофильные трифенилфосфониевые фрагменты, которые были использованы в качестве “вектора” селективной доставки тритерпеноида в митохондрии раковых клеток. Однако исследования, посвященные детальному пониманию механизма цитотоксической активности трифенилфосфониевых производных, не проводились.

В последние годы флуоресцентно-меченые зонды биоактивных малых молекул стали мощным инструментом для изучения молекулярных и клеточных событий, происходящих в живых клетках под воздействием этих молекул.

Целью исследования являлась разработка нового метода синтеза аддуктов трифенилфосфониевых производных бетулиновой кислоты с эффективным флуоресцентным красителем BODIPY при С-2 атоме кольца А лупанового ядра. Отличительная особенность этого метода заключается в сохранении фармакофорных 3-ОН и 28-СООН функциональных групп, открытых для их последующей дериватизации с использованием липофильных митохондриально направленных трифенилфосфониевых фрагментов.

В основу схемы синтеза целевых флуоресцентных конъюгатов положена реакция кросс-сочетания Соногашира между пропилильным производным бетулиновой кислоты и йод-производными красителя.

Мезо-арил замещенные производные BODIPY **5** и **6** получали из коммерчески доступных пиррола и бензальдегидов **1** или **2** трехступенчатым методом. На первом этапе синтеза – конденсации пирролов с ароматическими альдегидами, в качестве катализаторов, протонирующих

или хелатирующих карбонильный атом кислорода, использовали $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$. Дипиррометаны **3** и **4** были синтезированы с применением мало известного в этих трансформациях кислотного катализатора InCl_3 . Трансформацию дипиррометанов **3** и **4** в комплексные соединения **5** и **6** выполнили “one-pot” методом в две стадии с использованием в качестве окислителя DDQ с последующим одновременным добавлением $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ и Et_3N . Моно-йодид **7** был получен путем йодирования пиррольного кольца соединения **5** с использованием эквимолярного количества ICl .

Для получения флуоресцентных проб с BODIPY, бетулиновую кислоту трансформировали в пропаргильное производное, а затем в бромалкиловый эфир **8**. Синтез аддуктов BODIPY-бетулиновая кислота **9** и **10** осуществили кросс-сочетанием флуорофоров **6** и **7** с бромалкиловым эфиром **8** в присутствии катализатора $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$. Последующее взаимодействие соединений **9** и **10** с трифенилфосфином при кипячении в CH_3CN дало трифенилфосфониевые соли **11** и **12**.

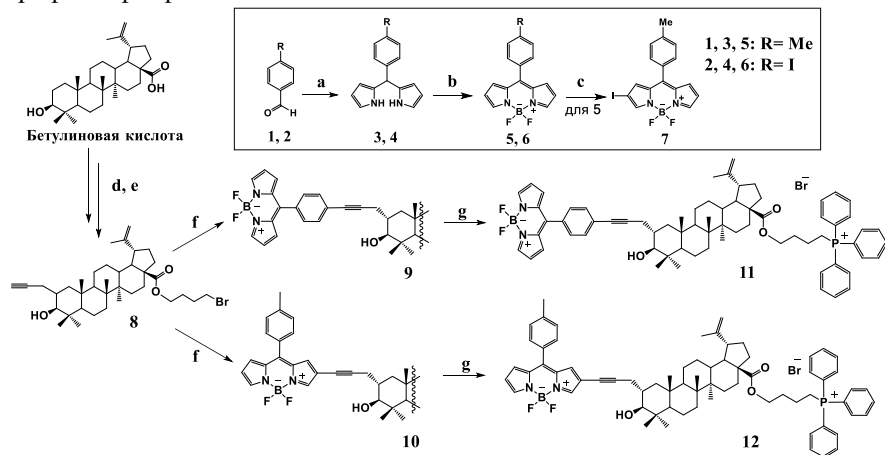


Схема 1. Синтез конъюгатов бетулиновой кислоты с **BODIPY-I** и с липофильным катионом **P(Ph)₃**. Реагенты и условия: **a** пиррол, InCl_3 , *rt*, 6 ч; **b** DDQ, CHCl_3 , 0°C, 10 мин; $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$, Et_3N , *rt*, 3 ч; **c** ICl в MeOH , CH_2Cl_2 - MeOH , кипячение, 30 мин; **d** $\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$, Et_3B , пропаргилбромид, DME, *rt*, 1 ч; **e** 1,4-дибромбутан, K_2CO_3 , DMF- MeCN , 50°C, 3 ч; **f** **6** или **7**, $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$, CuI , Et_3N -DMF, *rt*, 1-3 ч; **g** PPh_3 , CH_3CN , 81°C, 26-30 ч.

Таким образом, нами разработан новый подход для ковалентного связывания флуорофора BODIPY с бетулиновой кислотой, позволяющий сохранить в тритерпеновом ядре нативные 3-ОН и 28-СООН функции.

Работа выполнена при поддержке стипендии президента РФ СП-317.2022.4.

© Э.В. Давлетшин, Д.А. Недопёкина, А.Ю. Спивак, 2022 г.

УДК 547.841

СИНТЕЗ 1-(3-(2,2-ДИМЕТИЛ-4,6-ДИОКСО-1,3-ДИОКСАН-5-ИЛ)-3-(4-МЕТОКСИФЕНИЛ)-1-ФЕНИЛПРОПИЛИДЕН)ТИОМОЧЕВИНЫ – ПОТЕНЦИАЛЬНОГО ИНГИБИТОРА

АСПУЛЬВИНОНДИМЕТИЛАЛЛИЛТРАНСФЕРАЗЫ

Л.Б. Дзариева, Д.М. Мухомодьярова, Д.Н. Ибрагимова

ФГБОУ ВО «Саратовский национальный исследовательский

государственный университет имени Н.Г. Чернышевского», Саратов, Россия

1,5-Дикарбонильные системы на основе кислоты Мельдрума являются ценными субстратами нуклеофильных превращений, продукты которых потенциально биологически активны. Так, в результате реакции 5-(1-(4-метоксифенил)-3-оксо-3-фенилпропил)-2,2-диметил-1,3-диоксан-4,6-диона с тиомочевинной при комнатной температуре получена 1-(3-(2,2-диметил-4,6-диоксо-1,3-диоксан-5-ил)-3-(4-метоксифенил)-1-фенилпропилиден)тиомочевина (**1**) с выходом 58 %, строение которой подтверждено данными ИК, ЯМР ^1H и ^{13}C спектроскопии, гетероядерной корреляции HSQC и НМВС.

Виртуальный скрининг биологической активности с помощью программы PASS выявил высокую вероятность ингибирующего действия соединения **1** в отношении фермента аспульвинондиметилаллилтрансферазы (ароматическая пренилтрансфераза, AtaPT), выделяемого из *Aspergillus terreus* - патогенного гриба-сапрофита. Для подтверждения полученных данных осуществлен молекулярный докинг в программе Hex 8.0.0. В качестве мишени выбрана AtaPT в комплексе с диметилаллил-S-тиололодифосфатом (идентификационный код рецептора 5KCL). Лигандом-сравнения явился 3',3'',5',5''-тетрабромофенолсульфонфталейн с доказанной высокой ингибирующей активностью по отношению к AtaPT (рис. 1).

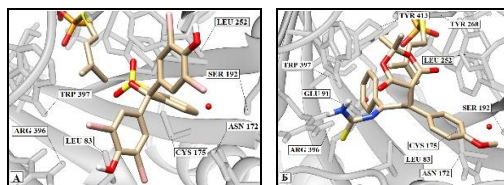


Рисунок 1 – 3',3'',5',5''-Тетрабромофенолсульфонфталейн (А) и соединение **1** (Б) в сайте связывания фермента 5KCL

Расчеты показали, что координации лиганда **1** и 3',3'',5',5''-тетрабромофенолсульфонфталейна в макромолекулярной структуре рецептора аналогичны, а ингибирующая способность полученного нами соединения выше, чем у лиганда-сравнения, и оно перспективно для дальнейших исследований противогрибковой активности по отношению к *Aspergillus terreus*.

© Л.Б. Дзариева, Д.М. Мухомодьярова, Д.Н. Ибрагимова, 2022 г.

УДК 547.841

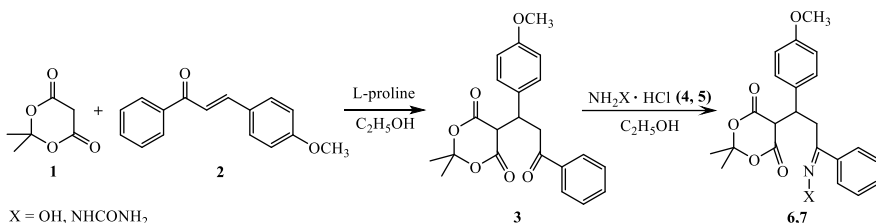
5-(1-(4-МЕТОКСИФЕНИЛ)-3-ОКСО-3-ФЕНИЛПРОПИЛ)-2,2-ДИМЕТИЛ-1,3-ДИОКСАН-4,6-ДИОН: СИНТЕЗ И РЕАКЦИИ С НУКЛЕОФИЛЬНЫМИ РЕАГЕНТАМИ

Л.Б. Дзариева, Д.М. Мухомодьярова, Д.Н. Ибрагимова
ФГБОУ ВО «Саратовский национальный исследовательский
государственный университет имени Н.Г. Чернышевского», Саратов, Россия

1,5-Дикарбонильные системы на основе кислоты Мельдрума представляют большой интерес с точки зрения их функционализации и возможной гетероциклизации в реакциях с азанулеофильными реагентами, продукты которых обладают биологической активностью.

Так, нами впервые осуществлено взаимодействие 2,2-диметил-1,3-диоксан-4,6-диона (**1**) с 3-(4-метоксифенил)-1-фенилпроп-2-ен-1-оном (**2**) при перемешивании при комнатной температуре в среде этилового спирта в присутствии каталитического количества L-пролина, в результате которого получен и охарактеризован 5-(1-(4-метоксифенил)-3-оксо-3-фенилпропил)-2,2-диметил-1,3-диоксан-4,6-дион (**3**) с выходом 72%.

Реакция последнего с солянокислыми гидросиламином (**4**) и семикарбазидом (**5**) при перемешивании реакционной смеси при комнатной температуре приводит к 6-(гидроксиимино)-5-(1-(4-метоксифенил)-3-оксо-3-фенилпропил)-2,2-диметил-1,3-диоксан-4-ону (**6**) и 2-(5-(1-(4-метоксифенил)-3-оксо-3-фенилпропил)-2,2-диметил-6-оксо-1,3-диоксан-4-илиден)гидразинкарбоксамиду (**7**), соответственно.



Состав и строение соединений **3**, **6** и **7** подтверждены данными элементного анализа, ИК, ЯМР ¹H и ¹³C спектроскопии, гетероядерной корреляции HSQC и HMBC.

В результате прогнозирования спектра биологической активности с помощью программы PASS выявлено, что для полученных нами соединений **3**, **6** и **7** характерно в основном ингибирующее действие в отношении ряда ферментов, а также предполагается их возможность выступать в качестве СУР2Н субстрата.

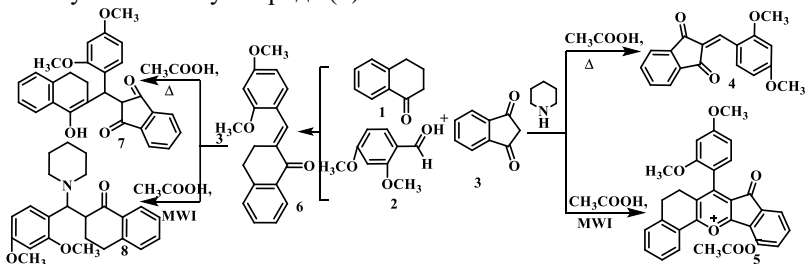
© Л.Б. Дзариева, Д.М. Мухомодьярова, Д.Н. Ибрагимова, 2022 г.

ONE-POT КОНДЕНСАЦИЯ 3,4-ДИГИДРОНАФТАЛЕНОНА, АЛЬДЕГИДОВ И 1,3-ИНДАНДИОНА В СИНТЕЗЕ ГИБРИДНЫХ СИСТЕМ

А.Л. Иванова, И.В. Каневская, Н.В. Пчелинцева
ФГБОУ ВО «СГУ имени Н.Г. Чернышевского», г. Саратов, Россия

В современном органическом синтезе широко распространены многокомпонентные реакции, позволяющие получать сложнопостроенные, в том числе и гибридные системы с уникальным набором различных структурных компонентов. В соответствии с этим, нами впервые изучены *one-pot* превращения 3,4-дигидронафтален-1(2H)-она с 2,4-диметоксибензальдегидом и 1,3-индандионом в различных условиях.

Нами установлено, что кипячение 3,4-дигидронафтален-1(2H)-она (**1**) с 2,4-диметоксибензальдегидом (**2**) и 1,3-индандионом (**3**) в ледяной уксусной кислоте ведет к образованию α,β -непредельного 2-(2,4-диметоксибензальдегид)-1H-инден-1,3(2H)-диона (**4**). При этом, из двух возможных метиленовых компонент в конденсации принимает участие лишь дикетон (**3**). Воздействие на реакционную смесь микроволнового излучения позволяет включить в процесс все три участника реакции и приводит к формированию гибридной системы - ацетата 7-(2,4-диметоксифенил)-8-ок-со-6,8-дигидро-5H-бензо[h]индено-[1,2-b]хромилия-13 (**5**). Подобное солеобразование наблюдалось нами ранее [1]. В двухкомпонентной реакции продукта конденсации кетона **1** с альдегидом **2** - 2-(2,4-диметоксибензилиден)-3,4-дигидронафтален-1(2H)-она (**6**) с дикетоном (**3**) наблюдается образование 2-((2,4-диметоксифенил)-(пиперидин-1-ил)метил)-3,4-дигидронафтален-1(2H)-она (**7**) и 2-((2,4-диметоксифенил)(1-гидрокси-3,4-дигидро-нафтален-2-ил)метил)-1H-инден-1,3(2H)-диона (**8**) для микроволнового и термического вариантов соответственно. Соединение **8** можно рассматривать как интермедиат на пути к синтезу гибрида (**5**).



Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 20-03-00446)

Литература

1. Каневская И.В., Иванова А.Л., Пчелинцева Н.В., Федотова О.В. // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия Химия. Биология. Экология. – 2022. – Т. 22. – №. 2. – С. 128-132.

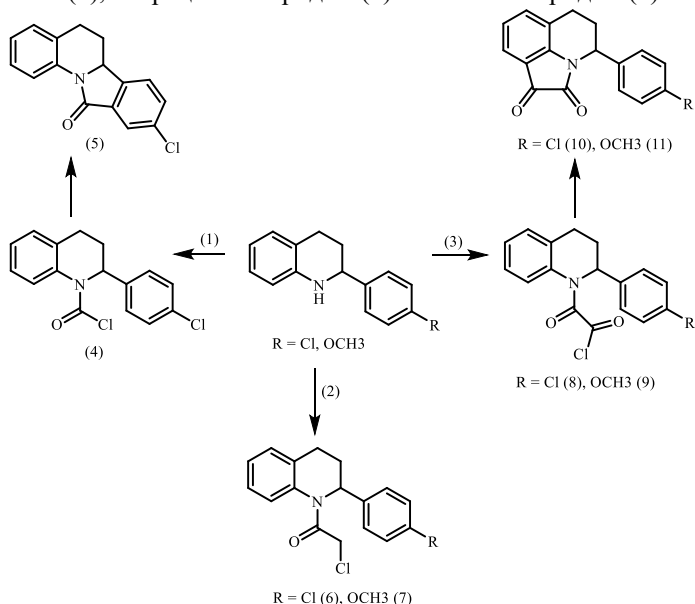
© А.Л. Иванова, И.В. Каневская, Н.В. Пчелинцева, 2022 г.

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ПРОДУКТОВ *N*-АЦИЛИРОВАНИЯ 2-(4-*R*-ФЕНИЛ)-1,2,3,4-ТЕТРАГИДРОХИОЛИНОВ

А.А. Измайлова, Ю.Ф. Иванова, М.Н. Земцова, Ю.Н. Климочкин
Самарский государственный технический университет, Самара, Россия

Гетероциклы, в особенности азотосодержащие, являются важным классом соединений. Они проявляют высокую реакционную способность и имеют широкое практическое применение, которое напрямую связано с их биологической активностью. Среди них значительный интерес представляют 1,2,3,4-тетрагидрохиолины. Их структурный фрагмент присутствует во многих биологически активных алкалоидах, многие из которых применяются в качестве лекарственных препаратов.

Ранее нами были получены полициклические соединения на основе продуктов *N*-ацилирования 2-фенил-1,2,3,4-тетрагидрохиолина [1,2]. В продолжение этих исследований синтезированы 2-(4-*R*-фенил)-1,2,3,4-тетрагидрохиолины (*R*=Cl, OCH₃) и проведено их ацилирование трифосгеном (1), хлорацетилхлоридом (2) и оксалилхлоридом (3).



Ацилирование проводили в избытке ацилирующего агента, а циклизацию в присутствии AlCl₃. Соединение (8) и (9) без выделения и очистки использовали в реакции циклизации с получением соединений (10) и (11).

Литература

1. Земцова М. Н., Головкин Ю. А., Грузд Ю. А., Кулемина С. В., Баймуратов М. Р., Климошкин Ю. Н. Синтез конденсированных гетероциклических систем на основе 2-арил-1,2,3,4-тетрагидрохинолинов // Журн. орг. химии. – 2021. Т. 57. №. 5. – С. 728-736. Doi: 10.31857/S0514749221050050
2. Земцова М. Н., Кулемина С. В., Грузд Ю. А., Климошкин Ю. Н. Синтез полициклических систем на основе 2-фенил-1,2,3,4-тетрагидрохинолина // Тез. докл. Международного конгресса по химии гетероциклических соединений «КОСТ-2015». – 18-23 октября 2015 г. Москва, МГУ, 2015. - С. 431.

© А.А. Измайлова, Ю.Ф. Иванова, М.Н. Земцова, Ю.Н. Климошкин, 2022 г.

УДК 547.792.9

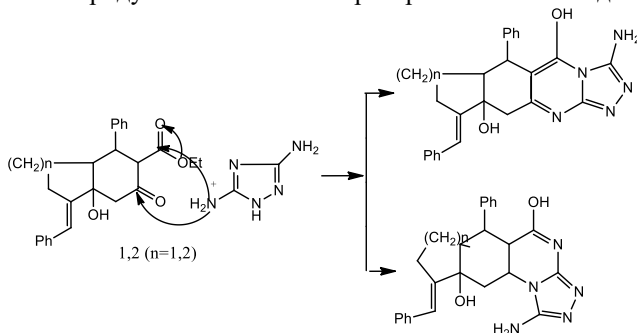
СИНТЕЗ ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИХ СИСТЕМ ХИНАЗОЛИНОВОГО РЯДА

Т.В. Иншина

Саратовский государственный университет, Саратов, Россия

Использование аминокетолов, при построении полициклических систем, позволяет синтетикам получать аналоги природных алкалоидов.

Особо ценными субстратами являются гидроксигидроиндан(нафталин)оны, которые широко используются в качестве полупродуктов для синтеза N-содержащих систем [1,2]. В продолжение ранее начатых исследований впервые изучено взаимодействие субстратов **1,2** с 3,5-диамино-1,2,4-триазолом. Синтез проводился при кипячении эквимольных количеств вещества и реагента в ДМФА в течение 1, 5 часов, а также при сплавлении без растворителя. В результате были выделены смеси продуктов с высокими препаративными выходами 80-85%.



Образование гетероциклических систем происходит по двум равновероятным направлениям - первоначально происходит нуклеофильная атака первичной аминогруппы реагента по циклической карбонильной группе субстрата, приводящая к образованию имина, либо атака по

сложноэфирной карбонильной группе; затем соседний атом азота тетразольного цикла атакует вторую карбонильную группу, что приводит к продуктам внутримолекулярной азациклизации.

Литература

1. Гулай, Т.В., Голиков, А.Г., Реакция гидроксигидро-индан(нафталин)онов с 3-амино-1,2,4-триазолом. Синтез замещенных триазолохиназолинов // Журнал органической химии. 2012.Т. 48, вып. 4. С. 614-615.
2. Гулай Т. В., Абрамова А. О., Корнеева О. И. Гидроксигидроиндан(нафталин)оны в реакции с этилендиамином// Химическая наука: современные достижения и историческая перспектива: докл. III Всерос. интернет-конф., 2015. С.1-3

© Т.В. Инщина, 2022 г.

УДК 547.31+547.841

ОДНОФАКТОРНАЯ ОПТИМИЗАЦИЯ ПРОЦЕССА КОНДЕНСАЦИИ ТРЕТ-БУТАНОЛА И ФОРМАЛЬДЕГИДА В УСЛОВИЯХ КАТАЛИЗА ТЕКСТОЛИТОМ

Р.Р. Исмагилов, А.А. Сайфутдияров, В.С. Тухватшин, Р.Ф. Талипов
Башкирский государственный университет, г. Уфа

Известно, что пористые материалы селективно стабилизируют переходное состояние реакции образования диоксанов-1,3 а, значит, способны селективно катализировать реакцию их образования. [1]

В данной работе проведена линейная оптимизация параметров синтеза 4,4-диметил-1,3-диоксана из формальдегида и *трет*-бутанола в присутствии пористого текстолита.

В ходе однофакторной оптимизации процесса было выявлено влияние отдельно каждого фактора (температуры (120-125°C), содержания фосфорной кислоты и текстолита (5-6% масс.), время проведения (150-180 мин), соотношения реагентов ($t\text{-BuOH}/\text{CH}_2\text{O} = 2/1$)) на селективность образования ДМД. Причем поиск оптимального значения каждого из факторов, влияющих на протекание синтеза ДМД, был выстроен согласно величине его вклада в процесс. Проведение конденсации *трет*-бутанола с формальдегидом в указанных условиях повышает селективность образования 4,4-диметил-1,3-диоксана до 98%.

Литература

1. Kupova O.Y., Vakulin I.V., Talipov R.F. Computational and Theoretical Chemistry. 2013. 1013, 57.

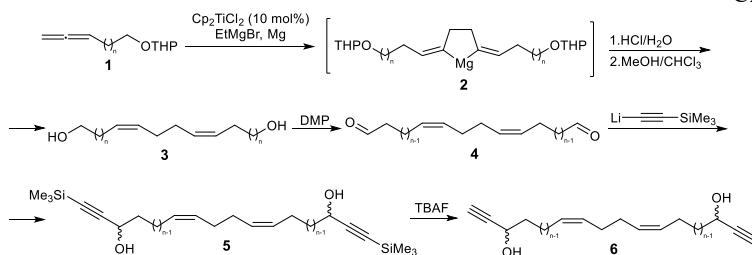
© Р.Р. Исмагилов, А.А. Сайфутдияров, В.С. Тухватшин, Р.Ф. Талипов, 2022 г.

СИНТЕЗ ПРОИЗВОДНЫХ ЛЕМБЕХИНА В СОДЕРЖАЩИХ В СВОЕЙ СТРУКТУРЕ ДВА ПРОПАРГИЛЬНЫХ ФРАГМЕНТА – ПОТЕНЦИАЛЬНЫХ ПРОТИВООПУХОЛЕВЫХ ПРЕПАРАТОВ

И.В. Ишбулатов, Э.Х. Макарова, А.А. Макаров
Институт нефтехимии и катализа РАН, Уфа, Россия

Природными полиацетиленами называют соединения, содержащие в своей структуре две или более углерод-углеродные тройные связи. Встречающиеся в природе полиацетилены, отличаются широким спектром структурного разнообразия и широко распространены в растениях, грибах, морских беспозвоночных и др. Ацетиленовые метоболиты проявляют широкий спектр биологической активности, включая противогрибковую, противомикробную и противоопухолевую активности, ингибирование обратной транскриптазы ВИЧ, что делает их интересными для медицины, фармакологии, медицинской химии и фармацевтической промышленности [1–3]. Некоторые вторичные метаболиты, идентифицированные у разных видов губок, обладают противоопухолевой активностью. Морские губки являются лидерами по содержанию биологически активных веществ в сравнении с другими морскими беспозвоночными. Некоторые выделенные из губок соединения обладают сложными структурами и проявляют биологическую активность в очень низких дозах [4, 5].

Схема 1



Нами впервые разработана оригинальная схема синтеза производных лембехина в содержащих в своей структуре два пропаргильных фрагмента. На первом этапе провели реакцию гомо-цикломагнирования O-содержащих 1,2-диенов **1** с помощью EtMgBr в присутствии металлического Mg и катализатора Cp_2TiCl_2 (10 мол %), с получением магнезациклопентанов **2**, гидролиз которых и снятие тетрагидропиранильных защитных групп дает диолы **3** с выходами 76-88%. Окисление диолов **3** с помощью периодина Десс-Мартина привело к ключевым мономерам 1Z,5Z-диеновым диальдегидам с выходами ~57-64%. На завершающем этапе провели реакции диальдегидов **4** с триметилсилилацетиленом лития, предварительно приготовленным реакцией эквимольных количеств

триметилсилилацетилену с $n\text{-BuLi}$ в ТГФ. После выдержки реакционной массы в течение 3 суток при комнатной температуре получили дисиланы **5** с выходами 86-90%. Снятие триметилсилильных защитных групп с помощью тетрабутиламмоний фторида (TBAF) в ТГФ за 2 часа позволяет получить рацемические производные лембехина В **6** практически с количественными выходами (Схема 1).

Таким образом нами разработан эффективный метод синтеза производных лембехина В содержащих в своей структуре два пропаргильных фрагмента с высокими выходами.

Исследование выполнено за счет гранта РНФ (проект №22-73-10164).

Литература

1. Listunov D., Maraval V., Chauvin R., Genisson Y. Chiral alkynylcarbinols from marine sponges: asymmetric synthesis and biological relevance // Nat. Prod. Rep. – 2015. – V. 32. – P. 49–75.
2. Dembitsky V. M., Levitsky D. O., Glorizova T. A., Poroikov, V. V. Acetylenic Aquatic Anticancer Agents and Related Compounds // Natural Product Communications. – 2006. – V. 1 (9). – P. 773–811.
3. Minto R. E., Blacklock B. J. Biosynthesis and function of polyacetylenes and allied natural products // Progress in Lipid Research. – 2008. – V. 47. – P. 233–306.
4. Balansa W., Trianto A., de Voogd N. J., Tanaka J. A New Cytotoxic Polyacetylenic Alcohol from a Sponge *Callyspongia* sp // Natural Product Communications. – 2017. – V. 12 (12). – P. 1909–1911.
5. Dembitsky V. M. Anticancer Activity of Natural and Synthetic Acetylenic Lipids // Lipids. – 2006. – V. 41 (10). – P. 883–924.
6. D'yakonov V. A., Dzhemilev U. M., Makarov A. A., Andreev E. N., Dzhemileva L. U., A short and efficient route for the synthesis of lembechin B with neurotogenic activity // Journal of Organic Chemistry. – 2016. – V. 52 (12). – P. 1850–1852.

© И.В. Ишбулатов, Э.Х. Макарова, А.А. Макаров, 2022 г.

УДК 547.562.1:661.727.9

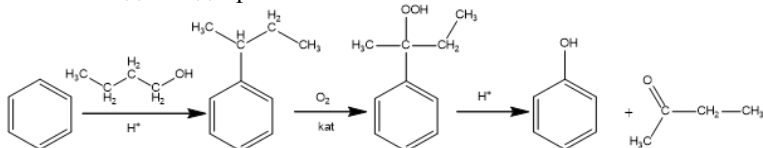
РАЗРАБОТКА ГИДРОПЕРОКСИДНОГО СПОСОБА СОВМЕСТНОГО ПОЛУЧЕНИЯ ФЕНОЛА И МЕТИЛЭТИЛКЕТОНА

В.С. Кабанова, Е.И. Баёв, Е.А. Курганова, А.С. Фролов, Г.Н. Кошель
Ярославский государственный технический университет, Ярославль, Россия

Метилэтилкетон (МЭК) является востребованным продуктом органического и нефтехимического синтеза, широко используемом в лакокрасочной, полимерной, фармацевтической, кожевенной и других отраслях химической промышленности.

Известные методы промышленного синтеза данного соединения характеризуются низким выходом и селективностью образования целевого продукта и предполагают использование дорогостоящих и низкостабильных катализаторов.

С целью устранения указанных недостатков разработаны научные и прикладные основы гидропероксидного способа получения фенола и МЭК. Предлагаемый метод базируется на доступном нефтехимическом сырье и включает в себя синтез исходного *втор*-бутилбензола (*в*-ББ), его жидкофазное аэробное окисление до гидропероксида и кислотное разложение последнего до фенола и МЭК.



Получены закономерности синтеза *в*-ББ алкилированием бензола бутанолом-1, катализируемым концентрированной серной кислотой. Подобраны оптимальные условия проведения процесса, обеспечивающие максимальный выход продукта (около 95-97 %).

Исследован процесс жидкофазного окисления *в*-ББ до его гидропероксида в присутствии *N*-гидроксифталимида и его производных в качестве катализаторов, применение которых позволяет существенно интенсифицировать процесс с сохранением высоких выхода и селективности.

Исследовано влияние различных технологических параметров на процесс кислотного разложения гидропероксида *в*-ББ до фенола и МЭК. Выбраны оптимальные условия для его проведения. Составлена математическая (кинетическая) модель данного процесса, адекватно описывающая его.

Литература

1. Закошанский В.М. Альтернативные технологии получения фенола. *Российский химический журнал*. 2008. № 4. С. 53-71.

© В.С. Кабанова, Е.И. Баёв, Е.А. Курганова, А.С. Фролов, Г.Н. Кошель, 2022 г.

УДК 547.873

ХЛОРИРОВАНИЕ ТРИЦИКЛИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДНЫХ АСИМ-ТРИАЗИНА

А.А. Казаков, Г.В. Бурых

Юго-Западный государственный университет, Курск, Россия

Использование 7-амино-3-трет-бутил-4-оксо-6*H*-пиразоло[5,1-*c*][1,2,4]триазин-8-карбонитрил (I), полученного межмолекулярной конденсацией из метилсульфанилпроизводного асим-триазина, для синтеза 3-трет-бутил-4,11-диоксо-6,9,10-тригидропиримидо[4',5':3,4]пиразоло[5,1-*c*][1,2,4]триазина (II).

Ключевые слова: хлорирование, асим-триазин, пиразоло[5,1-*c*][1,2,4]триазин, пиримидо[4',5':3,4]пиразоло[5,1-*c*][1,2,4]триазин.

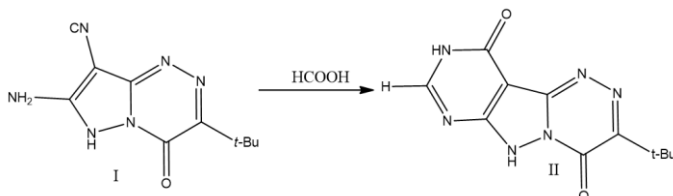
Современное состояние развития химии гетероциклических соединений позволяет утверждать о многообразии и различных областях применения.

Известно, что конденсированные системы на основе *асим*-триазинового цикла проявляют биологическую активность. Так, пиразоло[5,1-с][1,2,4]триазин-4-он (I), чьи производные взяты за основу в данной работе, оказывает значительное цитотоксическое влияние, испытан на различных линиях раковых клеток и был предложен как многообещающий противораковый агент [1]. Проведенная *in silico* и *in vitro* оценка данного соединения в качестве антидиабетического средства описана в работе [2]. Таким образом, для выявления соединений с перспективными свойствами актуален синтез широкого ряда производных 1,2,4-триазина и дальнейшее их изучение.

В данной работе представлен процесс получения хлорсодержащего 3-*трет*-бутил-4-оксо-11-хлор-6,9-дигидропиримидо[4',5':3,4] пиразоло[5,1-с][1,2,4]триазина (III).

В соответствии со схемой 1 кристаллический 7-амино-3-*трет*-бутил-4-оксо-6*H*-пиразоло[5,1-с][1,2,4]триазин-8-карбонитрил (I) нагревали и кипятили в избытке метановой кислоты в течении 4 часов.

Схема 1



Полнота прохождения реакции контролировалась методом тонкослойной хроматографии (ТСХ). Полученный 3-*трет*-бутил-4,11-диоксо-6,9,10-тригидропиримидо[4',5':3,4]пиразоло[5,1-с][1,2,4]триазин (II) представляет собой светло-серые кристаллы. Определенная температура плавления ($T_{пл} = 221-222\text{ }^{\circ}\text{C}$) соответствует литературным данным [3,4].

Исследование полученного соединения с использованием ИК-спектроскопии показало присутствие в ИК-спектре полос поглощения ($1692, 1640, 1096, 967\text{ см}^{-1}$), что соответствует карбонильным группам в 4-м и 11-м положениях и скелетным колебаниям триазинового кольца.

Соединение II может находиться в разных таутомерных формах. Наличие в таутомерной форме соединения II гидроксильной группы при 11-м атоме циклической системы (схема 2) позволяет вести хлорирование с использованием хлористого тионила (схема 3).

Схема 2

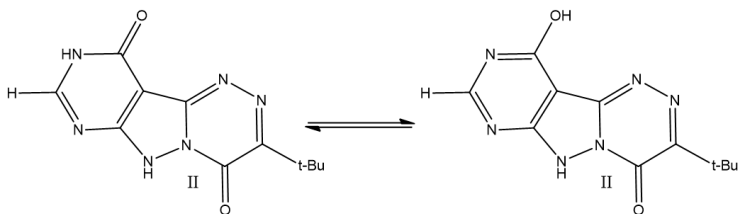
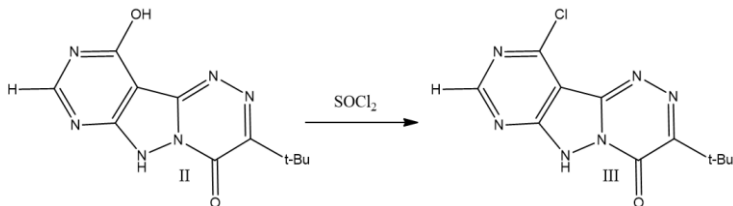


Схема 3



Процесс хлорирования начинали с растворения навески соединения II в избытке тионилхлорида при охлаждении и постоянном перемешивании. Далее в течение 1,5 ч синтез проводили при температуре кипения. По истечении указанного времени реакционную смесь охладили и отфильтровали. В результате были получены оранжево-желтые кристаллы 3-*трет*-бутил-4-оксо-11-хлор-6,9-дигидропиримидо[4',5':3,4]пиразоло[5,1-*c*][1,2,4]триазина (III). Определенная температура плавления $T_{пл} = 225-227^\circ\text{C}$ и анализ полученных ИК-спектров подтверждают как общее строение продукта, так и, в частности, присутствие хлора в 11-м положении трициклической системы ($1692, 1094, 1073, 968\text{ см}^{-1}$).

Соединение III растворимо в пиридине, ДМФА и частично растворимо в хлороформе; нерастворимо в воде, ИПС.

Практический выход синтеза составил примерно 81%, исходя из чего можно сделать вывод об эффективности для массивных гетероконденсированных систем данного метода хлорирования.

Литература

1. Rusinov V.L., Ulomskii E.N., Chupakhin O.N., Charushin V.N. Azolo[5,1-*c*]-1,2,4-triazines as a new class of antiviral compounds // Russ. Chem. Bull. – 2008. – Vol. 29. – №8. – P. 1456-1459.
2. Rusinov V.L., Sapozhnikova I.M., Bliznik A.M., Chupakhin O.N., Charushin V.N., Spasov A.A., Vassiliev P.M., Kuznetsova V.A., Rashchenko A.I., Babkov D.A. Synthesis and Evaluation of Novel [1,2,4]Triazol[5,1-*c*][1,2,4]-triazines and Pyrazolo[5,1-*c*][1,2,4]triazines as Potential Antidiabetic Agents // Archiv der Pharmazie (Arch. Pharm. Chem. Life Sci.). – 2017. – Vol. 350– №8. – P. 1556-1561.
3. Казаков А.А. - Синтез и реакционная способность трициклических систем, содержащих пиразоло[5,1-*c*][1,2,4]триазиновый цикл. Материалы Международного

молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2021» / [Электронный ресурс] – М.: МАКС Пресс, 2021.

4. Казаков А.А., Миронович Л.М. Синтез и реакционная способность 3-R-9-R'-4,11-диоксо-6*H*,9*H*,10*H*-пиримидо[4',5':3,4]пиразоло[5,1-с][1,2,4]триазинов. Материалы XI Международной молодежной научной конференции МЛ-50 «Молодежь и XXI век – 2021». – 2022. - Т. 4. – С. 349-352.

© А.А. Казаков, Г.В. Бурых, 2022 г.

УДК 547.598.458.22

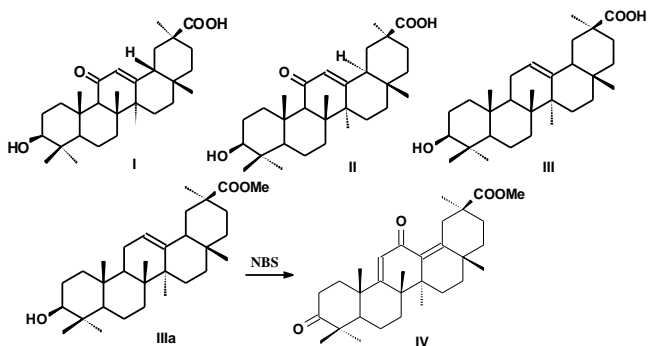
СИНТЕЗ НОВЫХ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ТРИТЕРПЕНОИДОВ СОЛОДКОВОГО КОРНЯ

Э.Р. Каримова^{1,2}, Л.О. Галимьянова², Л.А. Балтина¹

¹Уфимский институт химии УФИЦ РАН, Уфа, Россия

²Башкирский государственный университет, Уфа, Россия

Синтез новых биологически активных веществ медицинского назначения на основе низкомолекулярных метаболитов растений является одним из перспективных направлений органической и медицинской химии. Основной тритерпеноид корней солодки голой (*Glycyrrhiza glabra* L.) - глицирретовая кислота (18 β -ГЛК) (I) известна как противовоспалительное, противорвотное, гепатопротективное и противоопухолевое средство [1]. Настоящая работа посвящена синтезу новых биологически активных азот- и кислородсодержащих производных 18 β -(I), 18 α -ГЛК (II) и 11-дезоксо-ГЛК (III).



Реакцией хлорангидрида 3-О-цетил-ГЛК с различными аминами синтезированы новые амиды, содержащие остатки тритерпеноидов и их гетероциклических аминов. Из 3-оксо-производных тритерпеноидов и их метиловых/бутиловых эфиров получены новые 3-оксиимино-, 3-кето-2-оксиимино- и 2,3-диоксиимино-производные. Проведены новые превращения производных 11-дезоксо-ГЛК под действием N-

бромсукцинимид с получением неожиданного продукта превращения - 3,12-диоксо-9,13-диена (IV), структура которого доказана методами 2D-ЯМР спектроскопии.

Работа выполнена по теме госзадания 122031400260-7.

Литература

1. Толстикова Г.А., Балтина Л.А., Гранкина В.П., Кондратенко Р.М., Толстикова Т.Г. Солодка: биоразнообразие, химия, применение в медицине. Новосибирск: Академическое изд-во «Гео», 2007. 311 с.

© Э.Р. Каримова, Л.О. Галимьянова, Л.А. Балтина, 2022 г.

УДК 547.87

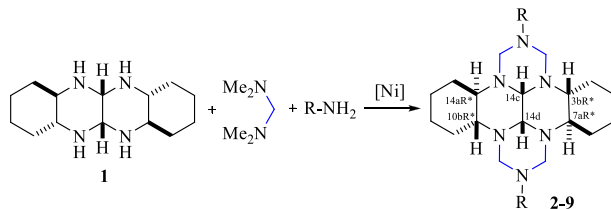
N,N,N',N'-ТЕТРАМЕТИЛМЕТАНДИАМИН – НОВЫЙ РЕАГЕНТ В СИНТЕЗЕ ПЕРГИДРОГЕКСААЗАДИБЕНЗОТЕТРАЦЕНОВ

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

¹Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН, Уфа, Россия

²Уфимский Государственный Нефтяной Технический Университет,
Уфа, Россия

В литературе [1] описана способность *N,N,N',N'*-тетраметилметандиамина образовывать новые связи C-N в каталитическом синтезе гетероциклических соединений. В связи с этим, нами изучена возможность использования тетраметилметандиамина как синтетического эквивалента формальдегида в синтезе пергидрогексаазадибензотетраценов. Интерес к аннелированным полиазаполициклам класса пергидротетраценов вызван наличием в их ряду противоопухолевой активности [2]. Нами установлено, что *транс*-1,6,7,12-тетраазапергидротетрацен (1) взаимодействует с тетраметилметандиамином и изомерными толуидинами, анизидами, *para*-нитроанилином и 3-метиламинопиридином с образованием 2,9-дизамещенных пергидро гексаазадибензотетраценов 2–9 с выходами 37–63% соответственно.



2, R = 2-CH₃C₆H₄ (39%); 3, R = 3-CH₃C₆H₄ (45%); 4, R = 4-CH₃C₆H₄ (61%);
5, R = 2-OCH₃C₆H₄ (53%); 6, R = 3-OCH₃C₆H₄ (42%); 7, R = 4-OCH₃C₆H₄ (62%);
8, R = 4-NO₂C₆H₄ (63%); 9, R = пиридин-3-илметил (37%).

Отметим, что *para*-анилины, в отличие от пространственно затрудненных *орто*-(*мета*-)замещенных аналогов, являются более эффективными аминсубстратами и в разработанных условиях мультикомпонентной реакции конденсации на их основе получены пергидро-2,3а,7б,9,10а,14б-гексаазадибензотетрацены с относительно высокими выходами. Попытка вовлечения *орто*- и *мета*-нитроанилинов в реакцию конденсации не увенчалась успехом. Наличие электроно-донорных групп (СН₃, ОСН₃) в молекуле анилина снижает желаемый выход целевых пергидро тетраценов, при этом наибольший выход наблюдается в присутствии электроно-акцепторной группы (NO₂).

В спектрах ЯМР всех полученных соединений **2–9** наблюдается спектральная картина, характерная для стереохимических особенностей пергидро гексаазадибензотетраценов [2]. Разработанный альтернативный подход позволяет получить пергидротетрацены с *R**,*R**,*R**,*R**-относительной конфигурацией хиральных центров при углеродных атомах С3б, С7а, С10б, С14а и с *цис*-сочленением пиперазиновых колец по связи С14с-С14д.

Литература

1. Rakhimova E.B. Chem. Heterocycl. Compd., 2022, 58, 304.
2. Rakhimova E.B., Kirsanov V.Yu., Tret'yakova E.V., Khalilov L.M., Ibragimov A.G., Dzhemileva L.U., D'yakonov V.A., Dzhemilev U.M. RSC Advances, 2020, 10, 21039.

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.

© В.Ю. Кирсанов, Э.А. Рахимова, Е.Б. Рахимова, 2022 г.

УДК 547.1'176: 547. 729. 6

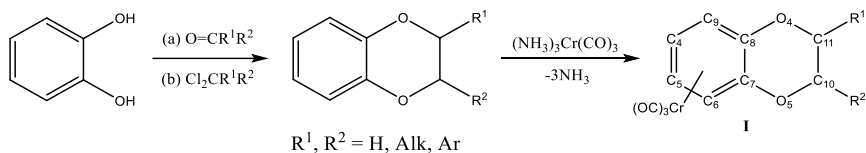
СИНТЕЗ НОВОГО η^6 – (АРЕН)ХРОМТРИКАРБОНИЛЬНОГО КОМПЛЕКСА 1,4-БЕНЗОДИОКСАНА

А.С. Колесова, А.Н. Артёмов, Е.В. Сазонова, Н.Ю. Гришина
Национальный исследовательский Нижегородский государственный
университет им.Н.И.Лобачевского, Нижний Новгород, Россия

Гетероциклы являются важными структурными фрагментами в молекулах различных органических соединений, обладающих

биологической активностью. Известно, что введение в эти соединения $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -групп способно существенно расширить область их применения. Использование хромтрикарбонильных комплексов в биомедицинских целях обусловлено наличием интенсивных полос поглощения CO -групп, что позволяет проводить детектирование даже в сложных биологических матрицах.

В данной работе мы осуществили синтез производного η^6 -(пирокатехин)хромтрикарбонила (I). Реакции осуществлялись в 2 стадии: в начале пирокатехин переводился в гетероциклическое соединение. Для этого использовалось два хорошо известных метода: реакция пирокатехина с альдегидами (а) и дигалоидными органическими соединениями (б). Затем, полученное соединение вступало в реакцию с $\text{Cr}(\text{CO})_6$ или $(\text{NH}_3)_3\text{Cr}(\text{CO})_3$ с образованием π -комплекса.



Индивидуальность и строение данного соединения были подтверждены рентгеноструктурным анализом, ВЭЖХ, УФ-, ИК-, ^1H ЯМР-спектроскопией и масс-спектрометрией. РСА показал, что этот комплекс состоит из двух связанных между собой колец: шестичленного гетероцикла с двумя атомами кислорода и η^6 -(фенилен)хромтрикарбонильного фрагмента. Гетероцикл не является плоским, так как атомы C_7 , C_8 , O_4 и O_5 , хотя и лежат в плоскости кольца, но атомы C_{10} и C_{11} выходят из нее, располагаясь выше и ниже этой плоскости, в результате чего цикл приобретает конфигурацию искаженного кресла.

Хромтрикарбонильная группа в η^6 -ареновом фрагменте занимает заторможенную конформацию с альтернированными связями в π -ареновом цикле. Действительно, РСА показывает четкое чередование в бензольном кольце коротких и длинных связей.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект № 0729-2020-0039).

© А.С. Колесова, А.Н. Артёмов, Е.В. Сазонова, Н.Ю. Гришина, 2022 г.

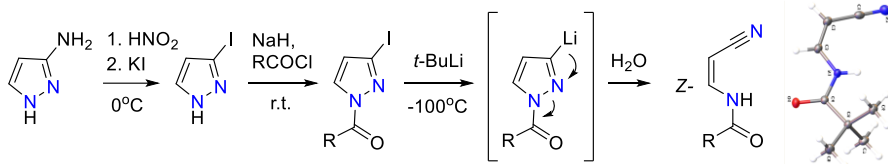
УДК 541.14:547.551.2

СТЕРЕОСЕЛЕКТИВНЫЙ СИНТЕЗ (Z)- β -АМИНОАКРИЛОНИТРИЛОВ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ФРАГМЕНТАЦИЕЙ 3-ЛИТИОПИРАЗОЛОВ

Д.С. Колтун, С.М. Иванов

Институт Органической Химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва, Россия

Интерес к химии металлированных гетероциклов, в частности литио-производных пиразола, обусловлен высокой актуальностью их применения в качестве реакционноспособных интермедиатов для синтеза широкого спектра функционально замещённых соединений [1]. Пиразолы и их производные занимают важное место в медицинской и агрохимии благодаря своей разнообразной биологической активности [2-3]. В продолжение наших работ по изучению физико-химических свойств соединений данного ряда мы исследовали взаимодействие 3-йодпиразола, полученного диазотированием соответствующего 3-аминозамещённого предшественника, с хлорангиридами карбоновых кислот общей формулы RCOCl ($\text{R} = t\text{-Bu}$, Et_2N , PhO). При этом выделены соответствующие продукты ацилирования наиболее удалённого от йода атома азота.



Региоселективность данной реакции ацилирования доказана методом РСА. Обработка полученных 1-ацил-3-йодпиразолов $t\text{-BuLi}$ при пониженной температуре ведёт к спонтанному раскрытию промежуточного литиопиразола с выделением (Z)- β -аминоакрилонитрилов после гидролиза реакционной смеси водой. Строение продуктов и региоселективность реакции подтверждены методом монокристалльного РСА, а также КССВ в спектрах ^1H ЯМР соединений. Рентгеноструктурный анализ осуществлён в Отделе структурных исследований Института органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва.

Литература

1. Luisi R., Degennaro L., Colella M. Lithium. – Comprehensive organometallic Chemistry IV. Elsevier, 2021.
2. Yet L. Pyrazoles. – Comprehensive heterocyclic Chemistry IV. Elsevier, 2022. – 4, 1-112 с.
3. Anand B.P., Dhaval G.P., Saurabh S.P. Synthesis of novel Naphthalene COX inhibitors for anti-inflammatory activity. – J. App. Pharm. Sci., 2012. – 02(08), 226-232 с.

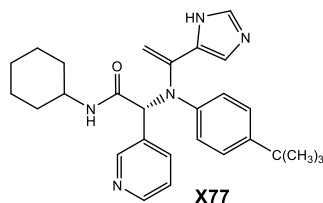
© Д.С. Колтун, С.М. Иванов, 2022 г.

УДК 615.281:577.1

IN SILICO ДИЗАЙН ПОТЕНЦИАЛЬНЫХ ИНГИБИТОРОВ ПРОТЕАЗЫ SARS-CoV-2

С.Г. Кострюков, И.А. Кошушкин, Н.А. Малов, Д.В. Стульников
Мордовский государственный университет, Саранск, Россия

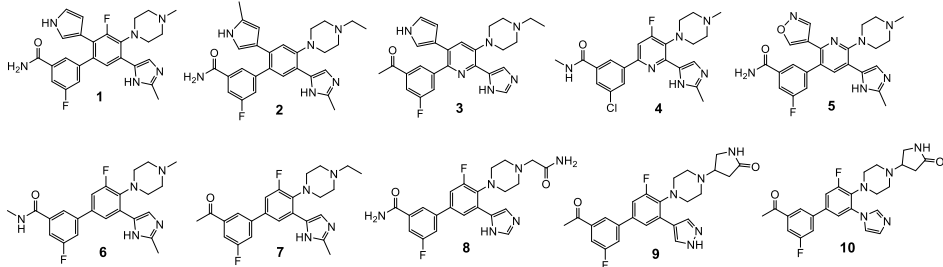
В декабре 2019 года была зарегистрирована вспышка пневмонии в Китае, 31 декабря 2019 года было установлено, что вспышка связана с новым штаммом коронавируса, которому Всемирная организация здравоохранения присвоила название SARS-CoV-2. В настоящее время предпринимаются многочисленные попытки найти новые эффективные терапевтические средства против данного заболевания. В 2020 году в Банке данных белков [1] была депонирована структура основной протеазы вируса SARS-CoV-2 в комплексе с высокоаффинным лигандом X77, представляющим собой мощный нековалентный ингибитор как SARS-CoV, MERS-CoV, так и SARS-CoV-2. В своем исследовании с помощью молекулярного докинга низкомолекулярных химических соединений, имитирующих фармакофорные свойства ингибитора X77, выполнена оценка их потенциальной антивирусной активности и идентифицированы молекулы, перспективные для создания новых эффективных препаратов для терапии Covid-19.

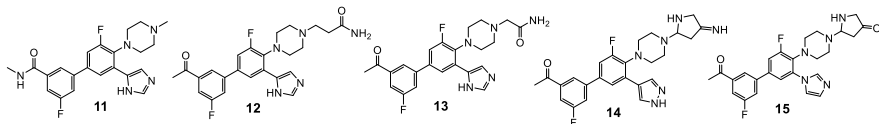


Исследование включало следующие этапы:

- построение фармакофорной модели ингибитора, описывающего структурно-функциональные характеристики ингибитора X77;
- отбор соединений, удовлетворяющий «правилу пяти» Липинского;
- молекулярный докинг отобранных соединений с протеазой SARS-CoV-2 6w63.

На этапе создания различных модификаций ингибитора X77 для исследования было предложено 15 структур.





Прогнозирование ADME характеристик [2] соединений **1-15** показало, что все соединения способны выводиться из ЦНС Р-гликопротеином, для всех выполняется правило Липинского (выполнение не менее 4 критериев), также обнаружено, что соединения **4, 7, 6, 10, 11** должны пассивно поглощаться ЖКТ, а остальные – пассивно проникать через гематоэнцефалический барьер.

Методами молекулярного моделирования (AutoDock Vina [3]) оценен потенциал ингибиторной активности соединений **1-15**. Полученные данные показывают, что образующиеся комплексы отобранных ингибиторов с протеазой SARS-CoV-2 имеют низкие значения свободной энергии связывания (в таблице приведены наиболее высокоаффинные соединения).

Результаты молекулярного докинга потенциальных ингибиторов

Лиганд	X77	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
-ΔG, ккал/моль	9,1	8,7	8,8	9,1	9,2	9,3	9,4	9,4	9,5	9,8	9,9	10,1

Анализ структурных комплексов исследованных соединений с основной протеазой SARS-CoV-2 свидетельствует о наличии большого числа межмолекулярных взаимодействий, в которые вовлечены аминокислотные остатки фермента, входящие в его активный центр.

Таким образом, соединения **1-15** представляют многообещающие базовые структуры для разработки действенных лекарственных препаратов для терапии коронавирусной инфекции.

Литература

1. Банк данных белков, код 6w63, <http://www.rcsb.org/structure/6W63>.
2. Daina A., Michielin O., Zoete V. SwissADME: a free web tool to evaluate pharmacokinetics, drug-likeness and medicinal chemistry friendliness of small molecules. Sci. Rep. 2017. V. 7, ID 42717. Doi: 10.1038/srep42717.
3. Durrant J.D., McCammon J.A. NNScore 2.0: A Neural-Network Receptor–Ligand Scoring Function. J. Chem. Inf. Model. 2011. V. 51. N 11. 2897-2903. Doi: 10.1021/ci2003889

© С.Г. Кострюков, И.А. Конушкин, Н.А. Малов, Д.В. Стульников, 2022 г.

УДК 547.873

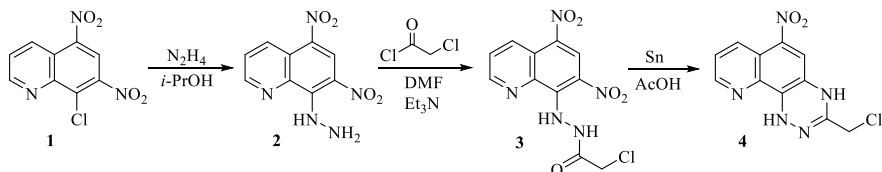
СИНТЕЗ *N'*-(5,7-ДИНИТРОХИНОЛИН-8-ИЛ)АЦЕТОГИДРАЗИДОВ

М.А. Кравченко, И.И. Устинов

Тульский государственный педагогический университет им. Л.Н. Толстого,
Тула, Россия

Радикалы Блаттера - производные 1,4-дигидро-1,2,4-бензотриазинов являются перспективным классом азотсодержащих гетероциклов. Благодаря спектру проявляемых свойств данные соединения находят широкое применение в материаловедении [1]. Существует большое количество подходов к конструированию триазинового цикла [2]. Наиболее простым и доступным методом синтеза 1,2,4-бензотриазинов можно считать восстановительную циклизацию *орто*-нитрофенилгидразидов [3].

В данной работе нами осуществлен простой синтез 2-хлор-*N'*-(5,7-динитрохинолин-8-ил)ацетогидразида **3**, который может быть превращен соответствующий 1,4-дигидро-[1,2,4]триазино[5,6-*h*]хинолин **4**.



На первой стадии из 8-хлор-5,7-динитрохинолина **1** и гидразина в пропанол-2 был синтезирован 8-гидразенил-5,7-динитрохинолин **2**. Для превращения хинолина **2** в ацильное производное **3** исходное соединение растворяли в ДМФА, добавляли триэтиламин и далее по каплям прибавляли раствор хлорацетилхлорида в ДМФА при охлаждении. Продукт реакции выделяли разбавлением реакционного раствора водой. Кристаллизовали из этанола.

Литература

1. Ji, Y.; Long, L.; Zheng, Y. *Mater. Chem. Front.* 2020, 4, 3433-3443.
2. Ферштат, Л.Л. *Химия гетероцикл. соединений* 2022, 58(4/5), 196-198.
3. Berezin, A. A.; Zissimou, G.; Constantinides, C. P.; Beldjoudi, Y.; Rawson, J. M.; Koutentis, P. A. *J. Org. Chem.* 2014, 79, 314-327.

© М.А. Кравченко, И.И. Устинов, 2022 г.

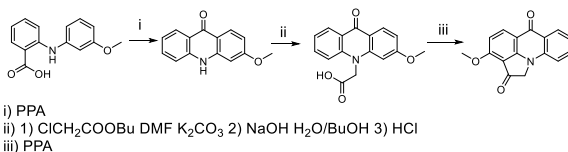
СИНТЕЗ ПИРРОЛОАКРИДИНДИОНА – ПЕРСПЕКТИВНОГО СИНТОНА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ КОНДЕНСИРОВАННЫХ ГЕТЕРОЦИКЛОВ

Т.А. Кудрявцев, В.Э. Мельниченко, Ж.В. Кудрявцева, И.Е. Пискурев,
Т.Н. Кудрявцева

Курский государственный университет, Курск, Россия

В течение ряда лет уделяется особое внимание конденсированным гетероциклическим системам на основе акридона. Это вызвано тем, что соединения этого ряда обладают разнообразной биологической активностью. Например, производные пираноакридонов обладают противораковой активностью, среди них хлороспермины А и В, акроницин, акрифолин и др. [1]. Среди производных триазол-, имидазолакридонов известны ингибиторы роста раковых клеток лейкемии, меланомы и аденокарциномы [1]. Кроме этого такие конденсированные системы могут обладать полупроводниковыми свойствами, например, индолоакридоны [2]. Поэтому синтез соединений, позволяющих получать различные системы, содержащие аннелированные фрагменты акридона и другого гетероцикла, является актуальной задачей.

В продолжение работы по поиску и синтезу производных акридона был получен 3-метокси-6Н-пирроло[3,2,1-de]акридин-2,6(1H)-дион (схема 1), который можно рассматривать как перспективный прекурсор для синтеза новых веществ, содержащих фрагменты пиразола, хинолина, хиноксалина, пиридина и т.д.



(1)

Таким образом, показана возможность получения новых соединений на основе акридона, способных к дальнейшим модификациям.

Литература

1. Veligeti, R., Madhu, R. B., Anireddy, J., Pasupuleti, V. R., Avula, V. K. R., Ethiraj, K. S., Zyryanov, G. V. Synthesis of novel cytotoxic tetracyclic acridone derivatives and study of their molecular docking, ADMET, QSAR, bioactivity and protein binding properties. *Scientific Reports*, 2020, 10(1).
2. Jin, Y., & Fang, Q. Indole-Fused Acridone: Synthesis, Structures, Proton Transfer, and Hole-Transport Properties. *The Journal of Organic Chemistry*, 2019, 84, 7, 3832–3842.

© Т.А. Кудрявцев, В.Э. Мельниченко, Ж.В. Кудрявцева,
И.Е. Пискурев, Т.Н. Кудрявцева, 2022 г.

УДК 547.895

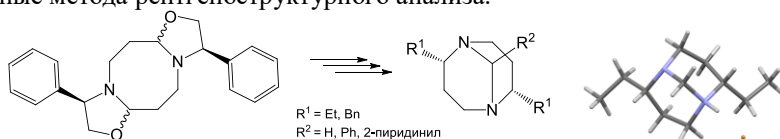
РАЗРАБОТКА МЕТОДА СИНТЕЗА НОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ
1,5-ДИАЗАБИЦИКЛО[3.3.1]НОНАНА

Д.Р. Кузнецов, И.М. Нуриев, О.А. Япрынцева, М.Д. Яхваров,
А.Р. Курбангалиева

Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань, Россия

Мостиковые бициклические системы ряда 1,5-диазабицикло[3.3.1]нона-на вызывают большой интерес исследователей. Данные гетероциклы, являясь более простыми структурными аналогами основания Трёгера, привлекают внимание в качестве лигандов для синтеза металлокомплексных соединений, эффективных строительных блоков в органическом синтезе, сольватирующих агентов, веществ, способных участвовать в молекулярном распознавании разного рода молекул. Наши исследования направлены на разработку препаративного метода синтеза и изучение строения хиральных производных 2,6-диалкил-1,5-диазабицикло[3.3.1]нонанов.

Ранее нами был предложен удобный и эффективный метод синтеза хиральных 2,6-дизамещенных производных 1,5-диазациклооктана, выступивших в качестве исходных соединений в данной работе [1]. В реакции акролеина и *R*-(-)-2-фенилглицинола был получен конденсированный *N,O*-гетероцикл, из которого с помощью последовательных реакций нуклеофильного алкилирования и гидрогенолиза синтезировали оптически чистые 2,6-диэтил- и 2,6-дибензил-1,5-диазациклооктаны. При взаимодействии последних с различными альдегидами были выделены новые производные 1,5-диазабицикло[3.3.1]нона, их строение доказано методом одномерной и двумерной спектроскопии ЯМР, для некоторых соединений получены данные метода рентгеноструктурного анализа.



Работа выполнена за счёт средств субсидии, выделенной Казанскому федеральному университету для выполнения государственного задания в сфере научной деятельности № 0671-2020-0063.

Литература

1. Chulakova D.R., Pradipta A.R., Lodochnikova O.A., Kuznetsov D.R., Bulygina K.S., Smirnov I.S., Usachev K.S., Latypova L.Z., Kurbangalieva A.R., Tanaka K. Facile access to optically active 2,6-dialkyl-1,5-diazacyclooctanes // Chem. Asian J. – 2019. – V. 14, № 22. – P. 4048–4054.

© Кузнецов Д.Р., Нуриев И.М., Япрынцева О.А.,
Яхваров М.Д., Курбангалиева А.Р., 2022 г.

РЕАКЦИЯ ХИНОИДНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ
ПИРИДО[1,2-А]БЕНЗИМИДАЗОЛА С N-АЦЕТИЛЦИСТЕИНОМ

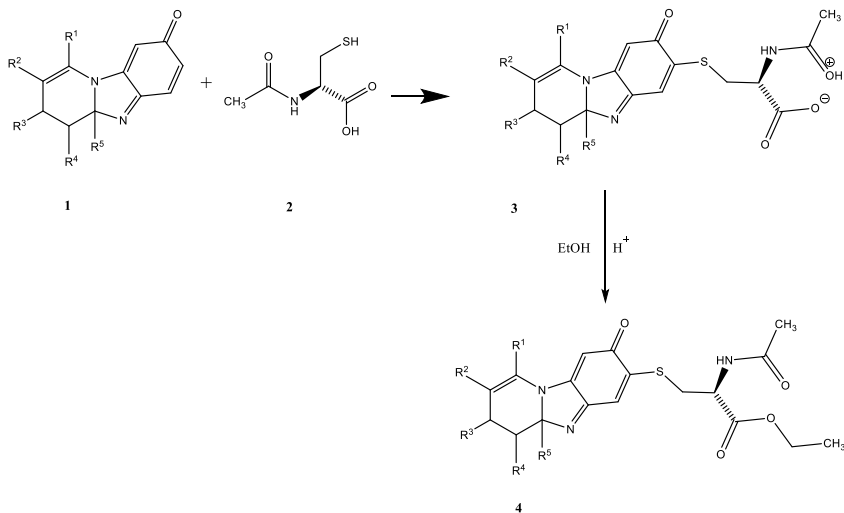
Г.А. Курбанова, О.Ю. Слабко

Дальневосточный федеральный университет, Владивосток, Россия

Гетероциклические хиноидные соединения представляют как теоретический интерес, связанный с их высокой и своеобразной реакционной способностью, так и практическую ценность, прежде всего, в плане биологической активности. Многие гетероциклические хиноидные структуры входят в состав ряда антибиотиков и фитотоксинов, проявляют инсектицидные и противоопухолевые свойства [1]. С другой стороны, пиридобензимидазол является своеобразной фармакофорной основой для целого ряда препаратов, проявляющих анальгетические, противовирусные и противогрибковые и антибактериальные свойства [2].

Ранее был получен хинонимин с сульфаниламидной группой. Данное соединение обладает противобациллярной, антимикробной, антистафилококковой активностью. Однако вещество не является водорастворимым, что ограничивает его использование в качестве биологически активного препарата.

Для нас представлял интерес введения в молекулу хиноидного производного пиридо[1,2-а]бензимидазола аминокислотного фрагмента. Это, с одной стороны может привести к изменению биологически активных свойств данных соединений, а с другой – введение диполя обязательно приведет к увеличению водорастворимости, что является немаловажным требованием к биологически активным препаратам. Чтобы ввести аминокислотный фрагмент, было решено проводить нуклеофильную реакцию с производным аминокислоты – N-ацетилцистеином (НАС), широко известным своими муколитическими и антиоксидантными свойствами [3].



a. R¹=R³=Ph, R²=H, R⁴,R⁵=(CH₂)₄; b. R¹=R³=R⁵=Ph, R²=R⁴=H

Рисунок 1. Предполагаемая схема реакции взаимодействия хиноидных производных пиридобензимидазола с NAC

В ходе реакции хинониминов **1** с NAC было выделено два продукта **3** и **4**. На основании исследований сделан вывод о том, что хинонимины вступают в реакцию с N-ацетилцистеином, образуя продукты 1,4-нуклеофильного присоединения в положение 7 хиноидной системы. Полученные продукты находятся в устойчивой цвиттер-ионной форме и в условиях сильно кислой среды способны вступать в реакцию этерификации с EtOH.

Литература

1. Synthesis of 2-methyl-(Z)-4-(phenylimino)naphtha(2,3-D)oxazol-9-one, a monoamine quinone with selective cytotoxicity toward cancer-cells / Benedettidictorovich V., Burgess E. M., Lampbropoulos J., Ledicer D., Zalkow L. H. // J. Med. Chem. – 1994. – V. 37. – № 5. – P. 710-712.
2. Бегунов Р. С. Синтез пиридо[1,2-а]бензимидазолов и других конденсированных производных имидазола с уловым атомом азота / Бегунов Р. С., Рызванович Г. А. // Усп. хим. – 2013. – Т. 82. № 1. – С. 77–97
3. Aruoma O.I. / The antioxidant action of N-acetylcysteine: its reaction with hydrogen peroxide, hydroxyl radical, superoxide, and hypochlorous acid. // Free Radic. Biol. Med. – 1989. – V. 6. – № 6. – P. 593–597.

© Г.А. Курбанова, О.Ю. Слабко, 2022 г.

СИНТЕЗ 4,4-ДИМЕТИЛ-1,3-ДИОКСАНА В ПРИСУТСТВИИ
МОДИФИЦИРОВАННОГО ЦЕОЛИТА МАРКИ NaA В ПРОТОЧНОМ
РЕЖИМЕ

А.Х. Латыпов, Э.М. Яфаев, Р.Ф. Хайртдинова,

А.Х. Фаттахов, Р.Ф. Талипов

Башкирский государственный университет, Уфа, Россия

Изопрен является важным мономером крупнотоннажных производств синтетического каучука, эластомеров и смол. Одним из основных способов получения изопрена является термokatалитическое разложение 4,4-диметил-1,3-диоксана (ДМД), синтезируемого из изобутилена и формальдегида по реакции Принса в присутствии фосфорной кислоты [1].

В литературе описаны способы получения ДМД в стационарном режиме в присутствии различных пористых материалов, в том числе цеолитов [2]. В то же время мало данных, описывающих эксперимент в проточном режиме [3]. В работе [2] 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.

В нашей работе водные растворы реагентов, содержащий 23% формальдегида, 5% фосфорной кислоты и 24 % трет-бутанола пропускали через трубчатый реактор с цеолитом в течение одного часа с ОСПС по формальдегиду $0,16 \text{ ч}^{-1}$ и ОСПС по трет-бутанолу $0,18 \text{ ч}^{-1}$ при давлении 5 атм.

Эксперименты показывают, что оптимальной по содержанию целевого ДМД является температурой $140 \text{ }^\circ\text{C}$ (табл 1).

Таблица 1

Температура, $^\circ\text{C}$	110	120	130	140	150	160	170
Содержание ДМД в реакционной смеси, % масс	25,7	37,7	53,9	60,4	54,5	49,8	49,7
Конверсия по формальдегиду, %	48,2	33,8	37,3	40,3	36,2	32,3	25,7

Литература

1. Огородников С.К., Идлис Г.С. // Производство изопрена, Л.: Химия, 1973., 296 с.
2. Овчинников Г.А., Тухватшин В.С., Талипова Г.Р. Повышение селективности образования 4,4-диметил-1,3-диоксана по реакции Принса в присутствии цеолитов типов А и X // НефтеГазХимия. 2021. № 1–2. С. 43–46.
3. 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.

© А.Х. Латыпов, Э.М. Яфаев, Р.Ф. Хайртдинова,

А.Х. Фаттахов, Р.Ф. Талипов, 2022 г.

УДК 547.841.5/66

СИНТЕЗ 4,4-ДИМЕТИЛ-1,3-ДИОКСАНА В ПРИСУТСТВИИ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ЦЕОЛИТОВ В ПРОТОЧНОМ РЕЖИМЕ

А.Х. Латыпов, Э.М. Яфаев, Р.Ф. Хайртдинова, А.Х. Фаттахов, Р.Ф. Талипов
Башкирский государственный университет, Уфа, Россия

Одним из основных способов получения изопрена является термокаталитическое разложение 4,4-диметил-1,3-диоксана (ДМД), синтезируемого из изобутилена и формальдегида по реакции Принса в присутствии фосфорной кислоты [1].

В литературе описаны способы получения ДМД в стационарном режиме в присутствии различных пористых материалов, в том числе цеолитов [2]. В то же время мало данных, описывающих эксперимент в проточном режиме [3]. В работе [2] показано влияние на селективность образования ДМД в присутствии цеолита разных марок в стационарном режиме.

Целью данной работы стала проверка влияния цеолитов марок КА, NaA, CaA и NaX на селективность образования ДМД в проточном режиме.

В нашей работе водные раствор регентов, содержащий 23% формальдегида, 5% фосфорной кислоты и 24 % трет-бутанола пропускали через трубчатый реактор с цеолитом в течение одного часа с ОСПС по формальдегиду 0,16 ч⁻¹ и ОСПС по трет-бутанолу 0,18 ч⁻¹ при давлении 5 атм.

Эксперименты показывают, что оптимальной по содержанию целевого ДМД является использование цеолита марки CaA (табл 1).

Таблица 1

№ опыта	Тип синтетического цеолита	Содержание ДМД в реакционной смеси, % масс	Конверсия по формальдегиду, %	Выход ДМД от теоретического, % масс
1	КА	44,6	44,3	19,8
2	NaA	48,9	45	24,5
3	CaA	54,4	59,1	32,15
4	NaX	42,1	58,3	24,55

Литература

1. Огородников С.К., Идлис Г.С. // Производство изопрена, Л.: Химия, 1973., 296 с.
2. Овчинников Г.А., Тухватшин В.С., Талипова Г.Р. Повышение селективности образования 4,4-диметил-1,3-диоксана по реакции Принса в присутствии цеолитов типов А и X // НефтеГазХимия. 2021. № 1–2. С. 43–46.
3. 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.

© А.Х. Латыпов, Э.М. Яфаев, Р.Ф. Хайртдинова,
А.Х. Фаттахов, Р.Ф. Талипов, 2022 г.

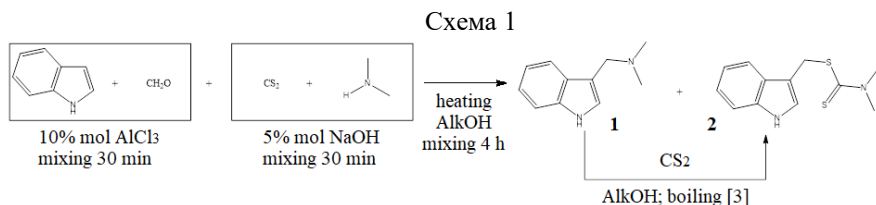
ДИТИОКАРБАМИНОМЕТИЛИРОВАНИЕ ИНДОЛА

Д.В. Леонтьев, В.Р. Ахметова

Институт нефтехимии и катализа, Уфа, Россия

Дитиокарбаматы обнаружены в биологических организмах в качестве антиоксидантов, а также они проявляют противовирусную, противоопухолевую, фунгицидную, противобактериальную активность [1]. В тоже время ядра индола являются важными фармакофорами в лекарственных препаратах, например арбидола. В настоящее время известен способ одnoreакторного (*one-pot*) дитиокарбаминометилирования нафтолов, однако с индолом в аналогичных условиях реакция не протекает [2]. Хотя известна 2-стадийная реакция синтеза 3-дитиокарбаминометил-1Н-индола через промежуточный продукт 3-диметиламинометил-1Н-индол [3].

В настоящей работе изучены условия прямого дитиокарбаминометилирования индола с участием формальдегида, сероуглерода и диметиламина. Серия реакций показала, что для дитиокарбаминометилирования индола требуются нагревание, присутствие кислого катализатора и перекрёстный порядок смешивания реагентов (схема 1). Целевой продукт **2** образуется с выходом 20%. Использование избытка CS₂ способствует увеличению его выхода вследствие конверсии нецелевого продукта **1** в дитиокарбамат **2** [3].



Литература

1. Victor Zvarych, Maryna Stasevych, Volodymyr Lunin, Nahide Gulsah Deniz, Cigdem Sayil, Mustafa Ozyurek, Kubilay Guclu, Mykhailo Vovk, Volodymyr Novikov. Synthesis and investigation of antioxidant activity of the dithiocarbamate derivatives of 9,10-anthracenedione. – *Monatsh Chem*, 2016. – 2093–2101.
2. Maryam Khalili Fomeshi, Rohollah Haghi, Petr Beier, Azim Ziyaei Halimehjani. A convenient four-component reaction for the synthesis of dithiocarbamates starting from naphthols in water. – *Journal of sulfur chemistry*. 2020. – VOL. 41, NO. 6, 581–592.
3. Kreuzkamp, N.; Oei, H.Y.; Peschel, H. Reaction of carbon disulfide with Mannich Bases. – *From Archiv der Pharmazie und Berichte der Deutschen Pharmazeutischen Gesellschaftsft* (1971), 304(9), 649-54.

Работа выполнена в рамках проектной части государственного задания FMRS-2022-0079.

© Д.В. Леонтьев, В.Р. Ахметова, 2022 г.

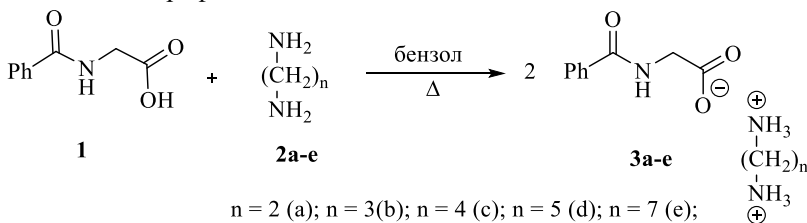
ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРНОГО РЕЖИМА НА РЕАКЦИИ
ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ГИПСУРОВОЙ КИСЛОТЫ С ДИАМИНАМИ
АЛИФАТИЧЕСКОГО РЯДА И С ЕЁ СОЛЯМИ

А.А. Лобанкова, В.С. Гринёв

Саратовский национальный исследовательский государственный
университет имени Н. Г. Чернышевского, Саратов, Россия

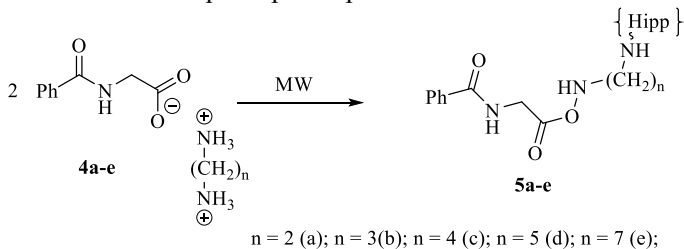
Ранее было изучено взаимодействие арилзамещенных 4-оксобутановых кислот с диаминами алифатического ряда и показано, что в зависимости от температурных условий помимо образования целевых гетероциклических соединений возможно выделение амидов кислот, ранее предполагавшихся в качестве интермедиатов. При проведении реакции в условиях мягкого нагрева (50 °С) в течение 5 минут удаётся выделить, охарактеризовать спектрально и РСА ранее не рассматривавшиеся продукты взаимодействия 4-оксокислот и диаминов – соли ди(4-оксо-4-арил)бутаноатов алкан-1,п-диаммония [1].

В отличие от 4-арил-4-оксобутановых кислот, гипсуровая кислота, как их изоструктурный аналог, при проведении реакции в мягких и в более жёстких условиях при кипячении реакционной смеси в бензоле с азеотропным удалением выделяющийся воды с 1,п-диаминоалканами образует исключительно соли – гипсураты алкилдиаммония (**3a-e**), – хорошо растворимые в воде, менее растворимые в этаноле и нерастворимые в неполярных растворителях. Таким образом, реакция приводит к образованию продуктов протонного переноса по кислото-основному типу, т.е. значительно более полярных веществ, чем ожидаемые амиды или гетероциклические соединения. Последние, как правило, отличаются значительной гидрофобностью.



При изменении условий, а именно при сплавлении смеси в контролируемых условиях реактора герметичных сосудов MW50 при температурах близких к $T_{\text{пл}}$ солей, удается выделить и спектрально охарактеризовать амиды (**5a-e**), служащие продуктами дегидратации гипсуратов алкилдиаммония. Данные соединения имеют значительно более

низкую растворимость в воде, по сравнению с солями, ограниченную растворимость в малополярных растворителях.



Таким образом, несмотря на значительное сходство в строении 4-арил-4-оксобутановых и гипшуровой кислот, для проведения превращений с последней, а также проведение реакций с ее солями с целью получения новых гетероциклических соединений на их основе требует более жестких условий, таких как, увеличение времени и температурного режима.

Литература

1. Linkova E. I., Grinev V. S., Mayorova O. A., Yegorova A. Yu. The study of the reaction paths of 4-aryl-4-oxobutanoic acids with terminal aliphatic N,N-diamines - Arab. J. Chem., 2021. – 103350.

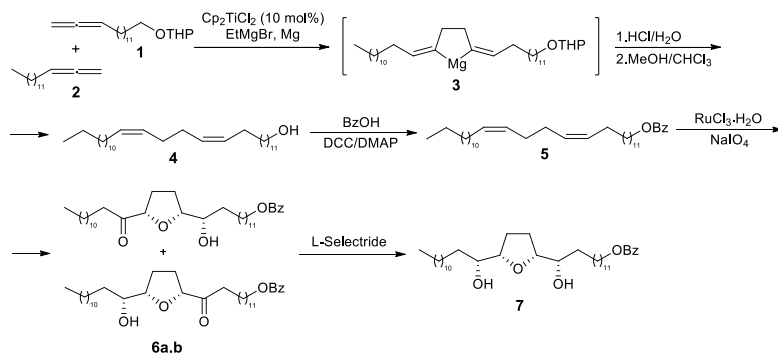
© А.А. Лобанкова, В.С. Гринёв, 2022 г.

УДК 551.35.054.8

ЭФФЕКТИВНЫЙ МАЛОСТАДИЙНЫЙ СИНТЕЗ ПРЕДШЕСТВЕННИКА CIS-SOLAMINE С ПРИМЕНЕНИЕМ НА КЛЮЧЕВОЙ СТАДИИ РЕАКЦИИ Ti-КАТАЛИЗИРУЕМОГО ПЕРЕКРЕСТНОГО ЦИКЛОМАГНИРОВАНИЯ 1,2-ДИЕНОВ

А.А. Макаров, И.В. Ишбулатов, Э.Х. Макарова
Институт нефтехимии и катализа РАН, Уфа, Россия

Анноновые ацетогенины представляют собой поликетиды, содержащие от одного до трех тетрагидрофурановых колец, соединенных с α,β -ненасыщенным- γ -лактоновым кольцом через длинную углеводородную цепь. В настоящее время описано более 500 ацетогенинов. Они демонстрируют широкий спектр биологической активности, включая цитотоксическую, противоопухолевую, иммунодепрессивную, пестицидную, антифидантную и противомаларийную активность. Известные подходы синтеза ацетогенинов очень сложны и многостадийны, поэтому разработка новых малостадийных способов получения представляет исключительный интерес [1, 2].



Нами осуществлен синтез предшественника *cis*-Solamine. Реакцией перекрестного цикломагнирования терминальных алленов [3], с помощью EtMgBr в присутствии Mg (порошок) и каталитических количеств Cp_2TiCl_2 (**1**:**2**:EtMgBr:Mg:[Ti] = 10:12:36:24:0.1, Et_2O , 20–22 °С, 10ч), которая после кислотного гидролиза образующегося *in situ* магнезациклопентана **3** и снятия защитной группы приводит к *1Z,5Z*-диеновому спирту **4**, с выходами 83%. Реакцией этерификации получен эфир **5**. Ru-катализируемая окислительная циклизация диенового эфира **5** приводит к смеси кетолов **6a,b**. Последующим стереоселективным восстановлением карбонильной группы предшественников **6a,b** с помощью L-Selectride получили несимметричный 2,5-дизамещенный тетрагидрофуран **7**, ключевой прекурсор в полном синтезе *cis*-Solamine с выходом 67% (Схема 1).

Таким образом нами разработан оригинальный, малостадийный метод синтеза предшественника *cis*-Solamine с высоким выходом.

Исследование выполнено за счет гранта РФФИ (проект №22-73-10164).

Литература

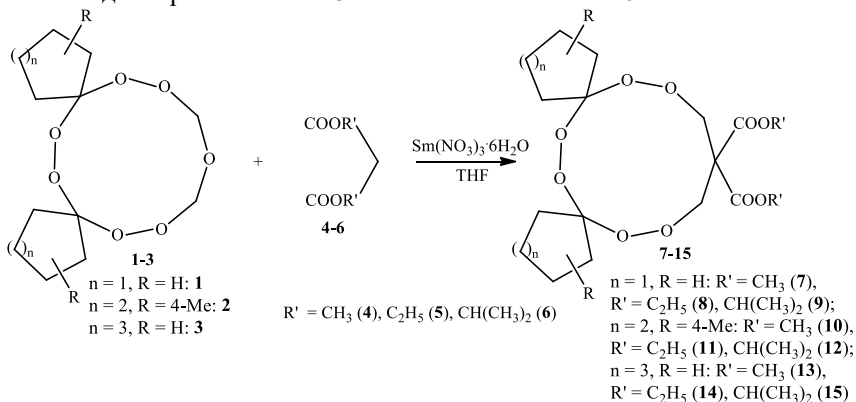
1. Matsumoto T., Kojima N., Akatsuka A., Yamori T., Dan S., Iwasaki H., Yamashita M. Convergent synthesis of stereoisomers of THF ring moiety of acetogenin thiophene analogue and their antiproliferative activities against human cancer cell lines // *Tetrahedron*. – 2017. – V. 73(17). – P. 2359–2366. doi:10.1016/j.tet.2017.03.011
2. Kojima N., Fushimi T., Maezaki N., Tanaka T., Yamori T. Synthesis of hybrid acetogenins, α,β -unsaturated- γ -lactone-free nitrogen-containing heterocyclic analogues, and their cytotoxicity against human cancer cell lines // *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*. – 2008. – V. 18(5). – P. 1637–1641. doi:10.1016/j.bmcl.2008.01.057
3. D'yakonov V.A., Makarov A.A., Dzhemileva L.U., Makarova E.Kh., Khusnutdinova E.K., Dzhemilev U.M. The facile synthesis of the *5Z,9Z*-dienoic acids and their topoisomerase I inhibitory activity // *Chem. Commun.* – 2013. – V. 49 – P. 8401–8403.

СИНТЕЗ НОВЫХ МАКРОЦИКЛИЧЕСКИХ ТРИПЕРОКСИДОВ

Н.Н. Махмудиярова, И.Р. Ишмухаметова,
Э.А. Ахметшина, Л.А. Гарипова, А.А. Хайруллина
Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН, Уфа, Россия

Соединения ряда циклических пероксидов известны благодаря своим уникальным свойствам. Так, они проявляют противомаларийную, противогельминтную, противораковую, противотуберкулезную, рострегуляторную и фунгицидную активность. В связи с этим разработка новых методов и оригинальных подходов к синтезу органических пероксидов представляет как научный, так и практический интерес [1].

В данной работе сообщается о синтезе новых макроциклических пероксидов каталитической реакцией рециклизации гептаоксидиспираалканов **1 – 3** с алкилмалонатами **4 – 6** по схеме:



Проведенные эксперименты позволили установить, что при взаимодействии гептаоксидиспираалканов **1 – 3** с диалкилмалонатами (диметилмалонат **4**, диэтилмалонат **5** и диизопропилмалонат **6**) с участием $Sm(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ в качестве катализатора образуются макроциклические пероксиды **7 – 15** с выходами 70 – 86%.

Работа выполнена в рамках государственных заданий Института нефтехимии и катализа УФИЦ РАН № FMRS-2022-0079 и № FMRS-2022-0074.

Литература

1. Makhmudiyarova, N.N. Catalytic synthesis of benzannelated macrocyclic di- and triperoxides based on phenols / N.N. Makhmudiyarova, I.R. Ishmukhametova, K.R. Shangaraev, L.U. Dzhemileva, V.A. D'yakovon, A.G. Ibragimov, U.M. Dzhemilev // *New Journal of Chemistry*. – 2021. – 45. – P. 2069–2077.

© Н.Н. Махмудиярова, И.Р. Ишмухаметова, Э.А. Ахметшина,
Л.А. Гарипова, А.А. Хайруллина, 2022 г.

СИНТЕЗ НОВЫХ СПИРОЦИКЛИЧЕСКИХ ПИРИДО[1,2- А]ПИРИМИДИНОВ

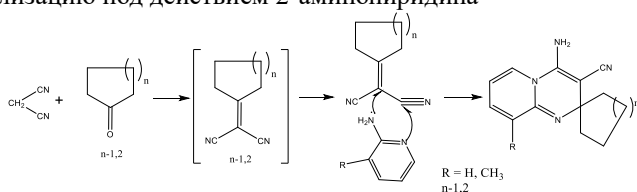
А.А. Мещерякова, Д.В. Видлацкая, К.С. Неумоина, В.В. Сорокин
ФГБОУ ВО «Саратовский национальный исследовательский
государственный университет им. Н.Г. Чернышевского», Саратов, Россия

Ранее, путём одностадийной трехкомпонентной конденсации N,N-бинуклеофилов, малононитрила и циклогексанона нами были получены биологически активные аминокарбонитрилы ряда аминопиразолкарбонитрила, изучена их цитотоксическая активность [1,2]. Использование в трехкомпонентных реакциях 2-аминопиридинов в качестве 1,3-N,N-бинуклеофилов и циклоалканонов позволяет получать новые спирогетероциклические системы ряда пиридо[1,2-а]пиримидина.

Спиропиридо[1,2-а]пиримидины были получены при нагревании эквимольных количеств малононитрила, циклоалканонов (циклогексанон, циклопентанон) и 2-аминопиридинов (2-аминопиридин, 2-аминопиколин) в этаноле в присутствии основного катализатора триэтиламина.

Состав синтезированных соединений подтверждён данными элементного анализа, а строение - ИК и ЯМР-спектроскопии.

Предполагаемый путь реакции включает первоначальному конденсацию малононитрила с карбонильным соединением с образованием интермедиата циклоалкалиденмалононитрила, и последующие нуклеофильную атаку и гетероциклизацию под действием 2-аминопиридина



Виртуальный скрининг новых соединений в программе PASS показал высокую вероятность проявления противоязвенной активности, антагонистического действия на никотиновые рецепторы, действия против аллопеции.

Литература

- Ивонин М. А., Бурыгин, Г. Л., Мещерякова, А. А., Тюлькина, И. Р., & Сорокин, В. В. Цитотоксическая активность некоторых представителей ряда бензимидазола [1, 2-а] хиназолина, пиридо [1, 2-а] пиримидина и пиразолкарбонитрилов // Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии. – 2018. – С. 37-39.
- Ивонин М. А., Бычок, О. Ю., Сафарова, Н. В., Сорокин, В. В. Синтез замещенных пиридо [1, 2-а] пиримидинкарбонитрилов // Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии. – 2017. – С. 49-51.

© А.А. Мещерякова, Д.В. Видлацкая, К.С. Неумоина, В.В. Сорокин, 2022 г.

ОРГАНОКАТАЛИЗИРУЕМАЯ РЕАКЦИЯ
ТИОМЕТИЛИРОВАНИЯ В СИНТЕЗЕ
ФЕНИЛ-2-(ГИДРОКСИЭТИЛСУЛЬФАНИЛ)МЕТИЛ-
2,4-ПЕНТАНДИОНОВ

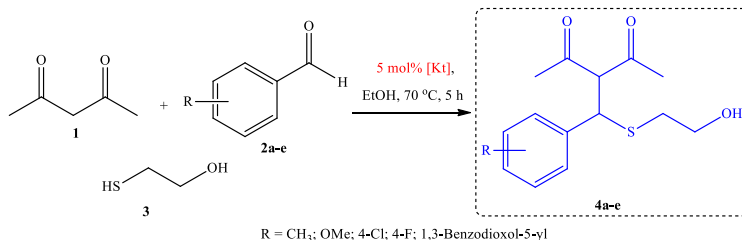
Л.И. Миниярова¹, Н.С. Ахмадиев²

¹Уфимский государственный нефтяной технический университет, Уфа,
Россия,

²Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН, Уфа, Россия

Современный органический синтез приобретает возрастающие принципы экологизации в рамках концепции зеленой химии. Учесть эту тенденцию позволяет использование органокатализа, который имеет ряд преимуществ – прохождение реакции в более мягких условиях, доступность, синтетический ассортимент, биоразлагаемость, отсутствие металлов и, следовательно, дополнительной очистки продуктов реакций от их следов.

В данной работе представлена органокатализируемая (ДБУ, Et₃N, морфолин) методология синтеза фенил-2-(гидроксиэтилсульфанил)метил-2,4-пентандионов **4a-e** на основе реакции тиометилирования по С(α)-Н положению 2,4-пентандиона **1** с альдегидами **2a-e** и 2-меркаптоэтанолом **3** [1].



Структуры полученных соединений **4a-e**, новых универсальных «*building-blocks*» для функционализации, охарактеризованы комплексом спектральных методов анализа.

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ (FMRS-2022-0074), а также при финансовой поддержке Стипендии Президента РФ молодым ученым и аспирантам (СП-1691.2022.4).

Литература

1. DOS strategy, crystal structure and in-silico evaluation of the anti-inflammatory activity of hydroxysulfanilazole derivatives / N. Akhmadiev, E. Mescheryakova, V. Khayrullina, [et al] // J. Chin. Chem. Soc. – 2022. DOI: 10.1002/JCCS.20220037

© Л.И. Миниярова, Н.С. Ахмадиев, 2022 г.

УДК 547.724:547.571

4-ЭТОКСИМЕТИЛЕН-2-ФЕНИЛ-5(4H)-ОКСАЗОЛОН В РЕАКЦИЯХ С НУКЛЕОФИЛЬНЫМИ РЕАГЕНТАМИ

А.В. Мирошникова¹, А.С. Тихомолова¹, О.А. Майорова², А.Ю. Егорова¹

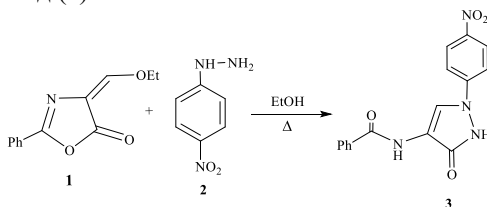
¹Саратовский национальный исследовательский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского, Институт химии, Саратов, Россия

²Институт биохимии и физиологии растений и микроорганизмов Российской академии наук, Саратов, Россия

Азолактоны представляют собой универсальные строительные блоки для синтеза большого количества многофункциональных соединений. Среди множества различных азолактонов - 4-(этоксиметилиден)-2-фенил-1,3-оксазол-5(4H)-он вызывает большой интерес в базовой иммунологии он [1,2], а его введение вызывает сильный Т-клеточный ответ [3,4]. Так же данный оксазолон использовался в качестве гаптена для анализа распознавания антител [5,6]. 4-(Этоксиметилиден)-2-фенил-1,3-оксазол-5(4H)-он заслуживает особого внимания в качестве промежуточного соединения в органической химии из-за его амбивалентного поведения по отношению к нуклеофилам [7]. 4-Этоксиметилден-2-фенил-1,3-оксазолон обладает высокой реакционной способностью, вследствие наличия хорошо уходящей этоксигруппы.

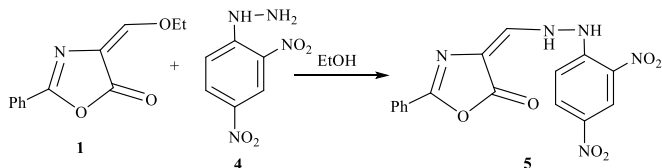
В ходе работы были исследованы реакции с участием 4-этоксиметилден-2-фенил-5(4H)-оксазолон (1), 4-нитрофенилгидразина (2) и 2,4-динитрофенилгидразина (4).

При проведении реакции 4-этоксиметилден-2-фенил-5(4H)-оксазолон (1), 4-нитрофенилгидразина (2) в этиловом спирте, вне зависимости от типа активации реакционной смеси термической или активации с помощью реактора герметичных сосудов, в качестве единственного продукта превращения возникает N-(1-(2,4-динитрофенил)-3-оксо-2,3-дигидро-1H-пиразол-4-ил)бензамид (3).



В продолжение исследования нами была осуществлена реакция субстрата (1) с 2,4-динитрофенилгидразином (4) при термической и реакторной активации реакционной смеси. Так из-за введения электроноакцепторного заместителя в 4-нитрофенилгидразин превращение протекает с отщеплением этилового спирта и нуклеофильным

присоединением амина по двойной связи, что приводит к образованию 4-((2-(2,4-динитрофенил)гидразинил)метил)-2-фенилоксазол-5(4H)-она (5). Однако, не наблюдается раскрытия оксазолонного кольца и внутримолекулярной конденсации.



Установлено, что взаимодействие 4-этоксиметил-2-фенил-5(4H)-оксазолонa с нуклеофильными реагентами может приводить как к образованию нового пиразольного кольца, так и фенилгидразинметиленовым производным.

Исследование выполнено при поддержке гранта РФФИ 19-33-60038.

Литература

- Gell, P.G.H., Harington, C. R., Rivers, R. P. The antigenic function of simple chemical compounds: Production of precipitins in rabbits / Br. J. Exp. Pathol. – 1946. – Vol. 27. – № 5. – P. 267–286.
- Mäkelä, O., Kaartinen, M., Pelkonen, J., L., T., Karjalainen, K. Inheritance Of Antibody Specificity V. Anti-2-Phenyloxazolone in the Mouse / K. J. Exp. Med. – 1978. – Vol. 148. – № 6. – P. 1644–1660.
- Phillips, J., Artsaenko, O., Fiedler, U., Horstmann, C., Mock, H.P., Müntz, K., Conrad, U. Seed-specific immunomodulation of abscisic acid activity induces a developmental switch / EMBO J. – 1997. – Vol. 16. – № 15. – P. 4489–4496.
- Haworth, D., Rees, A., Alcock, P., J., Wood, L., J., Dutta, A., S., Gormley, J., J., Jones, H., B., Jamieson, A., Reilly, C., F. Anti-inflammatory activity of c(ILDV-NH(CH₂)₅CO), a novel, selective, cyclic peptide inhibitor of VLA-4-mediated cell adhesion / Br. J. Pharmacol. – 1999. – Vol. 126. – P. 1751–1760.
- Mullink, H., Boorsma, D.M., Klein, J.C., Oostendorp, R., Henzen-Logmans, S.C., Schepers, R.J.J. A rapid and simple hapten conjugation method for monoclonal antibodies to be used in immunoenzyme single and double staining procedures / Immunol. Methods – 1987. – Vol. 99. – № 2. – P. 199–204.
- Holm, L., Laaksonen, L., Kaartinen, M., Teeri, T.T., Knowles, J.K., C. Molecular modelling study of antigen binding to oxazolone-specific antibodies: the Ox1 idiotypic IgG and its mature variant with increased affinity to 2-phenyloxazolone / Prot. Eng. – 1990. – Vol. 3. – № 5. – P. 403–409.
- Anwar, H.F., Metwally, N.H., et al. The behaviour of 4-alkoxy methylene-2-phenyl-4H-oxazol-5-one and 4-dimethyl amino methylene-2-phenyl-4H-oxazol-5-one toward nitrogen nucleophiles under microwave heating / J. Chem. Res. – 2005. – P. 29–31.

© А.В. Мирошникова, А.С. Тихомолова, О.А. Майорова, А.Ю. Егорова, 2022 г.

АМИНОМЕТИЛИРОВАНИЕ АЦЕТОУКСУСНОГО ЭФИРА ВТОРИЧНЫМИ АМИНАМИ

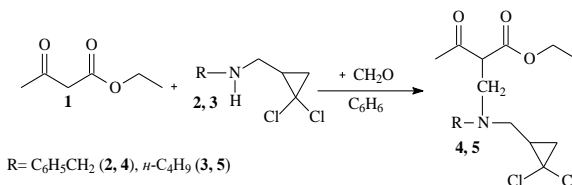
А.И. Мусин¹, В.А. Воинов², Ю.Г. Борисова², Г.З. Раскильдина²

¹ Институт химических технологий и инжиниринга ФГБОУ ВО УГНТУ в.
г. Стерлитамак, 453118 Россия

² ФГБОУ ВО Уфимский государственный нефтяной технический
университет, Уфа, 450064 Россия

Соединения, в молекулах которых присутствуют карбоциклические фрагменты, проявляют гербицидные [1], антиоксидантные [2], антикоагуляционные и антиагрегационные [3] свойства и представляют интерес в плане создания лекарственных препаратов [4-6].

Продолжая работы [7] по изучению реакционной способности замещенных 1,1-дихлорциклопропанов, представляло интерес на их основе получить основания Манниха – β-аминокарбонильные соединения в условиях микроволнового излучения (50 °С, 2 ч., мощность излучения 1000 Вт).



Аминометилирование ацетоуксусного эфира **1** протекает при 50 °С, соотношение СН-кислота : вторичный амин : параформ = 1 : 1 : 3. Выход соединений **5**, **6** равен 70-90 %.

Методом конкурентной кинетики (конверсия не более 30 %) была определена относительная реакционная способность аминов **2**, **3** по отношению к ацетоуксусному эфиру **1**. В изученных условиях, судя по скорости накопления продуктов **5** и **6**, амин **2** по активности уступает соединению **3** в 2 раза.

Литература

1. Yakovenko E.A., Raskil'dina G.Z., Zlotskii S.S., Baimurzina Y.L. Russian Journal of Applied Chemistry. 2020;93.5:712-720.
2. Sakhabutdinova G.N., Raskil'dina G.Z., Meshcheryakova S.A., Shumadalova A.V., Bortsova Yu.L., Kuzmina U.Sh., Zlotsky S.S., Sultanova R.M. Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2020;63 (3):82.
3. Раскильдина Г.З., Сахабутдинова Г.Н., Пурьгин П.П., Бондарева Н.А., Борисова Ю. Г., Злотский С.С. Бултеровские сообщения. 2021;65(1):53-58.
4. Mohammed H. Kailania, Amal G. Al-Bakrib, Haitham Saadeha, Yusuf M. Al-Hiari. Jordan Journal of Chemistry, 2012;7(3);239.
5. Raskil'dina, G.Z., Borisova, Y.G., Zlotskii S.S. Russ J Gen Chem, 2017;87:1097–1100.
6. Кузьмина У.Ш., Раскильдина Г.З., Ишметова Д.В. Сахабутдинова Г.Н., Джумаев Ш.Ш., Борисова Ю.Г., Вахитова Ю.В., Злотский С.С. Химико-фармацевтический

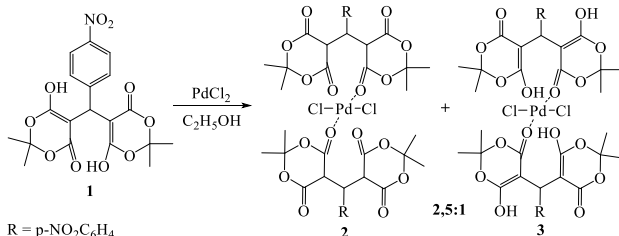
УДК 547.841

СИНТЕЗ КОМПЛЕКСА 5,5'-((4-НИТРОФЕНИЛ)МЕТИЛЕН)БИС(6-ГИДРОКСИ-2,2-ДИМЕТИЛ-4*H*-1,3-ДИОКСИН-4-ОНА) С ХЛОРИДОМ ПАЛЛАДИЯ (II), ПОТЕНЦИАЛЬНО ОБЛАДАЮЩЕГО ПРОТИВООПУХОЛЕВОЙ АКТИВНОСТЬЮ

Д.М. Мухомодьярова, Л.Б. Дзариева, Д.Н. Ибрагимов
ФГБОУ ВО «Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского», Саратов, Россия

В настоящее время накоплен обширный фактический материал по составу, строению и физико-химическим свойствам комплексов переходных металлов d-ряда с органическими лигандами. Однако в периодической литературе не описаны реакции симметричных 1,5-дикарбонильных соединений на основе 2,2-диметил-1,3-диоксан-4,6-диона (кислоты Мельдрума) с солями переходных металлов, что весьма не оправдано ввиду их выраженных комплексообразующих свойств.

Осуществлено взаимодействие полученного нами ранее 5,5'-((4-нитрофенил)метилена)бис(6-гидрокси-2,2-диметил-4*H*-1,3-диоксин-4-она) (**1**) с хлоридом палладия (II) при перемешивании в этаноле при температуре 45°C. Результатом реакции явилась смесь транс-дихлориди(5,5'-((4-нитрофенил)метилена)бис(2,2-диметил-1,3-диоксан-4,6-дион)палладия (II) (**2**) и его диенольной формы - транс-дихлориди(5,5'-((4-нитрофенил)метилена)бис(6-гидрокси-2,2-диметил-4*H*-1,3-диоксин-4-он)палладия (II) (**3**) в соотношении 2,5:1, что выявлено сравнением интенсивностей сигналов протонов метиновых групп ациклических фрагментов двух комплексов в ЯМР ¹H спектрах.



Состав и строение соединений **2**, **3** подтверждены данными элементного анализа, ИК, ЯМР ¹H и ¹³C спектроскопии.

Прогноз биологической активности с помощью программы PASS показал высокую вероятность проявления противоопухолевой активности полученными комплексами.

© Д.М. Мухомодьярова, Л.Б. Дзариева, Д.Н. Ибрагимов, 2022 г.

УДК 547.75:547.279.5

ОПТИЧЕСКИ АКТИВНЫЕ СЕРОСОДЕРЖАЩИЕ ПРОИЗВОДНЫЕ 3-ПИРРОЛИН-2-ОНА НА ОСНОВЕ (*R*)- ИЛИ (*S*)-ФЕНИЛГЛИЦИНОЛА

Н.Г. Мызин¹, Р.Г. Фаизова¹, Д.П. Герасимова², О.А. Лодочкикова^{1,2},
А.Р. Курбангалиева¹

¹ Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань, Россия

² Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова –
ОСП ФИЦ КазНЦ РАН, Казань, Россия

Производные ненасыщенных γ -лактамов и оксазолидинов обладают выраженной биологической активностью и широко применяются в химической практике и фармацевтической промышленности. Особое внимание привлекают оптически чистые представители данных классов *N*- и *O*-гетероциклов, интерес к которым обусловлен, в первую очередь, потребностями медицинской химии. В данной работе разработан препаративный метод синтеза конденсированных бициклических систем, несущих фрагменты 3-пирролин-2-она, 1,3-оксазолидина, из 5-метоксифуранона и хиральных аминок спиртов.

В реакциях аминирования 5-метокси-3-хлор-4-[(4-хлорфенил)сульфанил-2(*5H*)-фуранона с помощью двух аминок спиртов ((*R*)- и (*S*)-фенилглицинолы) в условиях традиционного термического и микроволнового нагрева получены новые тиоэферы 5-гидрокси-3-пирролин-2-она. Продукты были далее вовлечены в кислотно-катализируемые реакции внутримолекулярной дегидратации. Нами выявлено, что образование бициклов, несущих фрагменты γ -лактам и 1,3-оксазолидина, протекает с высокой стереоселективностью. Выделенные стереоизомеры бициклов были окислены до соответствующих хиральных сульфоксидов и сульфонон.

Строение всех синтезированных соединений доказано методами спектроскопии ИК и ЯМР, состав подтвержден методом масс-спектрометрии высокого разрешения, определена величина удельного вращения в хлороформе. Абсолютная конфигурация всех хиральных центров в молекулах новых оптически активных гетероциклов установлена методом рентгено-структурного анализа.

Работа выполнена при финансовой поддержке Программы стратегического академического лидерства Казанского (Приволжского) федерального университета («Приоритет–2030»).

© Н.Г. Мызин, Р.Г. Фаизова, Д.П. Герасимова,
О.А. Лодочкикова, А.Р. Курбангалиева, 2022 г.

ОСНОВАНИЯ МАННИХА НА ОСНОВЕ ПРИРОДНЫХ
МОНОТЕРПЕНОИДОВ С СОПРЯЖЕННОЙ ЕНОВОЙ СИСТЕМОЙ

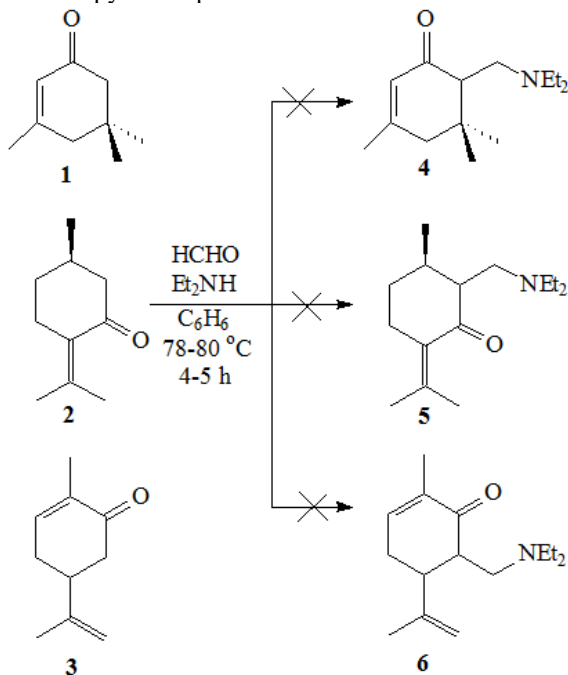
Ш.М. Охиров, Г.Н. Тимербулатова, Э.Р. Латыпова, Р.Ф. Талипов

ФГБОУ ВО «Башкирский государственный университет», г. Уфа,

Россия

e-mail: okhirov1999@mail.ru

С целью получения азотсодержащих производных на основе изофорона **1**, пулегона **2** и карвона **3** была проведена их конденсация по Манниху с вторичным амином (Et_2NH) в присутствии формальдегида. Однако, вместо ожидаемых аминотоксипроизводных **4**, **5**, **6** в реакционной массе содержались лишь исходные соединения. Вероятно, пассивность атома Н в α -положении относительно карбонильной группы обусловлена наличием сопряженной с кето группой кратной $\text{C}=\text{C}$ связи.



© Ш.М. Охиров, Г.Н. Тимербулатова, Э.Р. Латыпова, Р.Ф. Талипов, 2022 г.

5-АРИЛ-3-*R*-3*H*-ФУРАН-2-ОНЫ В РЕАКЦИИ С 3,5-ДИАМИНО-1,2,4-ТРИАЗОЛОМ

Е.С. Преснова, О.А. Амальчиева, А.Ю. Егорова

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

Арилиденовые производные фуран-2(3*H*)-онов давно привлекают внимание со стороны химиков-органиков, так как они являются подходящими строительными блоками для синтеза различных гетероциклических соединений [1].

Соединения, имеющие в своем составе триазольное кольцо, обладают, большим диапазоном практического использования. Введение данного фрагмента в структуру синтезируемых соединений расширяет области их применения. 3,5-Диамино-1*H*-1,2,4-триазол используется в качестве исходного соединения в синтезе макрогетероциклических соединений. Также гуаназол и его производные, являются гербицидами, ингибиторами вуалирования, лекарственными препаратами, стабилизаторами фотоэмульсий, горюче связывающими компонентами реактивных топлив. Катионные красители на основе гуаназола дают окраски устойчивые к свету и мокрым обработкам [2].

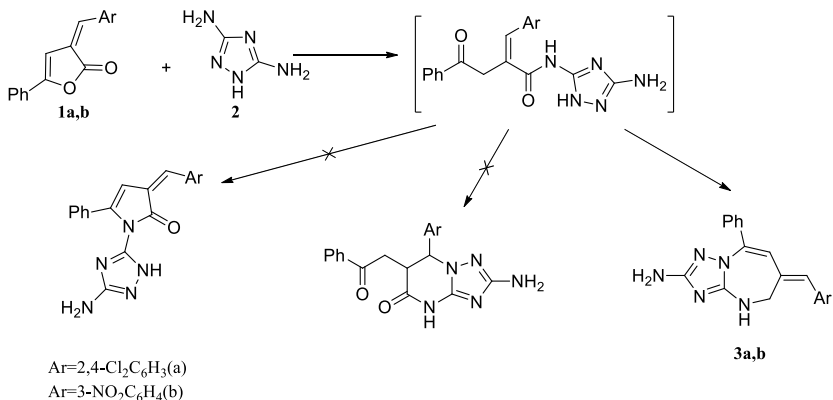
3,5-Диамино-1,2,4-триазол (2) был введен в реакцию с 5-арил-3-*R*-3*H*-фуран-2-онами (1a,b). В данном случае был осуществлен поиск оптимальных условий взаимодействия: варьирование растворителя, катализа, температуры.

Взаимодействие 5-арил-3-фенил-3*H*-фуран-2-онов с 3,5-диамино-1,2,4-триазолом может протекать в неполярном растворе – в толуоле, при условии основного катализа, но при этом целевой продукт сложно выделить и очистить. При добавлении кислоты Льюиса в реакционную смесь реакция не протекает, так как не происходит раскрытие цикла, и кислотный катализ в данном случае не подходит.

Метод сплавления 5-арил-3-фенил-3*H*-фуран-2-онов с 3,5-диамино-1,2,4-триазолом в реакторе достаточно удобен: требует мало времени (0,3 ч.), отсутствие растворителя («зеленая химия»), нужная высокая температура, вакуум. Однако, по данным имеется присутствие исходного субстрата наряду с целевым продуктом, что затрудняет его дальнейшую идентификацию.

Наиболее оптимальные условия реакции 5-арил-3-фенил-3*H*-фуран-2-онов с 3,5-диамино-1,2,4-триазолом - кипячение в диметилформамиде (ДМФА). Полифункциональность соединений 1a,b позволяет ожидать неоднозначное протекание реакций. Более основной центр 3,5-диамино-1,2,4-триазола атакует субстрат по карбонильной группе гетерокольца с

образованием интермедиата, который может быть стабилизирован по одному из возможных направлений:



По данным ЯМР ¹H –спектроскопии было установлено, что реакция идет до образования 6-арилиден-8-фенил-5,6-дигидро-4H-[1,2,4]триазоло [1,5-a][1,3]дiazепин-2-амина (3a,b).

Литература

1. Aniskova, T., Grinev, V., & Yegorova, A. Synthesis of Compounds of the Pyrimidine Series Based on the Reactions of 3-Arylmethylidene-furan-2(3H)-ones with N,N'-Binucleophilic Reagents / T. Aniskova, V. Grinev, & A.Yegorova. // *Molecules*. – 2017. - Vol.22.-№8. – P. 1251
2. Данилова, Е. А., Иволин, А. А., Воронцова, А. А., Исляйкин, Г. М., Ананьева, К., А., Жарникова, Н. В., Быкова, В. В., Усольцева, Н. В. Синтез и мезоморфные свойства 1-алкил-3,5-диамино-1,2,3-триазолов/ Е. А. Данилова, А. А. Иволин, А. А. Воронцова, М. К. Исляйкин, Г. А. Ананьева, Н. В. Жарникова, В. В. Быкова, Н. В. Усольцева. // *Жидкие кристаллы и их практическое использование*.-2011.-Vol.3-№37.- P.5-14.

© Е.С. Преснова, О.А. Амальчиева, А.Ю. Егорова, 2022 г.

УДК 547.72:547.279.5

ОКИСЛЕНИЕ ОПТИЧЕСКИ АКТИВНЫХ БИС-ТИОЭФИРОВ 5-МЕНИЛОКСИ- И 5-БОРНИЛОКСИ-2(5H)-ФУРАНОНОВ

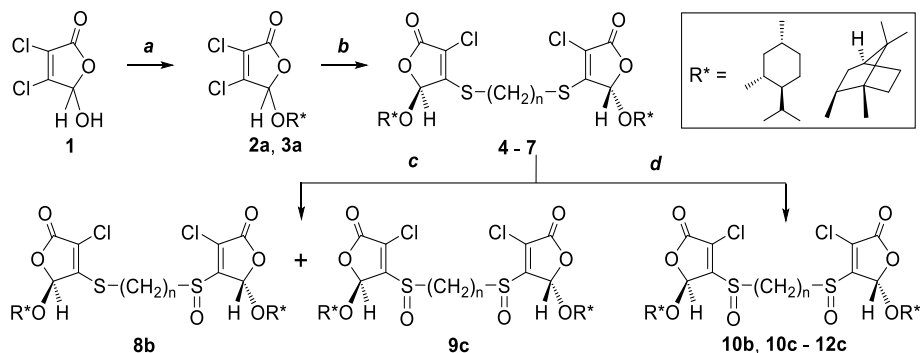
Э.С. Раббаниева, А.М. Хабибрахманова, Д.П. Герасимова,
О.А. Лодочникова, А.Р. Курбангалиева

Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань, Россия

Серосодержащие соединения используются в органическом синтезе, медицине и сельском хозяйстве. В данной работе нами разработаны методы

синтеза оптически активных *бис*-тиоэфиров, моно- и дисульфоксидов на основе 2(5*H*)-фуранонов, алифатических дитиолов и терпеновых спиртов.

В реакциях 5-гидроксифуранона **1** с оптически активными терпеновыми спиртами в условиях кислотного катализа синтезированы ментиловые и борниловые эфиры **2a** и **3a** с (*S*)-конфигурацией атома углерода C⁵. Далее при взаимодействии выделенных стереоизомеров с этан-1,2-дитиолом и пропан-1,3-дитиолом в ацетоне в среде основания (2:1:2) получены новые оптически активные *бис*-тиоэфиры **4–7**, в молекулах которых фрагмент дитиола соединяет два лактонных цикла по атомам углерода C⁴ [1]. При действии избытка *m*-хлорнадбензойной кислоты (2.0–2.9 экв.) на соединения **4–7** выделены моносульфоксид **8b** и дисульфоксиды **9c–12c** и **10b**. Строение продуктов доказано методами спектроскопии ИК, ЯМР и методом РСА.



$R^* = l$ -ментил **2a**, $n = 2$ **4, 8b, 9c**; $n = 3$ **6, 11c**; $R^* = l$ -борнил **3a**, $n = 2$ **5, 10b, 10c**; $n = 3$ **7, 12c**
(a) *l*-ментол или *l*-борнеол, C₆H₆, H₂SO₄ (конц.), *t*; **(b)** HS(CH₂)_{*n*}SH, Et₃N, CH₃C(O)CH₃, *t*
(c) *m*-ClC₆H₄CO₃H (2 экв.), CH₂Cl₂, -15°C; **(d)** *m*-ClC₆H₄CO₃H (2.9 экв.), CH₂Cl₂, -15°C.

Работа выполнена за счёт средств субсидии, выделенной КФУ для выполнения государственного задания в сфере научной деятельности № 0671-2020-0063.

Литература

1. Хабибрахманова А.М., Раббаниева Э.С., Герасимова Д.П., Исламов Д.Р., Латыпова Л.З., Лодочникова О.А., Курбангалиева А.Р. Оптически активные бистииоэфиры и дисульфоны на основе 2(5*H*)-фуранона и дитиолов: синтез и строение // Журн. орган. химии. – 2022. – Т. 58, № 8. – С. 886–896.

© Э.С. Раббаниева, А.М. Хабибрахманова, Д.П. Герасимова, О.А. Лодочникова, А.Р. Курбангалиева, 2022 г.

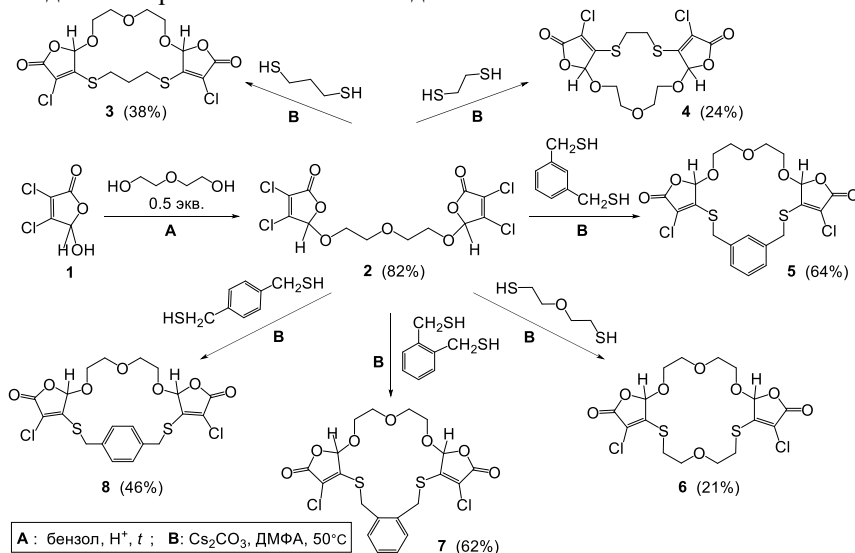
УДК 547.72:547.279.1

СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ ОКСАТИАМАКРОЦИКЛОВ НА ОСНОВЕ 2(5*H*)-ФУРАНОНА, 2,2'-ОКСИДИЭТАНОЛА И ДИТИОЛОВ

Э.С. Раббаниева, Л.Т. Хоанг, М.Ю. Кузьмичева, О.А. Лодочникова,
А.Р. Курбангалиева

Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань, Россия

Данная работа посвящена разработке методов синтеза и изучению строения новых серосодержащих макрогетероциклических соединений на основе 2(5*H*)-фуранона. В качестве прекурсора для получения оксатиамacroциклов выступил бис-эфир **2**, синтезированный из мукохлорной кислоты **1** и 2,2'-оксидиэтанола в присутствии концентрированной H₂SO₄. Далее соединение **2** было вовлечено в реакции с различными дитиолами в условиях высокого разбавления в ДМФА в присутствии карбоната цезия как основания. В результате получены новые оксатиамacroциклические соединения **3–8**, которые выделены в виде индивидуальных *мезо*- и *dl*-диастереомеров, их строение охарактеризовано методом спектроскопии ЯМР и методом РСА.



Работа выполнена при финансовой поддержке Программы стратегического академического лидерства Казанского (Приволжского) федерального университета («Приоритет–2030»).

© Э.С. Раббаниева, Л.Т. Хоанг, М.Ю. Кузьмичева,
О.А. Лодочникова, А.Р. Курбангалиева, 2022 г.

ЦИКВАЛОН В СИНТЕЗЕ АЗОТ- И КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИХ
ГЕТЕРОЦИКЛОВ

Д.А. Рогов, С.И. Ланина, А.П. Кривенько

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

Циквалон (Е,Е 2,6-ди-(4-гидрокси-3-метоксибензилиден)циклогексанон) является структурным аналогом куркумина и применяется в медицинской практике как желчегонное и противовоспалительное средство [1]. Синтез циквалона широко представлен (известен промышленный способ), основанный на кротоновой конденсации циклогексанона и 4-гидрокси-3-метоксибензальдегида. Практическая значимость и препаративная доступность циквалона предопределяет постановку исследований по его модификации. Нами осуществлено построение на его основе азот- и кислородсодержащих гетероциклов посредством взаимодействия с С- (малонитрил) и N- (гидразин, фенилгидразин, 3-амино-1,2,4-триазол) нуклеофильными реагентами.

Реакция с гидразингидратом привела к образованию NH-гексагидроиндазола 1 [2], с фенилгидразином – NPh-гексагидроиндазола 2, как результат первоначального образования гидразонного интермедиата с последующей азациклизацией.

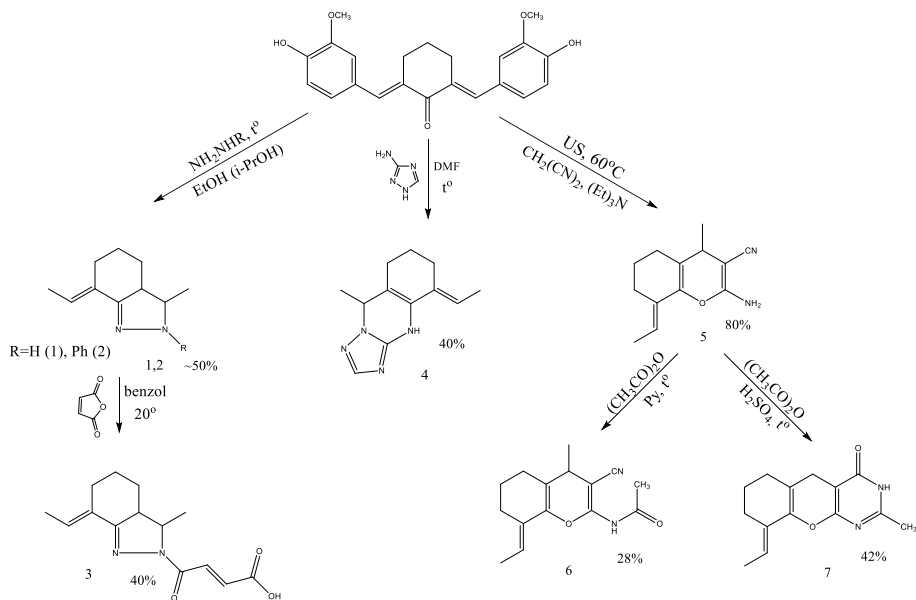
При ацилировании NH-гексагидроиндазола 1 малеиновым ангидридом в мягких условиях (перемешивание реагентов в бензоле при комнатной температуре) получена индазолилуксусная кислота 3. Следует отметить, что наличие карбоксильной группы, как правило, придает водорастворимость, что важно для изучения биоактивности.

Модификация посредством введения фармакофорного триазольного фрагмента осуществлена с использованием в качестве аминирующего реагента 3-амино-1,2,4-триазола (кипячение реагентов в диметилформамиде). При этом получен ранее неизвестный триазолохиназолинофенол 4, схема формирования которого включает реакцию Михаэля с последующим образованием конечного продукта.

Переход к кислородсодержащему гетероциклу 5 осуществлен нами при конденсации циквалона с С-нуклеофильным реагентом (малонитрил) по модифицированной методике в условиях УЗ-активации, что позволило повысить выход продукта и значительно сократить время реакции по сравнению с известным способом синтеза [2].

Наличие в продукте виц- циано и аминно-групп позволило нам провести избирательное ацетилирование (уксусный ангидрид, основной катализ) с образованием N-ацетильного производного 6 и аннелирование пиримидинового цикла (уксусный ангидрид, кислотный катализ) с

образованием гексагидрохромопиримидинона 7. Предложенная схема аннелирования пиримидинового цикла включает образование продукта N-ацетилирования 6, гетероциклизацию, кетимин-енаминную таутомерию, внутримолекулярную перегруппировку Пиннера/Димрота.



Состав и строение новых веществ подтверждены элементарным анализом и спектральными данными (ИК, ЯМР ^1H , ^{13}C , HSQC, HMQC).

Полученные соединения содержат в своем составе функциональные группы и фармакофорные фрагменты, что предопределяет постановку дальнейших исследований по их модификации и изучению биоактивности.

Литература

1. Машковский, М. Д. "Лекарственные средства", изд-во Медицины, Москва, 1986г. Том 1. - №. 14. - С. 56-58.
2. Bayomi, S. M., El-Kashef, H. A., El-Ashmawy, M. B. Synthesis and biological evaluation of new curcumin derivatives as antioxidant and antitumor agents. *Med Chem Res* // 2013, 22, P. 1147–1162.

© Д.А. Рогов, С.И. Ланина, А.П. Кривенько, 2022 г.

НОВЫЕ *N*- И *O*-ГЕТЕРОЦИКЛЫ НА ОСНОВЕ ДИАЗИДОПРОИЗВОДНЫХ 2(5*H*)-ФУРАНОНА: СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ

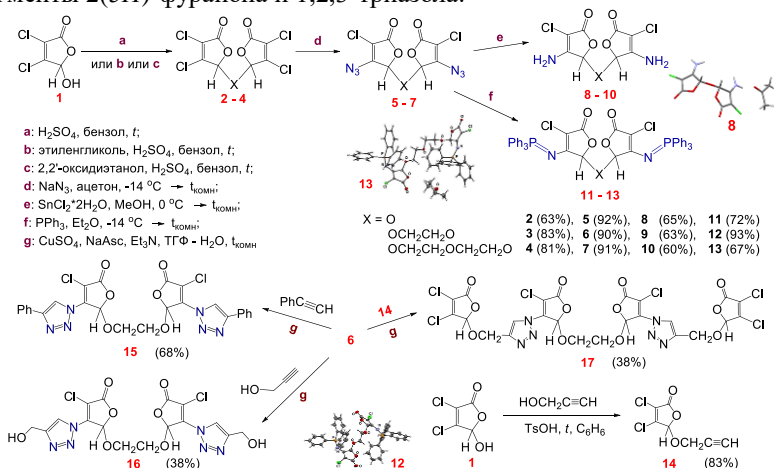
Е.Ш. Сайгитбаталова¹, Е.В. Андреева¹, И.Д. Шутилов¹, Д.П. Герасимова²,
 Д.Р. Исламов³, О.А. Лодочникова^{1,2}, А.Р. Курбангалиева¹

¹ Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань, Россия

² Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова –
 ОСП ФИЦ КазНЦ РАН, Казань, Россия

³ ФИЦ КазНЦ РАН, Казань, Россия

Данная работа выполнена в русле исследований в области синтеза и изучения реакционной способности диазидопроизводных 2(5*H*)-фуранона. В условиях кислотного катализа из мукохлорной кислоты **1** синтезировали исходные тетрахлорпроизводные 2(5*H*)-фуранона **2–4**, которые далее превращали в диазидопроизводные **5–7** с группой N₃ у атома углерода C⁴ γ-лактонного цикла. Соединения **5–7** были вовлечены в реакции с трифенилфосфином, хлоридом олова (II), в результате получены соответствующие диамины **8–10** и дииминофосфораны **11–13**. Реакции [3+2]-диполярного циклоприсоединения с участием терминальных алкинов и диазида **6** привели к новым типам гетероциклических систем **15–17**, несущим фрагменты 2(5*H*)-фуранона и 1,2,3-триазола.



Работа выполнена за счет средств субсидии, выделенной Казанскому федеральному университету для выполнения государственного задания в сфере научной деятельности № 0671-2020-0063. Рентгеноструктурные исследования выполнены за счет государственного задания ФИЦ КазНЦ РАН.

© Е.Ш. Сайгитбаталова, Е.В. Андреева, И.Д. Шутилов, Д.П. Герасимова,
 Д.Р. Исламов, О.А. Лодочникова, А.Р. Курбангалиева, 2022 г.

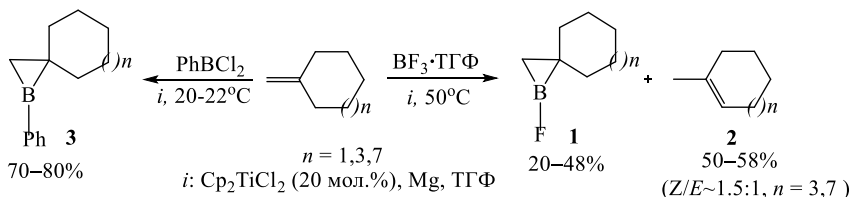
ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ КАМФЕНА
С ГАЛОГЕНИДАМИ БОРА, КАТАЛИЗИРУЕМОЕ Cr_2TiCl_2

Р.Р. Салахутдинов, Л.И. Тулябаева

Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН, Уфа, Россия

Недавно нами впервые осуществлено Cr_2TiCl_2 -катализируемое циклоборирование метиленициклоалканов с помощью $\text{BF}_3 \cdot \text{TГФ}$ и PhBCl_2 с получением труднодоступных бораспиранов **1,3** [1,2] (схема 1). При использовании комплекса трифторида бора образуются спироборакарбоциклы **1** в смеси с продуктами изомеризации (1-метилциклоалк-1-енами) **2**.

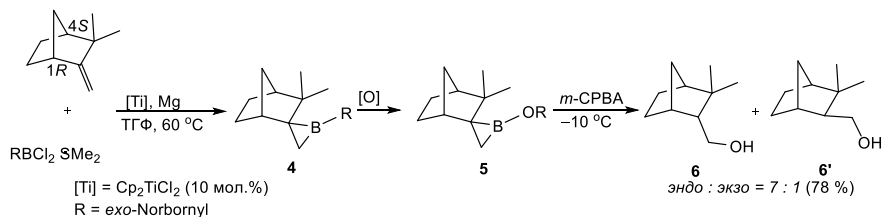
Схема 1.



Эти исследования основаны на ранее полученных результатах по синтезу трехчленных борациклов (бориранов) по реакции каталитического циклоборирования α -олефинов с помощью галогенидов бора [3].

Учитывая возможности использования бициклических монотерпенов в органическом синтезе и медицинской химии [4,5], а также в продолжение исследований Cr_2TiCl_2 -катализируемой реакции циклоборирования метиленициклоалканов с помощью галогенидов бора, мы изучили взаимодействие (-)-камфена с такими борными реагентами как дихлорбораны RBCl_2 ($\text{R} = \text{Cycloalkyl, Aryl, Alkyl}$) и трифторид бора. Установлено, что в реакциях (-)-камфена с *экзо*-норборнилдихлорбораном образуется спиробориран **4**, который выделен в виде борного эфира **5** (схема 2).

Схема 2.



Структура соединения **5** установлена на основании анализа одномерных спектров ЯМР ^1H , ^{13}C , ^{11}B , а также двумерной корреляционной ЯМР спектроскопии (COSY, HSQC, HMBC). Спектр ЯМР ^{11}B соединения **5** содержит уширенный сигнал при δ_{B} 31.43 м.д. в области, характерной для органоборанов с трехкоординированным атомом бора.

Относительная конфигурация полученного спироборирана **5** определена путем его трансформации в камфенол (**6,6'**) с помощью метаклорнадбензойной кислоты в соответствии с известной методикой [6]. Образование преимущественно изомера с *эндо*-конфигурацией свидетельствует о стереоселективности данной реакции.

В реакциях с $\text{BF}_3 \cdot \text{TГФ}$, как оказалось, (-)-камфен ведет себя иначе. В разработанных условиях циклоборирования (Cr_2TiCl_2 10-20 мол.%, Mg 20-50 мол.%, ТГФ) при варьировании температуры реакции от 0 до 65 °С мы не обнаружили ожидаемого продукта циклоборирования. В этих условиях происходит скелетная перегруппировка бициклического каркаса камфена. Известно, что в присутствии кислот Льюиса, производные камфоры подвергается разнообразным скелетным перегруппировкам [4].

Литература

1. Тулябаева Л.И., Салахутдинов Р.Р., Тулябаев А.Р., Тюмкина Т.В., Абдуллин М.Ф. Взаимодействие метиленициклоалканов с $\text{BF}_3 \cdot \text{THF}$, катализируемое Cr_2TiCl_2 . Журн. Орг. Химии, 2022 (*принято в печать*).
2. Тулябаева Л.И., Салахутдинов Р.Р., Тюмкина Т.В., Тулябаев А.Р., Джемилев У.М. Первый пример синтеза нового класса спироборакарбоциклов реакцией циклоборирования метиленициклоалканов с помощью PhBCl_2 , катализируемой Cr_2TiCl_2 . Журн. Орг. Химии, 2022 (*принято в печать*).
3. Джемилев У.М., Хусаинова Л.И., Рязанов К.С., Хафизова Л.О. Изв. АН. Сер. хим. 2021, 70, 1851–1892. doi: 10.1007/s11172-021-3292-2
4. Шокова Э.А., Ким Дж.К., Ковалев В.В. Камфора и её производные. Неординарные превращения и биологическая активность. Журн. Орг. Химии, 2016, 52 (4), 471–499. doi: 10.1134/S1070428016040011
5. Grošelj U. Camphor-Derivatives in Asymmetric Organocatalysis – Synthesis and Application. Curr. Org. Chem., 2015, 19, 2048–2074. DOI: [10.2174/1385272819666150713180204](https://doi.org/10.2174/1385272819666150713180204)
6. Denmark S.E., Nishide K., Faucher A.-M.. On the Generation and Configurational Stability of (2*S*,3*S*)-1,2,3-Triphenylborirane. J. Am. Chem. Soc., 1991, 113, 6675.

© Р.Р. Салахутдинов, Л.И. Тулябаева, 2022 г.

ПРЕВРАЩЕНИЯ ЗАМЕЩЕННЫХ
ЦИАНОИМИНОГИДРОХИНАЗОЛИНОВ В РЕАКЦИЯХ ОКИСЛЕНИЯ

А.Е. Скляр, Д.А. Пузанов, М.В. Коненкова, А.П. Кривенько
ФГБОУ ВО «Саратовский национальный исследовательский
государственный университет имени Н.Г. Чернышевского», Саратов, Россия

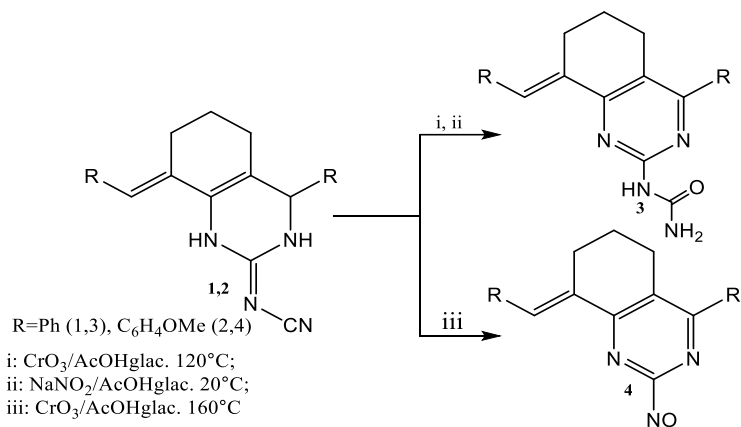
Замещенные хиназолины различной степени насыщенности и функционализации обладают широким спектром биологической активности [1,2], что предопределяет постановку исследований по получению новых представителей этих рядов и исследованию их практически полезных свойств.

Ранее нами был осуществлен синтез 2-цианоиминогидрохиназолинов, содержащих арильные терминальные заместители посредством конденсации Михаэля доступных 2,6-диилидензамещенных циклогексанонов с N-цианогуанидином; расчетными и спектральными методами установлены их строение, таутомерные формы [3].

В настоящей работе приведены новые данные по изучению превращений полученных веществ на примере субстратов 1,2 в условиях окисления под действием различных реагентов ($\text{CrO}_3/\text{AcOHglac.}$, $\text{NaNO}_2/\text{AcOHglac.}$) при варьировании температурного режима. Выбранные окислители хорошо зарекомендовали себя в реакциях окислительной ароматизации родственнопостроенных гетеросистем [4].

Установлено, что из возможных направлений дегидрирования (с участием гетерокольца, алицикла или обоих фрагментов) протекает избирательная ароматизация дигидропиримидинового цикла и трансформация цианоиминной группы в карбамоильную при использовании в качестве окислителей $\text{CrO}_3/\text{AcOHglac.}$ при 120°C или $\text{NaNO}_2/\text{AcOHglac.}$ при 20°C . При этом образуется 2-карбамоиламинотетрагидрохиназолин 3 с выходами 60% и 70% соответственно.

Варьирование температуры реакции (повышение с 120°C до 160°C (окислитель $\text{CrO}_3/\text{AcOHglac.}$) приводит к формированию 2-нитрозотетрагидрохиназолина 4 с высоким выходом (90%) за счет гидролиза карбамоильной группы с последующим декарбосилированием и окислением.



Состав и строение полученных веществ подтверждены элементным анализом и спектральными данными (ИК, ЯМР ¹H, ¹³C, HSQC).

На основании виртуального скрининга (предикт программа PASS) полученных ранее и новых соединений на их основе можно прогнозировать целесообразность изучения их антибиотического, противовирусного, цитотоксического действия, что и является предметом дальнейшего развития наших исследований.

Литература

1. Chern, J.-H., Shia, K.-S., Chang, C.-M.. Synthesis and in vitro cytotoxicity of 5-substituted 2-cyanoimino-4-imidazodione and 2-cyanoimino-4-pyrimidinone derivatives. *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters* // 2004, 14(5), P.1169-1172.
2. Amr, A., Elsayaed, E., Al-Omar, M., Badr Eldin, H., Nossier, E., & Abdallah M. Design, Synthesis, Anticancer Evaluation and Molecular Modeling of Novel Estrogen Derivates. *Molecules*, // 2019, 24(3), P.416.
3. Скляр А.Е., Пузанов Д.А. Синтез и строение 2-цианоиминогидрохиназолинов на основе N-цианоганидина и карбонильных соединений // *Материалы Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2022», секция «Химия», – М.: Издательство «Перо», 2022, С.593.*
4. Матикенова А.А., Кривенько А.П. Превращения азолоцикланопримидинов под действием окислителей, *Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия Химия. Биология. Экология* // 2014, 14(1), С.29-32.

© А.Е. Скляр, Д.А. Пузанов, М.В. Коненкова, А.П. Кривенько, 2022 г.

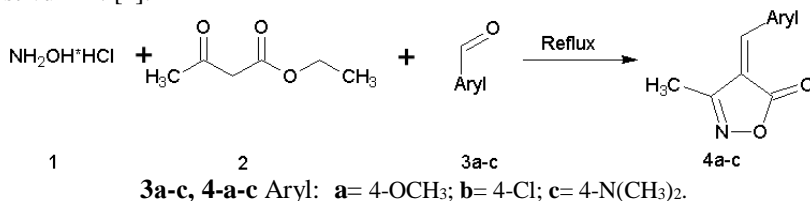
УДК 547.316: 547.78

ТРЕХКОМПОНЕНТНАЯ КОНДЕНСАЦИЯ АУЭ, АРИЛАЛЬДЕГИДА
И ГИДРОКСИЛАМИН ГИДРОХЛОРИДА В СИНТЕЗЕ
АРИЛИДЕНИЗОКСАЗОЛОНОВ

А.К.Смирнов, М.Р.Алиева, Н.В. Пчелинцева, Я.Г.Крылатова
ФГБОУ ВО «СГУ имени Н.Г. Чернышевского», г. Саратов, Россия

Проводя исследования в области химии бициклических 1,5-дикетонов с гетеро- и карбоциклическими фрагментами, включая вопросы направленного синтеза, выявления специфики их химического поведения и биодействия, нами найден подход к синтезу 1,5-дикарбонильных соединений, содержащих в диоксофрагменте изоксазолон и циклогексанон, заключающийся в конденсации последнего с арилиденизоксазолоном.

Располагая известным методом [1] синтеза арилиденизоксазол-(4Н)5-онов и модифицируя его, нами в условиях трехкомпонентной конденсации ацетоуксусного эфира **2**, ароматического альдегида **3a-c** и гидроксиламина солянокислого **1** в этаноле получен ряд ставших доступными 4-арилден-3-метилизоксазол-(4Н)5-онов **4a-c**, отличающихся числом и природой заместителей в арильных фрагментах, что позволило выявить влияние строения субстратов на рост и развитие проростков пшеницы *Triticum Aestivum* L. [2].



Оптимизация методики синтеза арилиденизоксазолонов проводилась по изменению соотношения реагентов, природы растворителя, катализатора, температурного режима. Установлено, что реакция проходит при комнатной температуре за несколько минут и в отсутствие катализатора. Катализ осуществляется протоном солянокислого гидроксиламина.

Литература

1. Khandebharad Amol U., Swapnil R. Sarda, Charansing H. Gill, Agrawal Brijmohan R. Synthesis of 3-Methyl-4-arylmethylene-isoxazol-5 (4H)-ones catalyzed by Tartaric acid in aqueous media. *Research J. of Chemical Sciences.* – 2015 – Vol. 5 (5) – P. 1-5.
2. Смирнов А.К., Пчелинцева Н.В., Коробко В.В., Крылатова Я.Г., Хачатуров Э.Г. Влияние гетероциклических соединений ряда изоксазолона на рост и развитие проростков пшеницы (*Triticum aestivum* L.) // *Изв. Сарат. ун-та. Нов. сер. Сер.: Химия. Биология. Экология.* 2022. — Т. 22, вып. 2. — С.205-214.

© А.К.Смирнов, М.Р.Алиева, Н.В. Пчелинцева, Я.Г.Крылатова, 2022 г.

УДК 547.2

ONE-POT РЕАКЦИЯ АМИНОКАРБОНИЛИРОВАНИЯ 1,3-ДИКАРБОНИЛЬНЫХ СН-КИСЛОТ ГИДРОКАРБОНАТОМ НАТРИЯ И АМИНАМИ

О.В. Смирнов, В.Р. Ахметова

Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН, Уфа, Россия

В настоящее время диоксид углерода рассматривается в C1-химии как перспективный источник углерода [1]. Привлекательность реагента CO₂ обусловлена тем, что он нетоксичен, обилен и экономичен как возобновляемое сырье [2]. В химическом синтезе препаративно удобно использовать гидрокарбонат натрия в качестве носителя CO₂.

В данной работе обсуждается разработанная нами трехкомпонентная реакция аминикарбонилирования 1,3-дикарбонильных СН-кислот аминами с участием NaHCO₃ как источника CO₂ в присутствии [Ni]-катализаторов. В качестве СН-кислот изучены ацетилацетон, ацетоуксусный эфир, 1,3-циклогександион. В качестве N-нуклеофилов использованы алифатические амины (табл. 1).

В результате, на основе ацетилацетона образуются 2-ацил-3-оксо-N-алкилбутанамиды **1**, ацетоуксусного эфира – этил-2-[(алкиламино)карбонил]-3-оксо-бутираты **2**, 1,3-циклогександиона – 2,6-диоксо-N-алкил циклогексан-1-карбоксиамиды **3**. Выходы целевых продуктов указаны в таблице 1.

Таблица 1 - Выходы целевых продуктов реакций СН-кислот с содой и алифатическими аминами

Амины	Целевые продукты		
	1 , %	2 , %	3 , %
1-пропиламин	38	36	58
1-бутиламин	51	47	64
1-гексиламин	53	50	52
Циклопентиламин	53	54	57
Циклогексиламин	40	44	54

Работа выполнена в рамках проектной части государственного задания FMRS-2022-0079.

Литература

1. Fujihara T. Carboxylation with Carbon Dioxide as a C1 Source via Carbon – Carbon Bond Forming Reactions // The Chemical Transformations of C1 Compounds. – 2022. – № 2. – P. 909 – 971.
2. Sakakura T., Yasuda H., Choi J.C. Organic synthesis utilizing carbon dioxide // Journal of Synthetic Organic Chemistry Japan. – 2004. – V. 62, № 7. – P. 716 – 726.

© О.В. Смирнов, В.Р. Ахметова, 2022 г.

МНОГОКОМПОНЕНТНАЯ РЕАКЦИЯ УГИ В СИНТЕЗЕ
ДИТЕРПЕНОВЫХ ДИПЕПТИДНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ, ОБЛАДАЮЩИХ
ПРОТИВОВИРУСНОЙ АКТИВНОСТЬЮ

А.А. Смирнова¹, А.В. Терехова², Е.В. Третьякова¹

¹ Уфимский Институт химии УФИЦ РАН, Уфа, Россия

² Башкирский государственный университет, Уфа, Россия

Многокомпонентная реакция Уги представляет собой эффективную конденсацию карбонильного соединения, первичного или вторичного амина, изоцианида и карбоновой кислоты в присутствии кислотного катализатора с образованием дипептидной структуры.

В настоящей работе в качестве карбонильной компоненты в реакции Уги использовали доступные дитерпеноиды ряда абиетана – абиетиновую, малеопимаровую и дигидрохинопимаровую кислоты **1-3**. Реакцию проводили с использованием эквимольных концентраций компонентов. В результате получен ряд новых дипептидных производных **4-15** с выходами 66-85%.

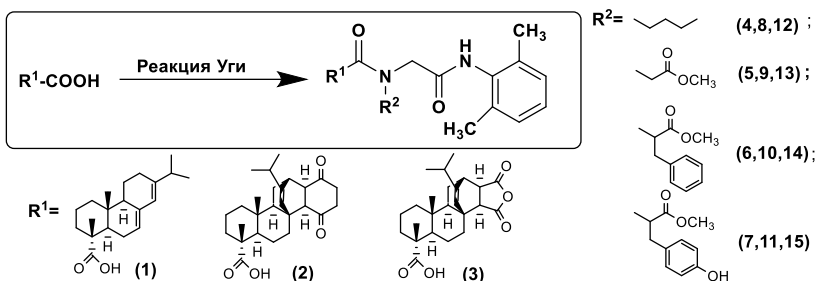


Схема 1. *n*-бутиламин для **4, 8, 12**; GlyOMeHCl для **5, 9, 13**; *L*-PheAlaOMeHCl для **6, 10, 14**; *L*-TyrOMeHCl для **7, 11, 15**; 2,6-диметоксифенилизотиоцианид, параформ, MeOH, кг, 5-7 дней.

Для синтезированных соединений **4-15** изучена противовирусная активность *in vitro* в отношении вируса гриппа A/Puerto Rico/8/34 (H1N1) и псевдовируса SARS-CoV-2. Установлено, что соединения **5, 6, 8, 9, 11** обладают выраженной противовирусной активностью в отношении вируса гриппа типа А с индексом селективности SI выше 10 и значениями эффективной концентрации IC₅₀ от 2 до 32 μM. Соединение **7** проявило противовирусную активность в отношении псевдовируса SARS-CoV-2 со значением EC₅₀ 80.96 μM и SI > 2.5.

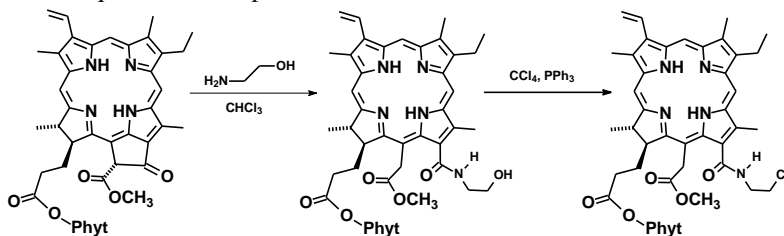
Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 20-53-55001 Китай т.

СИНТЕЗ ХЛОРПРОИЗВОДНЫХ ХЛОРОФИЛЛА А

О.М. Старцева¹, В.В. Дикая¹, Д.В. Белых²¹Сыктывкарский государственный университет им. Питирима Сорокина,
Сыктывкар, Россия²Институт химии КомиНЦ УрО РАН, Сыктывкар, Россия

Хлорофиллы и их производные играют важную роль в живой природе как фотосинтетические пигменты, поэтому их изучению всегда уделялось большое внимание. Периферические заместители макроцикла порфирина во многом определяют практически важные свойства хлорофиновых соединений, поэтому наиболее эффективный способ влиять на свойства производных хлорофилла заключается в модификации периферических заместителей и введении на периферию макроцикла различных функциональных групп или атомов, например галогенов. В ряде исследований [1] было показано, что порфириновые соединения с атомами галогена на периферии макроцикла обладают лучшими спектральными характеристиками по сравнению с аналогичными макроциклами, не содержащими галоген. Наличие атома галогена в молекуле обуславливает повышение квантового выхода синглетного кислорода [2] и увеличение времени жизни триплетного состояния [3]. В связи с этим в настоящее время синтез и исследование производных хлорофилла *a* с галогенсодержащими фрагментами представляет значительный интерес.

Нами было проведено исследование реакции получения хлорпроизводных хлорофилла *a* и доказана структура полученных соединений различными физико-химическими методами анализа.



Литература

1. Serra A.C., Pineiro M., et. al. Halogen atom effect on photophysical and photodynamic characteristics of derivatives of 5,10,15,20-tetrakis(3-hydroxyphenyl) porphyrin. – J. of Photochem. and Photobiol. B: Biology, 2008. – V.92. P.59-65.
2. Serra A.C., Pineiro M., et. al. In vitro photodynamic activity of 5,15-bis(3-Hydroxyphenyl) porphyrin and its halogenated derivatives against cancer cells. – Photochem. Photobiol. 2010. – V.86. P.206-212.
3. Azenha E.G., Serra A.C., et. al. Heavy-atom effects on metalloporphyrins and polyhalogenated porphyrins. – Chemical Physics, 2002. – V.280. P.177-190.

© О.М. Старцева, В.В. Дикая, Д.В. Белых, 2022 г.

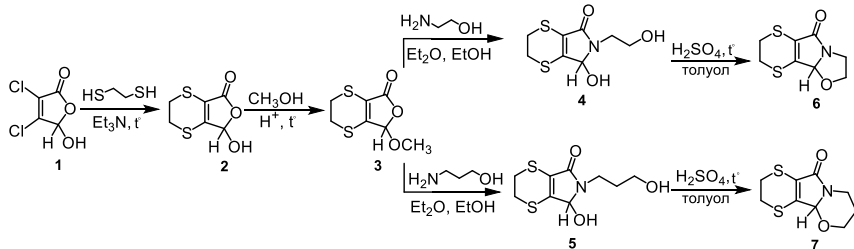
УДК 547.75

СИНТЕЗ НОВЫХ КОНДЕНСИРОВАННЫХ ГЕТЕРОЦИКЛОВ ИЗ
2(5*H*)-ФУРАНОНА, ЭТАН-1,2-ДИТИОЛА И АМИНОСПИРТОВ

Д.С. Сульдина, Р.Г. Фаизова, Д.А. Козьяков, О.А. Лодочникова,
Л.З. Латыпова, А.Р. Курбангалиева

Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань, Россия

Данная работа выполнена в области синтеза, исследования строения и свойств серосодержащих производных 3-пирролин-2-она. При взаимодействии 5-гидрокси-3,4-дихлор-2(5*H*)-фуранона (**1**) с этан-1,2-дитиолом в присутствии триэтиламина получен сернистый конденсированный бицикл **2**, содержащий фрагменты γ -лактона и 1,4-дитиана [1]. Далее гетероцикл **2** в условиях кислотного катализа был переведен в соответствующее 5-метоксипроизводное **3**. Реакции аминирования последнего провели с помощью 2-аминоэтанола и 3-аминопропанола-1 в среде диэтилового эфира и этанола при комнатной температуре. Продуктами явились новые гетероциклы **4** и **5**, несущие фрагменты 1,4-дитиана и ненасыщенного γ -лактама.



При кипячении соединений **4** и **5** в толуоле в присутствии концентрированной H_2SO_4 были получены новые типы трициклических систем **6** и **7**, содержащие фрагменты 1,4-дитиана, лактама, оксазолидина или 1,3-оксазина. Строение гетероциклов охарактеризовано методами спектроскопии ИК, ЯМР 1H , $^{13}C\{^1H\}$ и методом РСА.

Работа выполнена за счёт средств субсидии, выделенной Казанскому федеральному университету для выполнения государственного задания в сфере научной деятельности № 0671-2020-0063.

Литература

1. Kurbangaliev A.R., Lodochnikova O.A., Devyatova N.F., Berdnikov E.A., Gnezdilov O.I., Litvinov I.A., Chmutova G.A. Structural diversity of interaction products of mucochloric acid and its derivatives with 1,2-ethanedithiol // Tetrahedron. – 2010. – V. 66, № 52. – P. 9945–9953.

© Д.С. Сульдина, Р.Г. Фаизова, Д.А. Козьяков, О.А. Лодочникова,
Л.З. Латыпова, А.Р. Курбангалиева, 2022 г.

УДК 54.057

СИНТЕЗ N-ЗАМЕЩЕННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ПОЛИАНИЛИНА

Г.С Усманова, К.А. Абрашкина, И.А. Мустафина, А. Р. Ягафарова,

А.Б. Габитова

ФГБОУ ВО «Башкирский государственный университет», Уфа, Россия

В настоящее время поиск новых полимеров ориентирован в сторону полимеров, синтезированных из замещенных мономеров. Заместители выбирают с учетом желаемых свойств полимера, например, для растворимости в органических растворителях, морфологии, электропроводности. Известно, что введение заместителей в аминогруппу анилина способствует улучшению растворимости и изменению надмолекулярной структуры [1]. Улучшение свойств позволит применить полимеры в различных областях, например, в медицине, в химических датчиках, антикоррозионных покрытиях и в других сферах.

В настоящей работе показана возможность синтеза производных полианилина (схема 1). Синтез полимеров был осуществлен методом окислительной полимеризации по известной методике [1].

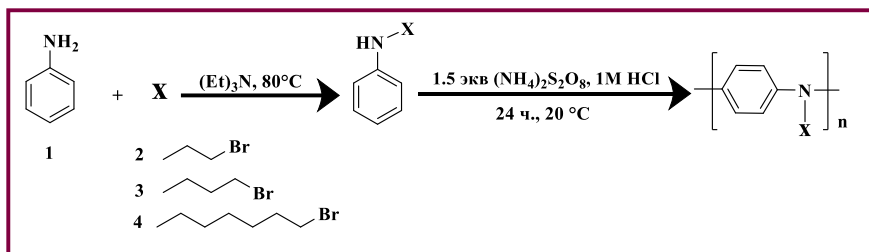


Схема 1. Синтез N-замещенных производных ПАНИ

Структуры полученных соединений были охарактеризованы методами УФ, ИК-спектроскопии, а также была изучена их надмолекулярная структура методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ).

Литература

1. Mustafin A.G., Latypova L.R., Andriianova A.N., Usmanova G.S. Poly[N-(2-chloroprop-2-en-1-yl)aniline]s: synthesis, polymer analogous reaction, and physicochemical properties // Polym. Chem., Vol. 12, № 39, 2021, P. 565.-5661.

© Г.С Усманова, К.А. Абрашкина, И.А. Мустафина,
А. Р. Ягафарова, А.Б. Габитова, 2022 г.

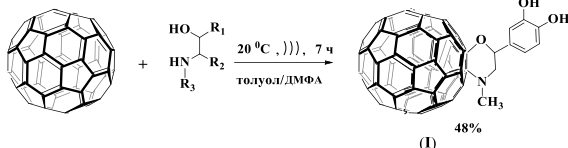
ГЕТЕРОГЕННЫЙ СОНОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ АДДУКТА ФУЛЛЕРЕНА C₆₀ С АДРЕНАЛИНОМ

З.Н.Фазлетдинова, З.С.Кинзябаева

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

Химические модификации фуллерена C₆₀ путем селективного образования связей С–гетероатом (О, N) является предметом постоянного внимания исследователей из-за интересных физических, химических и биологических свойств этих производных [1]. Адреналин, который образуется в организмах животных или растений и обладает высокой биологической активностью – выполняет функции нейромедиатора и гормона. В данной работе удалось осуществить ковалентное связывание гидрофильного адреналина с гидрофобной молекулой C₆₀ посредством морфолинового цикла. Характерной особенностью представленной работы является применение ультразвука. Синтез морфолинового моноаддукта (I) (Схема 1) с максимальным выходом 48% осуществляли взаимодействием фуллерена C₆₀ с адреналином (при мольном соотношении C₆₀:адреналин=1:4), на воздухе, при комнатной температуре, в среде толуол:ДМФА=5:1 (объемное соотношение) при воздействии ультразвука (22 кГц, 20 Вт) в течение 1 часа и дальнейшем перемешивании на магнитной мешалке в течение 6 часов.

Схема 1. Сонохимический синтез морфолинового аддукта C₆₀



Выделенный и хроматографически очищенный (I) является твердым веществом темно-коричневого цвета. Его структура подтверждена с помощью 1D и 2D методик ЯМР ¹H и ¹³C, УФ, ИК- и масс-спектрометрии MALDI TOF/TOF.

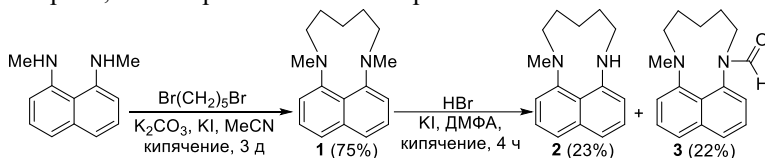
Таким образом, в настоящей работе мы осуществили сонохимический синтез моноаддукта фуллерена C₆₀ с конденсированным морфолиновым фрагментом, представляющим интерес в качестве потенциального биологического активного соединения.

Литература

1. Jia L., Chen M., Yang S. Functionalization of fullerene materials toward applications in perovskite solar cells. - Mater. Chem. Front, 2020, 4. - 2256–2282.

ОСОБЕННОСТИ ДЕЗАЛКИЛИРОВАНИЯ
МОСТИКОВЫХ «ПРОТОННЫХ ГУБОК»Д.О. Фомина, Е.В. Колупаева, В.А. Озерянский
Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону, Россия

Селективное дезалкилирование 1,8-бис(диалкиламино)нафталинов («протонных губок») – один из самых удобных способов получения 1-диметиламино-8-алкиламинопроизводных. Ранее данное превращение с высокими выходами продуктов реакции было осуществлено в системе HBr/KI/DMFA для целого ряда соединений, в которых при атомах азота были использованы Me , Et , Pr и другие группы [1]. Гетероциклические фрагменты в данной реакции не затрагиваются. Мы показали, что мостиковые гетероциклические аналоги «протонной губки» ведут себя аномально. Так, селективное деметилирование соединения **1**, полученного кипячением 1,8-бис(метиламино)нафталина с 1,5-дибромпропаном в ацетонитриле, сильно растягивается во времени.



Нуклеофильное замещение идет через промежуточное образование бромиды **1·HBr**, в котором объемный пентаметиленовый мостик за счет пространственных помех и электронодонорного эффекта затрудняет реакцию. Выход целевого продукта **2** не превышает 25% и сопровождается образованием амида **3** (через 4 ч соотношение продуктов устанавливается на уровне 1:1 и далее почти не изменяется).

В докладе обсуждаются проведение реакции дезалкилирования для гетероциклических 1,8-бис(диалкиламино)нафталинов, условия, приводящие к селективному образованию соединений типа **2** и формамида **3**. Рассматривается влияние прочности водородных связей, образующихся в протонированной форме гетероцикла **1** и его деметилированном аналоге **2** на общий результат реакции дезалкилирования.

Литература

- Ozeryanskii, V. A., Pozharskii A. F., Koroleva M. G., Shevchuk D. A., Kazheva O. N., Chekhlov A. N., Shilov G. V., Dyachenko O. A. *N,N,N'*-Trialkyl-1,8-diaminonaphthalene: convenient method of preparation from proton sponges and first X-ray information. – *Tetrahedron* – 2005. – V. 61. – P. 4221–4232.

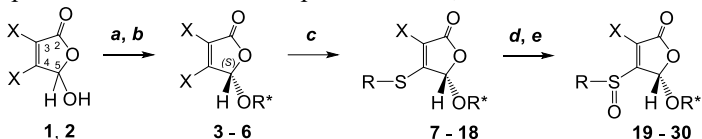
СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ ОПТИЧЕСКИ АКТИВНЫХ СУЛЬФОКСИДОВ 5-МЕНТИЛОКСИ- И 5-БОРНИЛОКСИ-2(5*H*)-ФУРАНОНОВ

А.М. Хабибрахманова, Р.Г. Фаизова, Д.П. Герасимова, О.А. Лодочникова,
А.Р. Курбангалиева

Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань, Россия

Сераорганические соединения приобретают всю большую значимость по мере исследования роли серы в биологических процессах и химическом синтезе. Особенно привлекательными являются продукты их окисления – сульфоксиды. Стереогенный сульфинильный атом серы используется в асимметрических реакциях и присутствует в структуре многих биологически активных молекул. Данная работа посвящена разработке методов синтеза и изучению строения оптически активных сульфоксидов на основе 2(5*H*)-фуранонов и монотерпеновых спиртов.

В реакциях 3,4-дигалоген-5-гидрокси-2(5*H*)-фуранонов с *l*-ментолом и *l*-борнеолом в присутствии H₂SO₄ синтезированы ментиловые и борниловые эфиры фуранона с (*S*)-конфигурацией атома углерода C⁵. При взаимодействии выделенных стереоизомеров с арилтиолами в присутствии Et₃N получены оптически активные тиоэфиры. Целевые сульфоксиды выделены после обработки арилтиоэфиров системой H₂O₂ / CH₃COOH или *m*-CPBA в виде смеси (*S,R*)- и (*S,S*)-диастереомеров, которые далее разделены методом дробной перекристаллизации. Строение продуктов охарактеризовано методами спектроскопии ИК, ЯМР и методом РСА.



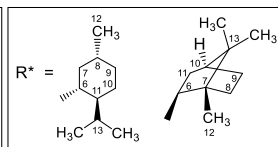
X = Cl 1, X = Br 2

R* = *l*-ментил, *l*-борнил

R = 4-CH₃C₆H₄ 7, 13, 19, 25 X = Br 4, 6

R = 4-ClC₆H₄ 8, 14, 20, 26 11, 17, 23, 29

R = 4-BrC₆H₄ 9, 15, 21, 27 12, 18, 24, 30



(a) *l*-Ментол или *l*-борнеол, C₆H₆, H₂SO₄ (конц.), *t*; (b) разделение диастереомеров; (c) RSH, Et₃N, Et₂O или CH₂Cl₂, *t*_{комн.}; (d) H₂O₂ / CH₃COOH (1.7 экв.), *t*_{комн.} или *m*-CPBA (1.2 экв.), CH₂Cl₂, -15°C; (e) разделение диастереомеров.

Работа выполнена при финансовой поддержке Программы стратегического академического лидерства Казанского (Приволжского) федерального университета («Приоритет–2030»).

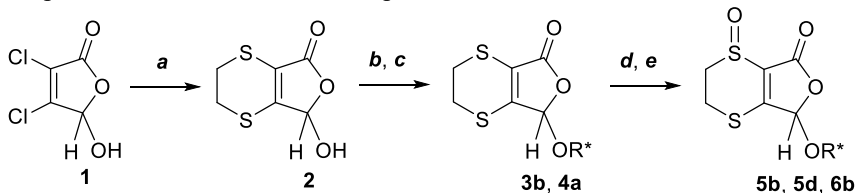
© А.М. Хабибрахманова, Р.Г. Фаизова, Д.П. Герасимова,
О.А. Лодочникова, А.Р. Курбангалиева, 2022 г.

СИНТЕЗ СЕРНИСТЫХ КОНДЕНСИРОВАННЫХ БИЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ НА ОСНОВЕ 5-МЕНТИЛОКСИ- И 5-БОРНИЛОКСИ-2(5*H*)-ФУРАНОНОВ

А.М. Хабибрахманова, Д.Р. Исламов, Л.З. Латыпова, А.Р. Курбангалиева
Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань, Россия

Данная работа посвящена разработке методов синтеза оптически активных бициклических конденсированных гетероциклов, несущих фрагменты 1,4-дитиана и 5-ментилокси- или 5-борнилокси-2(5*H*)-фуранона, а также изучению реакций их окисления.

На первом этапе синтезировали гетероцикл **2** из мукохлорной кислоты **1** и этан-1,2-дитиола при кипячении в ацетоне в присутствии триэтиламина, используя эквимольное соотношение реагентов. Далее в 5-положение пятичленного цикла соединения **2** в условиях кислотного катализа вводили фрагменты оптически активных монотерпеновых спиртов. Индивидуальные стереоизомеры **3b** ((*R*)-изомер) и **4a** ((*S*)-изомер) выделили методом колоночной хроматографии с последующей дробной перекристаллизацией. Нами разработан метод селективного окисления дитиопроизводных **3b** и **4a** до моносульфоксидов с сульфинильной группой у атома углерода, находящегося в α -положении по отношению к карбонильной группе. В реакциях с использованием *m*-хлорнадбензойной кислоты (*m*-CPBA) в индивидуальном виде выделены новые оптически активные моносульфоксиды **5b** ((*S,R*)-изомер), **5d** ((*R,S*)-изомер) и **6b** ((*S,R*)-изомер), строение которых доказано методами спектроскопии ИК, ЯМР и методом РСА.



$R^* = l$ -ментил **3b**, **5b**, **5d**, $R^* = l$ -борнил **4a**, **6b**

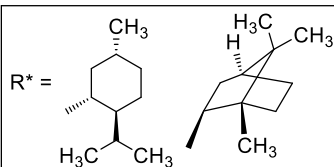
(a) этан-1,2-дитиол, Et_3N , ацетон, t ;

(b) *l*-ментол или *l*-борнеол, C_6H_6 , H_2SO_4 (конц.), t ;

(c) разделение диастереомеров ;

(d) *m*-CPBA (1.2 экв.), Et_2O или CH_2Cl_2 , -15°C , 6 ч ;

(e) разделение диастереомеров.



Работа выполнена при финансовой поддержке Программы стратегического академического лидерства Казанского (Приволжского) федерального университета («Приоритет–2030»).

© А.М. Хабибрахманова, Д.Р. Исламов, Л.З. Латыпова, А.Р. Курбангалиева, 2022 г.

УДК 547.72:547.796.1

НОВЫЕ ТЕТРАЗОЛСОДЕРЖАЩИЕ ПРОИЗВОДНЫЕ 2(5*H*)-ФУРАНОНА

Н.С. Чарушин¹, Е.Ш. Сайгитбаталова¹, Д.П. Герасимова²,

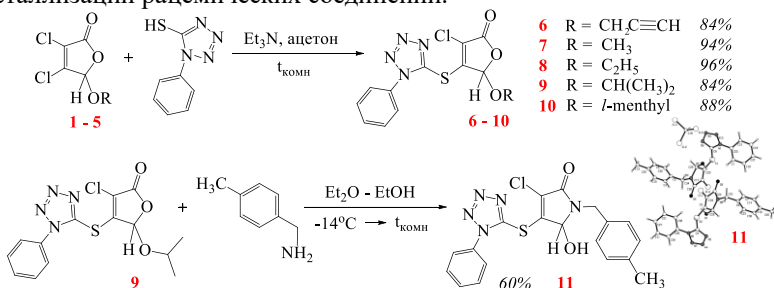
О.А. Лодочникова^{1,2}, А.Р. Курбангалиева¹

¹ Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань, Россия

² Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова –
ОСП ФИЦ КазНЦ РАН, Казань, Россия

Тетразолсодержащие органические молекулы представляют собой значимый класс гетероциклов, который является очень важным в медицинской химии, при дизайне лекарственных средств благодаря не только их биоизостеризму по отношению к карбоксильной группе и амидным фрагментам, но и их метаболической стабильности и другим полезным физико-химическим свойствам. Данная работа посвящена синтезу и изучению строения тетразольных производных 2(5*H*)-фуранона, а также получению на их основе новых гетероциклов с фрагментом 3-пирролин-2-она.

Синтезированные по литературным методикам эфиры мукохлорной кислоты **1–5** были подвергнуты тиолированию с помощью 1-фенил-5-меркаптотетразола в присутствии триэтиламина. В результате получена серия новых 5-алкокси-4-(1-фенил-1*H*-тетразол-5-илсульфанил)-3-хлор-2(5*H*)-фуранонов **6–10**. Обработка 5-изопропоксипроизводного **9** 4-метилбензиламином привела к образованию тетразола ряда 3-пирролин-2-она **11**. Молекулярная и кристаллическая структура гетероциклов **6**, **7**, **9**, **11** охарактеризована методом рентгеноструктурного анализа. Тетразольное производное пирролинона **11** кристаллизуется в хиральной пространственной группе *P*₂₁, в элементарной ячейке находятся две независимые молекулы с разной конфигурацией атома углерода C⁵. Исследованный кристалл соединения **11** представляет собой крипторацемат, что является крайне редкой формой кристаллизации рацемических соединений.



Работа выполнена за счет средств субсидии, выделенной Казанскому федеральному университету для выполнения государственного задания в сфере научной деятельности № 0671-2020-0063.

© Н.С. Чарушин, Е.Ш. Сайгитбаталова, Д.П. Герасимова,
О.А. Лодочникова, А.Р. Курбангалиева, 2022 г.

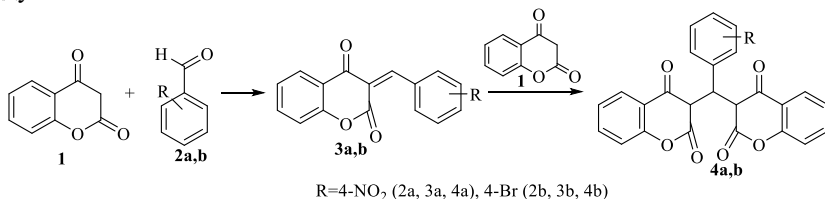
СИНТЕЗ АРИЛМЕТИЛЕНБИС-4-ГИДРОКСИ-2Н-ХРОМЕН-2-ОНОВ В УСЛОВИЯХ КУЛЬТИВИРОВАНИЯ ПЕКАРСКИХ ДРОЖЖЕЙ

Д.Е. Щербаклова, М.В. Каневский, И.В. Каневская
ФГБОУ ВО «СГУ имени Н.Г. Чернышевского», г. Саратов, Россия

Среди «зеленых» методов органического синтеза значительный интерес представляет использование микроорганизмов для проведения химических реакций, так называемый биотехнологический синтез. В настоящей работе рассмотрено использование пекарских дрожжей (*Saccharomyces cerevisiae*) в синтезе арилметиленбис-4-гидрокси-2Н-хромен-2-онов – известных синтетических производных высокоактивных /1/ соединений – кумаринов.

Классические методы получения бисхроменонов исчерпывающе представлены в литературе /2,3/.

Нами установлено, что аналогичные превращения 4-гидрокси-2Н-хромен-2-она (**1**) и ариальдегидов (**2a,b**) протекают в условиях конверсии реакционной смеси в присутствии пекарских дрожжей в водной среде при температуре 37°C в течение 24-36 часов. При этом впервые наряду с целевыми бисаддуктами (**4a,b**) произведена фиксация интермедиатов – арилиден-4-гидрокси-2Н-хромен-2-онов (**3a,b**), что можно объяснить более мягкими условиями проведения процесса. Также выявлено, что на время протекания процесса и соотношение продуктов влияет заместитель в альдегидной компоненте. Так, использование электроноакцепторного 4-нитробензальдегида по сравнению с 4-бромбензальдегидом приводит к сокращению времени полной конверсии реагентов в полтора раза (24 и 36 часов соответственно) и обнаружению лишь следовых количеств халкона (**3a**), против фиксируемых в почти эквимолярном соотношении выходов аддуктов **3b** и **4b**.



Литература

1. Каневский М. В. и др. // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия Химия. Биология. Экология. – 2022. – Т. 22. – №. 2. – С. 215-225.
2. Панкратов А. Н. и др. // Журнал органической химии. – 2016. – Т. 52. – №. 9. – С. 1338-1346.
3. Kidwai M., Rastogi S., Mohan R. // Bulletin of the Korean Chemical Society. – 2004. – V. 25. – N. 1. – P. 119-121.

© Д.Е. Щербаклова, М.В. Каневский, И.В. Каневская, 2022 г.

УДК 546.221.1 + 547.466

N-1,3,5-ДИТИАЗИНИЛЗАМЕЩЕННЫЕ АМИНОКИСЛОТЫ: МУЛЬТИКОМПОНЕНТНЫЙ СИНТЕЗ В ВОДЕ И ИХ БАКТЕРИЦИДНЫЕ СВОЙСТВА

Д.К. Яппарова¹, Л.Ю. Кузьмина², Г.Р. Хабибуллина¹, В.Р. Ахметова¹

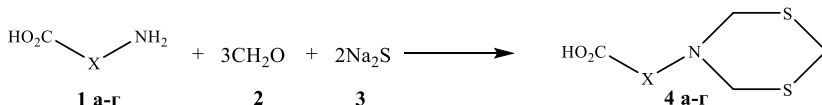
¹ Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН, Уфа, Россия

² Уфимский институт биологии УФИЦ РАН, Уфа, Россия

Мультикомпонентные реакции в воде являются процессами в тренде «зелёной химии» и весьма перспективны для практической реализации.

В настоящей работе разработана трехкомпонентная гетероциклизация водорастворимых реактантов – аминокислот **1а-г**, формальдегида **2** и сульфида натрия **3** с образованием 1,3,5-дйтиазинанов **4а-г**, которые осаждались подкислением реакционной смеси разбавленной HCl. Спектральные характеристики соединений **4а-г** идентичны значениям, описанным в работе [1]. Для N-замещенных дйтиазинанов в зависимости от природы заместителя обнаружена противовоспалительная и фунгицидная активность [2].

Схема 1



X = СНСН₂СН₃ (**а**), СН₂СН₂ (**б**), СНСН₂СООН (**в**), СНСН(СН₃)₂ (**г**)

Синтезированные продукты изучены на бактерицидную активность в отношении сульфатредуцирующих бактерий (СВБ), способствующих сульфидной коррозии металлического оборудования [3]. Установлено, что выраженной бактерицидной активностью обладает только 2-[1,3,5 – дйтиазин-5-ил]янтарная кислота **4в**.

Литература

1. Циклотиметилирование аминокислот и их производных с помощью формальдегида и сероводорода [Текст] / С. Р. Хафизова [и др.] // Нефтехимия. - 2005. - Т. 45, N 5. - С. 374-378.
 2. Ахметова В.Р. Сероводород. Применения в синтезе гетероциклов / В.Р.Ахметова, Г.Р. Хабибуллина, Р.В. Кунакова.- Уфа: Гилем, Башкирская энциклопедия.-2016.- 148 с.
 3. Lin, J.; Ballim, R. Biocorrosion control: Current strategies and promising alternatives // Afr. J. Biotechnol. 2012. – Vol. 11. – P.15736 –15747.
- Работа выполнена в рамках проектной части государственного задания FMRS-2022-0079.*

© Д.К. Яппарова, Л.Ю. Кузьмина, Г.Р. Хабибуллина, В.Р. Ахметова, 2022 г.

*Секция II. Физико-химические исследования
кислород- и
азотсодержащих органических соединений и их
превращений*

ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЭНАНТИОМЕРОВ НАПРОКСЕНА С ПРИМЕНЕНИЕМ
ЭНАНТИОСЕЛЕКТИВНОГО СЕНСОРА НА ОСНОВЕ
СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ СТРУКТУР ГУАНИНА И
ПОЛИАРИЛЕНФТАЛИДА

Я.Р. Абдуллин

Башкирский государственный университет, Уфа, Россия

Напроксен (Нап) – нестероидное противовоспалительное средство, применяющееся при лечении различных артритов, анкилозирующего спондилита, травматического воспаления мягких тканей и др. Положительный терапевтический эффект наблюдается в основном у R-Нап, в то время как активность S-Нап намного ниже. Следовательно, важной задачей является контроль энантичистоты лекарственных препаратов напроксена.

В данной работе для определения энантимеров напроксена разработан вольтамперометрический сенсор на основе стеклоуглеродного электрода (СУЭ), модифицированного композитом полиарилефталата (ПАФ-SO) и гуанина (Gu). Гуанин был выбран в качестве модификатора благодаря его свойствам образовывать супрамолекулярные структуры (рис.1) с хиральными участками за счет образования водородных связей.

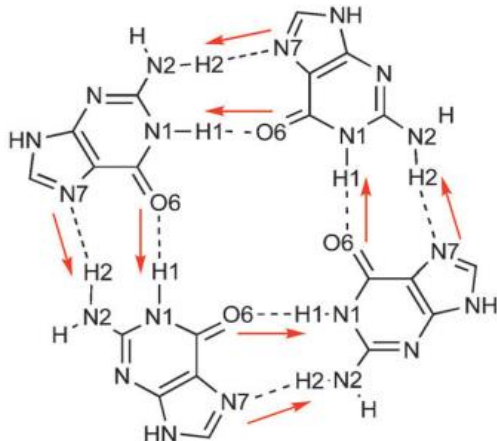


Рисунок 1. Фрагмент супрамолекулярной структуры гуанина (G) или квартет

Измерения проводились с использованием дифференциально-импульсной вольтамперометрии (ДИВ). На рис. 2 представлены ДИВ S-Нап и R-Нап на (ПАФ-SO)-Gu/СУЭ. Из графиков видно выраженное разделение

энантиомеров по токам и потенциалам окисления. Также предложенный сенсор успешно применен для количественного определения энантиомеров Нап в реальных образцах – моче и плазме крови человека. Во всех случаях относительное стандартное отклонение измерений не превышало 6.7% при правильности не менее 92%, что говорит о работоспособности предложенного сенсора.

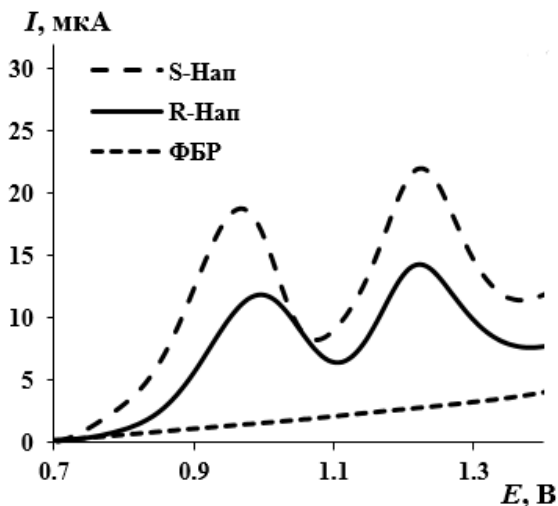


Рисунок 2. ДИВ R- и S-Нап на СУЭ/SO-Gu

Литература

1. 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 / Y. A. Yarkaeva, // Journal of Electroanalytical Chemistry. – 2021. – Vol. 903. – P. 115839.
2. L. R. Zagitova, Y. A. Yarkaeva, V. Zagitov [et al.]. Voltammetric chiral recognition of naproxen enantiomers by N-tosylproline functionalized chitosan and reduced graphene oxide based sensor / // Journal of Electroanalytical Chemistry. – 2022. – Vol. 992. – P. 116774.

© Я.Р. Абдуллин, 2022 г.

ИДЕНТИФИКАЦИЯ СТРУКТУРЫ МОНО- И БИЯДЕРНЫХ
КАРБОКСИЛАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ
КВАНТОВОХИМИЧЕСКИМ МОДЕЛИРОВАНИЕМ

Д.Р. Абдуллина, М.Н. Галимов, Т.В. Берестова
Башкирский государственный университет, Уфа, Россия

Биядерные карбоксилаты металлов встречаются во многих природных объектах и находят широкое применение в различных областях человеческой деятельности. Являясь составной частью металлопротеинов и других биомолекул, такие соединения обеспечивают выполнение важнейших биохимических функций живых организмов и определяют специфику поведение многих ферментов и антител, а также специфику взаимодействия внутри- и внеклеточных структур [1-2].

В данной работе получены и охарактеризованы моно- и биядерные комплексы с *N*-ацетил-*L*-фенилаланином (*N*-Ac-*L*-phe) (1) и *N*-бензоил-*DL*-фенилаланином (*N*-Benz-*DL*-phe) (2) с переходными металлами состава $[M(N\text{-Benz-}DL\text{-phe})_2](H_2O)_2$ ($M = Cu(II), Zn(II), Co(II), Ni(II), Mn(II)$). Показано, что монодентантная координация осуществляется за счет присоединения лигандов к металлу по карбоксильной группе [3-4] и характерна для ионов $Cu(II), Zn(II), Mn(II), Co(II), Ni(II)$. Биядерные карбоксилатные комплексы состава $[Cu_2(N\text{-Ac-}L\text{-phe})_4](H_2O)_2$ и $[Cu_2(N\text{-Benz-}DL\text{-phe})_4](H_2O)_2$ получены только с ионами $Cu(II)$. Дополнительно, для подтверждения структуры полученных биядерных карбоксилатных комплексов состава $[Cu(N\text{-Benz-}DL\text{-phe})_2](H_2O)_2$ были синтезированы комплексы $[Cu_2(N\text{-Ac-}L\text{-phe})_4](DMSO)_2$ и $[Cu_2(N\text{-Benz-}DL\text{-phe})_4](DMSO)_2$.

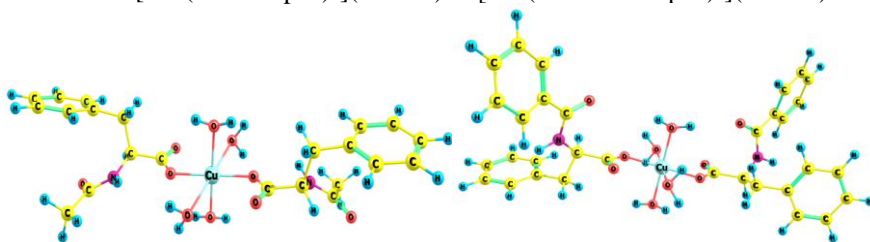


Рис. 1а

Монодентантный комплекс
 $[Cu(Ac\text{-}L\text{-Phe})_2(H_2O)_4]$

Рис. 1б

Монодентантный комплекс
 $[Cu(Benz\text{-}L\text{-Phe})_2(H_2O)_4]$

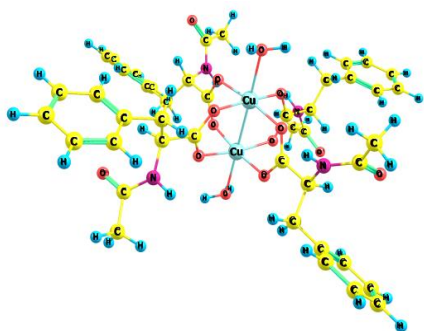


Рис. 2а
Биядерный комплекс
[Cu₂(N-Acetyl-L-Phe)₄](H₂O)₂

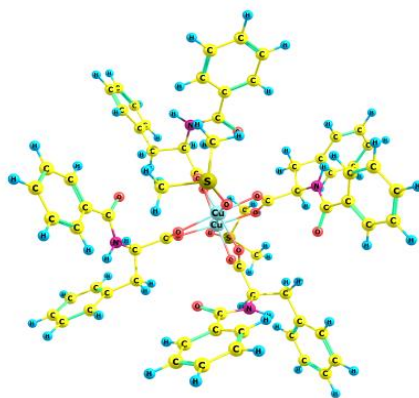


Рис. 2б
Биядерный комплекс
[Cu₂(N-Benzoyl-DL-Phe)₄](DMSO)₂

Установлено, что экспериментальные частоты комплексов хорошо согласуются с теоретическими расчетами ИК спектров, что позволяет сделать корректные отнесения всех характеристических полос поглощения полученных комплексов.

Литература

1. 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.
2. Ruttinger W., Dismukes G. C. Synthetic water-oxidation catalysts for artificial photosynthetic water oxidation //Chemical Reviews. – 1997. – Т. 97. – №. 1. – С. 1-24.
3. 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 //Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. – 2020. – Т. 229. – С. 117950.
4. 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.

© Д.Р. Абдуллина, М.Н. Галимов, Т.В. Берестова, 2022 г.

УДК 542.943-92:547.562

ДЕСТРУКЦИЯ ФЕНОЛА ПРИ СОВМЕСТНОМ ВОЗДЕЙСТВИИ ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА И ВОЛНОВОГО УДАРА

А.Р. Абдюшева, К.А. Ахметнабиева

Башкирский государственный университет, Уфа, Россия

Фенол и его производные являются одними из наиболее серьезных загрязнителей, поступающих в поверхностные воды со стоками предприятий. Поэтому удаление фенольных соединений из сточных вод остается по-прежнему актуальной задачей. Для удаления фенолов из сточных вод применяют различные окислители. Одним из наиболее удобных и часто применяемых окислителей является озон-кислородная смесь [1, 2]. В последние годы интерес вызывают комбинированные способы воздействия на фенольные соединения. Перспективным может оказаться совместное воздействие пероксида водорода и волнового удара. В связи с этим целью настоящего исследования явилось изучение деструкции фенола под действием H_2O_2 и при совместном воздействии H_2O_2 и волнового удара.

Реакцию фенола с пероксидом водорода в водных растворах проводили в термостатируемом реакторе. Кинетику окислительной деструкции изучали методом отбора проб. Определение остаточных концентраций фенола в водных растворах проводили по методике, основанной на его реакции с 4-аминоантипирином с образованием окрашенного соединения. Установлено, что деструкция фенола под действием пероксида водорода в области изученных температур (313-363 К) описывается следующим кинетическим уравнением:

$$V = (k_0 + k [H_2O_2]) [PhOH],$$

где k_0 – константа скорости расщепления фенола в отсутствие H_2O_2 , k – константа скорости реакции второго порядка. Обработка температурных зависимостей k в логарифмических координатах уравнения Аррениуса позволила определить активационные параметры изученной реакции.

На завершающем этапе исследований проведены опыты по влиянию ударных волн на окислительную деструкцию фенола в присутствии пероксида водорода. Установлено, что дополнительное использование волнового удара приводит к росту скорости деструкции PhOH при комнатной температуре более, чем на 4 порядка, что свидетельствует о перспективности данного подхода.

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.

© А.Р. Абдюшева, К.А. Ахметнабиева, 2022 г.

СТРУКТУРИРОВАНИЕ ЧУВСТВИТЕЛЬНОГО СЛОЯ СЕНСОРА НА
ОСНОВЕ ФУНКЦИОналиЗИРОВАННЫХ ФУЛЛЕРЕНОВ

И.А. Абрамов, С.И. Гайнанова

Башкирский государственный университет, Уфа, Россия

Создание химического сенсора требует тщательного исследования и оптимизации состава его поверхности, дизайна модификаторов и поиска оптимальных способов включения их в чувствительный слой. Так, для повышения электропроводности и увеличения сигнала-отклика используются углеродсодержащие материалы (оксид графена, графитированная сажа, углеродные нанотрубки, наночастицы углерода) и наночастицы металлов. Для увеличения селективности и специфичности определения углеродсодержащая подложка модифицируется хиральными селекторами: аминокислотами и их производными, белками и протеинами, MOF-материалами, циклодекстринами и другими [1-2].

В нашем исследовании предполагается создание сенсора с чувствительным слоем на основе функционализованного фуллера C₆₀ для определения хлорамфеникола и офлоксацина. Фуллерены представляют собой углеродные материалы, имеющие форму замкнутого полоого многогранника, состоящего из трехкоординированных атомов углерода в sp²-гибридном состоянии. Фуллерены обладают высокой электропроводностью благодаря большому количеству π-электронов. Главной особенностью фуллеренов является их повышенная реакционная способность. Присоединяя радикалы различной природы, фуллерены способны образовывать широкий круг химических соединений, обладающих уникальными физико-химическими свойствами. В частности, присоединение хиральных радикалов позволяет создавать энантиоселективное покрытие. Благодаря этому сенсоры на основе функционализованного фуллера обладают повышенной чувствительностью [3].

Исследуемые аналиты содержат в своей структуре фенильные фрагменты, амино- и карбоксильные группы (рис.1). Это позволяет выделить следующие виды взаимодействия между аналитом и селектором: электростатические, ван-дер-ваальсовы, гидрофобные, стекинговые взаимодействия и водородные связи. Нами предлагается синтез ацильного производного бензола по реакции Фриделя-Крафтса, содержащего в своей структуре фрагмент с основным атомом азота, который будет обеспечивать образование связи с кислотными функциональными группами аналита. Далее с помощью либо реактива Гриньяра, либо цинкорганических

соединений планируется ввести кислотную группу (взаимодействие с аминогруппой и образование водородных связей), при этом образуется хиральный третичный спирт. Так как молекула селектора имеет в своей структуре третичную спиртовую группу, мы можем пришить к ней линкер, который обеспечит конъюгацию с фуллереном по реакции Бингеля-Хирша [4].

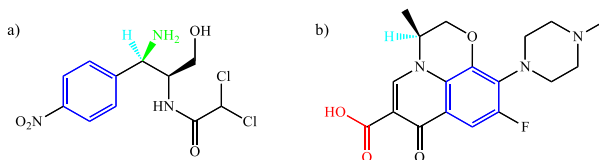


Рисунок 1. Структура хлорамфеникола (a) и офлоксацина (b)

Предполагается, что, изменяя состав чувствительного слоя на основе функционализованного фуллерена, можно будет «запрограммировать» молекулу селектора на определенную конфигурацию оптического центра аналита для обеспечения максимальной универсальности при определении энантиомеров хлорамфеникола и офлоксацина.

Литература

1. Zilberg, R. A., Maistrenko, V. N., Zagitova, L. R., Guskov, V. Y., & Dubrovsky, D. I. Chiral voltammetric sensor for warfarin enantiomers based on carbon black paste electrode modified by 3,4,9,10-perylenetetracarboxylic acid// Journal of Electroanalytical Chemistry. 2020. V.861. Article ID. 113986.
2. Zagitova L.R., Yarkaeva Y.A., Zagitov V.V., Nazyrov M.I., Gainanova S.I., Maistrenko V.N. Voltammetric chiral recognition of naproxen enantiomers by N-tosylproline functionalized chitosan and reduced graphene oxide based sensor // Journal of Electroanalytical Chemistry. 2022. V. Article ID. 116744.
3. Майстренко В.Н. Энантиоселективные сенсоры / В.Н. Майстренко, Г.А. Евтюгин – Москва: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2022. – 81-82 с.
4. Christine F. Richardson, David I. Schuster, and Stephen R. Wilson. Synthesis and Characterization of Water-Soluble Amino Fullerene Derivatives// Organic Letters. 2000. V. 2. P. 1011-1014.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-73-00073, <https://rscf.ru/project/22-73-00073/>.

© И.А. Абрамов, С.И. Гайнанова, 2022 г.

Отличительной особенностью реологических свойств растворов и расплавов полимеров является их неподчинение закону течения жидкостей Ньютона. В отличие от ньютоновских жидкостей, вязкость которых является величиной постоянной, вязкость полимерных жидкостей зависит от величины прикладываемого напряжения и скорости сдвига. Также вязкость полимерных жидкостей может изменяться в течении времени, как правило уменьшаться. Такие системы называются тиксотропными.

Целью данной работы стало изучение реологических особенностей водных растворов пектина. Выбор полимера был обусловлен его широким спектром применения, в том числе в пищевой, косметической промышленности и биомедицинских целях.

Установлено, что при увеличении до определенных значений концентрации пектина в растворе или уменьшения времени воздействия сдвиговых деформаций, происходит отклонение зависимости напряжения от скорости сдвига от классического вида, характерного для псевдопластичных жидкостей, обусловленное с появлением упругих (нормальных) напряжения (так называемый эффект Вайсенберга).

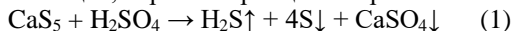
Предполагается, что если скорость деформации велика (или велика концентрация полимера в растворе) и в каждый момент времени надмолекулярная структура макромолекул не успевает перестраиваться и принимать равновесные значения, то деформации, развиваемые в системе малы и имеет в основном упругую природу.

Показано, что если для исследования взят очень разбавленный раствор, то кривая течения фактически не зависит от времени воздействия деформации сдвига, т.е. является тиксотабильной и равновесной, в отличие от растворов полуразбавленных концентраций, которые явно демонстрируют неравновесность и тиксотропность. Только в области концентраций, где надмолекулярные структуры однозначно образуются и время, требуемое для их разрушения, сопоставимо со временем эксперимента, система ведет себя как тиксотропная.

СИНТЕЗ НАНОСУЛЬФАТОВ ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ ПОЛИСУЛЬФИДОВ

Б.С. Ахметшин¹, Р.И. Субханкулова¹, И.А. Массалимов^{1,2}¹Башкирский государственный университет²Научно-исследовательский технологический институт гербицидов и регуляторов роста растений Академии наук Республики Башкортостан

Элементная сера имеет множество практических применений в химической промышленности, в сельском хозяйстве, строительстве и других отраслях промышленности. В последнее время внимание в научной литературе уделяется исследованию и применению наночастиц серы, обработанных наноразмерной серой, приобретающих новые качества. Много работ фундаментального и практического характера проведено в направлении изучения наночастиц серы для практических применений, что делает их свойства чрезвычайно привлекательными. Развитие нанотехнологий привело к возрастанию объемов использования серы, так как возросла эффективность применения ее в вышеуказанных областях и появились новые направления. В основном внимание в литературе уделяется вопросам получения наночастиц серы с использованием тиосульфата натрия и применения их для демонстрации антифунгальных и антимикробных свойств частиц серы. Перспективными для получения новых материалов на основе серы являются соединения на ее основе серы – неорганические полисульфиды. Именно неорганические полисульфиды металлов, многосернистые соединения общей формулы Me_nS_n , содержащие три и более цепочечных атомов серы, являются наиболее интересными в смысле получения высокодисперсных частиц серы и многих дисперсных частиц различной химической природы. С одной стороны полисульфиды удобные соединения для выделения наночастиц серы и использования для решения ряда важных практических задач [1,2]. Но существует и другая возможность применения полисульфидов. Можно использовать неустойчивость полисульфидов для осаждения нерастворимых в воде солей щелочноземельных металлов путем смешивания полисульфидов с растворами неорганических кислот [3]. В работе предлагается получать частицы соединений сульфатов металлов химической реакцией между полисульфидами кальция, бария и стронция с серной кислотой:

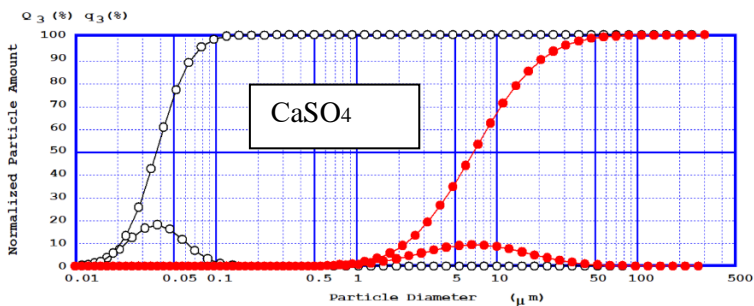


На рис.1 представлены распределения частиц сульфата кальция, бария и стронция по размерам, измеренные в разные моменты времени. Здесь наблюдается образование частиц сульфатов сначала в наноразмерном диапазоне, далее укрупняется до микронных размеров. Например, для наночастиц сульфатов кальция наблюдается образование первичных в интервале от 10 нм до 60 нм со средним размером 25 нм, которые испытывают укрупнение и в результате образуются частицы в интервале от

5 мкм до 100 мкм со средним размером 30 мкм. Присутствие поверхностноактивных веществ привело к стабилизации средних размеров частиц, в том числе и смеси сульфатов и серы, на уровне 20-25 нм. Выпавшие согласно уравнению (1) осадки отфильтровывались, далее их также использовали для отдельного получения порошков S и MeCO_3 . Для отделения частиц S от MeSO_4 осадки обрабатывали соляной кислотой, и на фильтре получали серу (порошки желтого цвета). Для отделения частиц MeCO_3 от S осадки обрабатывали смесью гидразингидрата и моноэтаноламина [4].

Данные термического анализа, РФА и ИК анализ показал, что порошки после разделения на компоненты представляет обычные сульфаты CaSO_4 , BaSO_4 , SrSO_4 с кристаллической решёткой соответствующей этим веществам.

Рассматривая результаты работы можно заключить, что разработан метод одновременного химического осаждения высокодисперсных частиц серы и сульфатов из полисульфидных растворов, который позволяет получать смеси высокодисперсных частиц, и далее из этой смеси отделять индивидуальные наночастицы солей металлов и серы. Сравнение с литературными данными показало, что предложенный метод универсален, т.е. применим к методам получения сульфатов кальция, бария и стронция, проводится при комнатной температуре и не требует применения специальной техники. Кроме того, эффективность метода получения наночастиц оценивается размером частиц, в нашем методе он равен 25-30 нм и является одним из наименьших среди литературных данных. Таким образом, установлено, что в водной среде из полисульфидных растворов извлекаются первичные наночастицы соединений металлов и элементной серы, которые впоследствии претерпевают укрупнения до микронных размеров. Показано, что процессами укрупнения частиц можно управлять изменением концентрации исходных компонентов и введением поверхностно-активных веществ.



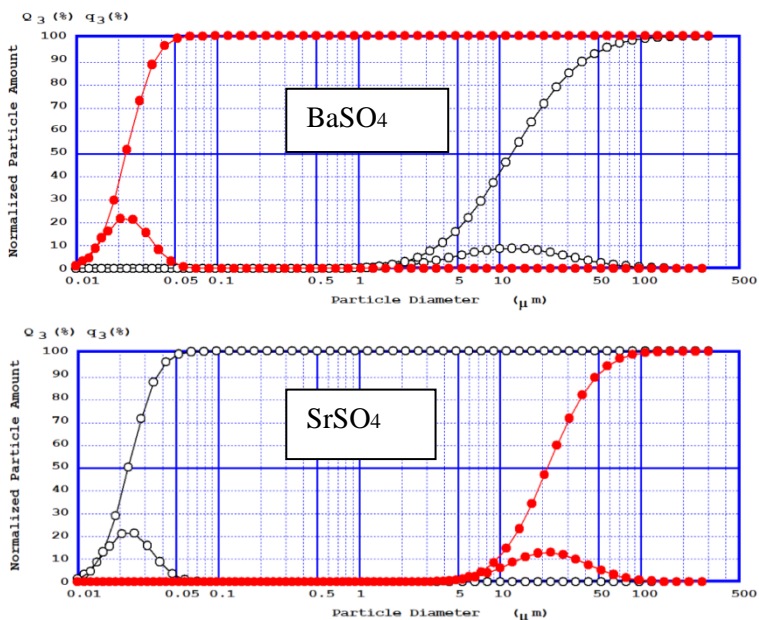


Рис.1. Интегральные и дифференциальные распределения частиц CaSO_4 , BaSO_4 , SrSO_4 , полученных из полисульфидов кальция, бария и стронция путем смешивания с серной кислотой.

Литература

1. Массалимов И.А., Хусаинов А.Н., Зайнитдинова Р.М., Мусавирова Л.Р., Зарипова Л.Р., Мустафин А.Г. Химическое осаждение наночастиц серы из водных растворов. Журнал прикладной химии. Т.87. №6. 2014. С.705-713.
2. Массалимов И.А., Янахметов Р.Р., Чуйкин А.Е., Хусаинов А.Н., Мустафин А.Г. Способ обработки строительных материалов полисульфидными растворами //Патент 024383 Евразийский, С04В 41/50. С04В 28/36 / № 201400277; заявл. 26.03.2014; опубл. 30.09.2016. Бюл. № 9. – 5 с.
3. И. А. Массалимов, М. Р. Самсонов, Б. С. Ахметшин А. Г. Мустафин, М. М. Буркитбаев, Ж. С. Шалабаев, Ф. Х. Уракаев Совместное осаждение из растворов полисульфидов нанокompозитов на основе коллоидных частиц серы и карбонатов щелочноземельных металлов. Коллоидный журнал, 2018, том 80, № 4, с. 424–434.
4. Козлов И.А., Кузнецов Б.Н. Способ растворения элементной серы. Патент РФ №2104921 от 20.02.1998.

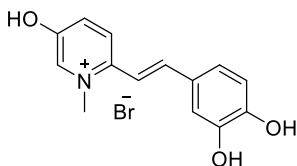
© Б.С. Ахметшин, Р.И. Субханкулова, И.А. Массалимов, 2022 г.

ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИХ СВОЙСТВ ГИДРОКСИПРОИЗВОДНОГО 2-СТИЛЬБАЗОЛА ПО ОТНОШЕНИЮ К ИОНАМ ЖЕЛЕЗА (II)

О.И. Балакирева, Е.Д. Коянкина, А.В. Семенов
Мордовский государственный университет, Саранск, Россия

Соединения, обладающие антиоксидантными свойствами, находят широкое применение в практической деятельности, в частности, актуальной областью их применения является медицина. Известно, что их антиоксидантные свойства обусловлены, прежде всего, взаимодействием с радикалами [1]. Однако современные тенденции в области химии антиоксидантов предполагают сочетание в одной молекуле нескольких фрагментов, обеспечивающих антиоксидантный эффект за счет различных механизмов.

Известно, что пирокатехин и его производные обладают не только антирадикальными свойствами, но и способны к комплексообразованию с ионами Fe^{2+} [2], играющими важную роль в процессах перекисного окисления липидов. В этой связи ранее нами были изучены комплексообразующие свойства некоторых производных 2-стильбазола, содержащих фрагмент пирокатехина и пирогаллола. В продолжение этих исследований нами был рассмотрен вопрос о способности соединения (1) связывать ионы Fe^{2+} .



1

Для этого были приготовлены серии изомолярных растворов, содержащих исследуемый лиганд и ионы Fe^{2+} . Затем построен график зависимости оптической плотности растворов от содержания лиганда, по максимуму которой определяли состав образующегося комплекса. Установлено, что соединение (1) образует комплекс состава FeL_2 .

Литература

1. Меньщикова Е.Б., Ланкин В.З., Кандалинцева Н.В. Фенольные антиоксиданты в биологии и медицине. Строение, свойства, механизмы действия. – Saarbrücken: LAP LAMBERT Academic Publishing, 2012. – 488 с.
2. Perron N.R., Brumaghim J.L. A Review of the Antioxidant Mechanisms of Polyphenol Compounds Related to Iron Binding / Cell Biochem. Biophys. – 2009. – V. 53. – P. 75–100.

© О.И. Балакирева, Е.Д. Коянкина, А.В. Семенов, 2022 г.

НАНОКОМПОЗИТНЫЕ ПРОВОДЯЩИЕ ПЛЕНОЧНЫЕ СТРУКТУРЫ НА
ОСНОВЕ ПОЛИАРИЛЕНФТАЛИДА С НАПОЛНИТЕЛЯМИ ИЗ
ОДНОСЛОЙНЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК И ОКСИДА ГРАФЕНА

Е.О. Булышева, Р.А. Зильберг

Башкирский государственный университет, Уфа, Россия

Высокоэффективные проводящие нанокompозитные пленки на основе полимера, в связи со своими различными функциональными возможностями, широко используются в качестве основных компонентов в различных устройствах гибкой электроники: органических тонкопленочных полевых транзисторах, фотоэлектрических устройствах, батареях, датчиках, чувствительных к красителям солнечных элементах и светоизлучающих диодах. Наилучшей гибкой полимерной матрицей для создания нанокompозитных структур являются полиариленифталиды (ПАФ), поскольку они обладают чрезвычайно высокими механическими, термическими и электрическими свойствами [1-5]. Добавление наночастиц углеродных материалов, таких как одностенные углеродные нанотрубки (ОУНТ) и оксид графена (ОГ), в качестве компонентов наполнителя, заметно улучшает проводящие свойства полимеров [6].

В настоящей работе был предложен нанокompозитный материал на основе ПАФ, допированный ОУНТ и ОГ. Вольтамперометрические циклические и импедансные измерения электрохимических свойств композитов СУЭ/ПАФ, СУЭ/ПАФ/ОГ, СУЭ/ПАФ/ОУНТ регистрировали с применением стандартного редокс-раствора гексацианоферрата калия (II / III) $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$. Введение ОГ и ОУНТ в ПАФ увеличивает пики токов редокс пары $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ на циклических вольтамперограммах, нежели СУЭ/ПАФ, вследствие понижения сопротивления переносу заряда. По диаграммам Найквиста видно, что СУЭ/ПАФ имеет более высокое сопротивление переносу заряда в сравнении с композитными сенсорами, и поэтому ПАФ/ОУНТ и ПАФ/ОГ являются материалами с хорошей проводимостью. Значения эффективной площади поверхности рассматриваемых электродов, рассчитанная по уравнению Рэндлса – Шевчика, увеличилась на 1,2% для СУЭ/ПАФ/ОГ, а для СУЭ/ПАФ/ОУНТ на 1,5 %. С помощью атомно-силовой микроскопии изучили морфологию поверхности, и используя программу Gwyddion были рассчитаны среднеквадратичные шероховатости поверхности пленок для ПАФ $Sq = 3$ нм, ПАФ/ОГ $Sq = 42$ нм, ПАФ/ОУНТ $Sq = 221$ нм. Полученные значения шероховатости полностью соответствуют величинам эффективной площади поверхности, приведенным выше.

Таким образом, предложенные нанокompозиты ПАФ/ОГ и ПАФ/ОУНТ могут успешно использоваться для электроанализа, а также в качестве полупроводникового слоя в гибких электронных полевых транзисторах.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, грант 21-13-00169

Литература

1. Майстренко В.Н., Зильберг Р.А. Энантиоселективные вольтамперометрические сенсоры на основе хиральных материалов // Журнал Аналитической Химии. – 2020. – Т. 75, № 12. – С. 1080–1096.
2. Яркаева Ю.А., Дубровский Д.И., Зильберг Р.А., Майстренко В.Н. Вольтамперометрические сенсоры и сенсорная система на основе модифицированных полиариленфталидами золотых электродов для распознавания цистеина // Электрохимия. – 2020. – Т. 56, № 7. – С. 591–603.
3. Зильберг Р.А., Яркаева Ю.А., Дубровский Д.И., Загитова Л.Р., Майстренко В.Н. Вольтамперометрическая мультисенсорная система на основе модифицированных полиариленфталидами стеклоуглеродных электродов для распознавания и определения варфарина // Аналитика и контроль. – 2019. – Т. 23, № 4. – С. 546–556.
4. Зильберг Р.А., Майстренко В.Н., Яркаева Ю.А., Дубровский Д.И. Энантиоселективная вольтамперометрическая сенсорная система для D- и L-триптофана на основе стеклоуглеродных электродов, модифицированных композитами полиариленфталида с α -, β - и γ -циклодекстринами // Журнал Аналитической Химии. – 2019. – Т. 74, № 12. – С. 941–952.
5. Зильберг Р.А., Терес Ю.Б., Загитова Л.Р., Яркаева Ю.А., Берестова Т.В. Вольтамперометрический сенсор на основе аминокислотного комплекса меди (II) для определения энантиомеров триптофана // Аналитика и контроль. – 2021. – Т. 25, №3. – С. 193–204.
6. Salikhov R.B., Zilberg R.A., Mullagaliev I.N., Salikhov T.R., Teres Y.B. Nanocomposite thin film structures based on polyarylenephthalide with SWCNT and graphene oxide fillers // Mendeleev Communications. – 2022. – V. 32, № 4. – P. 520–522.

© Е.О. Булышева, Р.А. Зильберг, 2022 г.

УДК 543.552

АНАЛИТИЧЕСКИЕ ВОЗМОЖНОСТИ СЕНСОРА НА ОСНОВЕ ОКСИДА ГРАФЕНА И МОДИФИЦИРОВАННОГО ХИТОЗАНА ПРИ АНАЛИЗЕ ЭНАНТИОМЕРОВ НАПРОКСЕНА

С.И. Гайнанова, И.А. Абрамов

Башкирский государственный университет, г. Уфа, Россия

Напроксен (Нап) это нестероидный противовоспалительный препарат, который используется при лечении ряда заболеваний, таких как: ревматоидный артрит, лихорадка, воспалительные процессы и разного рода спазмы. Фармакологическая активность S-Нап значительно выше, чем у R-Нап. Следовательно, энантиомерный анализ крайне актуален. В настоящее время наибольшее развитие в этом направлении получили вольтамперометрические сенсоры, модифицированные различными хиральными селекторами, такими как: аминокислотные комплексы металлов, полисахариды и их производные, 2D-материалы на основе хиральных супрамолекулярных сборок, объемные пористые структуры и т.д. [1-3] Расширение круга хиральных материалов является фундаментальной задачей при разработке новых более чувствительных и селективных сенсоров.

В данной работе описана разработка нового энантиоселективного сенсора на основе восстановленного оксида графена (ОГ) и хитозана, ковалентно связанного с N-Тозилпролином (Хтз/Т-Про) для распознавания и определения энантиомеров напроксена. Каждый из компонентов в составе модифицирующего покрытия вносит вклад в чувствительность сенсора. Материалы на основе восстановленного оксида графена широко используются для разработки сенсоров, благодаря электрокаталитическим свойствам, а также является удобной матрицей для получения хиральных нанокомпозитов [4]. В ходе эксперимента были изучены аналитические и электрохимические характеристики сенсора. Эффективность распознавания энантиомеров Нап возрастала при послойном нанесении на поверхность стеклоуглеродного электрода (СУЭ) всех составляющих модификатора. В этом случае коэффициент энантиоселективности (I_R / I_S) составил 1.6, а разность потенциалов ($E_R - E_S$) - 40 мВ, что указывает на разные межмолекулярные взаимодействия селектора с оптическими изомерами аналита. Сенсор позволяет проводить количественный анализ энантиомеров Нап в линейном диапазоне концентраций 20-500 μM с пределом обнаружения 0.4 и 0.9 μM для R- и S- Нап, соответственно. При анализе энантиомерной смеси получены линейные зависимости содержания R-Nap от потенциала и тока пика окисления с коэффициентами корреляции 0.992 и 0.996, соответственно. При анализе реальных объектов - урины и плазмы крови человека сенсор правильно определил концентрации энантиомеров Нап с относительным стандартным отклонением менее 4.7 %.

Предложенный сенсор может быть использован в качестве экспресс-устройства для мониторинга терапии различных заболеваний, на стадии производства лекарственных препаратов, а также для мониторинга воздействия энантиомеров напроксена на природные экосистемы и здоровье человека.

Литература

1. Yarkaeva, Y.A., Islamuratova, E.N., Zagitova, L.R., Zil'berg, R.A., Maistrenko, V.N. A Sensor for the Recognition and Determination of Tryptophan Enantiomers Based on Carbon-Paste Electrode Modified by Enantiomorphic Crystals of Bromotriphenylmethane// Journal of Analytical Chemistry 2021, 76(11), P. 1345–1354.
2. Zil'berg R.A., Zagitova L.R., Vakulin I.V., Yarkaeva Y.A., Teres Y.B., Berestova T.V. Enantioselective voltammetric sensors based on amino acid complexes of Cu(II), Co(III), and Zn(II)// Journal of Analytical Chemistry. 2021. V. 76. № 12. P. 1438-1448.
3. R. A. Zilberg, V. N. Maistrenko, L. R. Kabirova, D. I. Dubrovsky. Selective voltammetric sensors based on composites of chitosan polyelectrolyte complexes with cyclodextrins for recognition and determination of atenolol enantiomers // Analytical Methods. 2018. 10. P. 1886-1894.
4. Voltammetric chiral recognition of naproxen enantiomers by N-tosylproline functionalized chitosan and reduced graphene oxide based sensor / L.R. Zagitova, Yu A. Yarkaeva, V.V. Zagitov [et al.] // Journal of Electroanalytical Chemistry. -2022.- Vol. 922.- Article ID 116744.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФ в рамках научного проекта № 21-13-00169.

© С.И. Гайнанова, И.А. Абрамов, 2022 г.

НОВЫЕ КАПИЛЛЯРНЫЕ КОЛОНКИ В ХРОМАТОГРАФИИ

Ю.Ю. Гайнуллина, И.И. Андреева, В.Г. Куликова

Башкирский государственный университет, Уфа, Россия

E – mail: umashkova@mail.ru

Капиллярная газовая хроматография (КГХ) первоначально и разрабатывалась как метод разделения смесей углеводородов. В своих первых опытах с капиллярными колонками Голей, Дийкстра и де Гозй разделяли смеси простых углеводородов C_4 и C_5 . Большим преимуществом было короткое время анализа при высокой эффективности — анализ продолжался 5 и 2 секунды, соответственно.

КГХ получила широкое распространение как метод анализа различных фракций нефти, каменноугольной смолы и других сложных смесей. Аналитический контроль, осуществляемый при помощи КГХ, проводится для определения и измерения микропримесей в различных соединениях, таких как дизельное топливо (ДТ) в топливе ракетных двигателей (ТРД) и изопрен.

В данной работе разработана методика нанесения хиральных кристаллов гуанина, полученных в условиях созревания Виедмы, на внутреннюю поверхность капиллярной колонки. Для решения этой задачи применялся – «Переходник» – устройство (наша разработка), состоящее из специальных нанотрубок. Его функция заключается в равномерном нанесении неподвижной фазы на внутреннюю поверхность капилляра. Цель данной работы – создать новую капиллярную колонку для разделения оптически активных веществ.

Исследование энантиоселективности капиллярной колонки проводилось путем газохроматографического анализа рацемических смесей галогеналканов, спиртов и эфиров. Для 2 – пентанола наилучшее разделение достигалось при температуре $T = 80^\circ\text{C}$ при $\alpha = 1.20$ и $R_s = 1,58$, а для 2- – бромпропionato – при температуре $T = 90^\circ\text{C}$ и при $\alpha = 1.07$ и $R_s = 0,94$. 1,2 – дибромпропан имеет наилучшее разделение при $T = 90^\circ\text{C}$ и при $\alpha = 1.24$ и $R_s = 1,21$. Для остальных рацематов факторы селективности также были выше 1. Ранее было установлено, что разработанная неподвижная фаза (насадочная колонка на основе кристаллов гуанина) проявляет энантиоселективность по отношению только к галогеналканам. Были приведены хроматограммы разделения рацематов 2 – бромгептана, 1,2 – дихлорпропана, 1,2 – дибромпропана и 2 – хлорбутана. Образцы полученных колонок были исследованы методом растровой электронной микроскопии, микроскоп Tescan Mira 3 LMN. На исследуемые образцы предварительно нанесено токопроводящее покрытие в виде пленки металла.

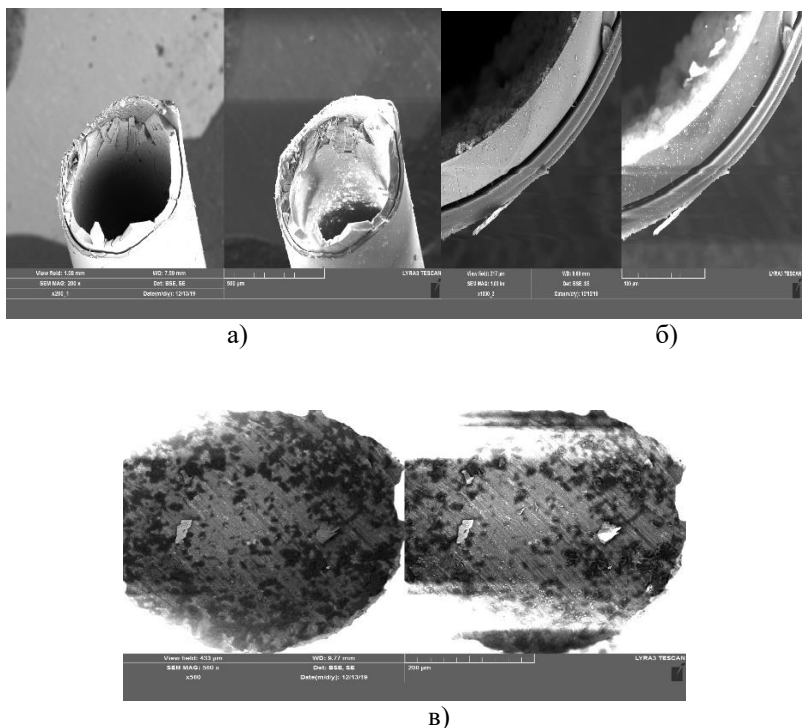


Рис. 1. Изображение СЭМ капиллярной колонки с кристаллами гуанина
 а) концы капиллярной колонки, б) срезы колонки в центре, в) срез колонки
 вдоль длины капилляра

Анализ внутренней поверхности показывает, что на ней не наблюдается выделений каких-либо фаз или частиц. Поверхность *гомогенная*. Излом характеризуется многоступенчатым сколом, который характерен для хрупкого разрушения поликристаллического материала.

Таким образом, в результате диффузионных процессов произошло взаимодействие гуанина и материала капилляра, в результате чего аморфная структура материала капилляра перешла в поликристаллическое состояние. Изображения двух срезов на концах капиллярной колонки показывают, что толщина срезов одинаковая, это свидетельствует о том, что нанесение модификатора на внутреннюю стенку капилляра было равномерным. Таким образом, анализ показал, что структура образца перешла в поликристаллическое состояние, а также слой модификатора имеет равномерное нанесение по внутренней стенке капиллярной колонки.

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ПОЛУЧЕНИЯ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ
ПОЛИЛАКТИДА И ПОЛИКАПРОЛАКТОНА НА ИХ РЕОЛОГИЧЕСКИЕ
ХАРАКТЕРИСТИКИ

Е.М. Гизбуллина, Э.А. Халиуллина, В.В. Чернова
Башкирский государственный университет, Уфа, Россия

Материалы, имплантированные для поддержания механических свойств сломанных костей в период заживления, должны по определению иметь достаточную прочность и износостойчивость. В настоящее время основным является использование титановых фиксаторов, которые к сожалению, требуют проведения повторной операции по их извлечению. Более разумным является использование биodeградируемых фиксаторов. В качестве подобных материалов в настоящее время используются различные природные и синтетические полимеры, в том числе и полилактид (ПЛА) и поликапролактон (ПКЛ). Однако, свойства материалов, формируемых на основе данных полимеров, в существенной мере определяются условиями их переработки. Цель данной работы – установление влияния условий формирования полимерных материалов из ПЛА и ПКЛ на их реологические характеристики.

Процесс переработки осуществляли в расплаве на лабораторном пластографе "PlastographEC" (Brabender, Германия) при нагрузке 200 Н. Время нахождения в камере пластографа варьировалось от 5 до 40 минут, скорость вращения роторов - от 10 до 120 об/мин, что соответствовало скоростям сдвига от 1 до 213 с⁻¹. Количество загружаемого полимера составляло от 10 до 25 г. Прессование осуществляли на автоматическом гидравлическом прессе "AutoMH-NE" (Carver, США) при температурах от 100 до 190°C и выдержки под давлением от 500 до 10000 кгс в течение 10 мин. Скорость охлаждения образцов варьировалась от 60 до 10 градусов в минуту. Реологические исследования проводили на модульном динамическом реометре Haake Mars III (ThermoFisherScientific, США) при 190°C (ПЛА) и 100 °C (ПКЛ) в осцилляционном режиме.

Показатель текучести расплава определили при условиях, регламентируемых ГОСТ 11645–73 на экструзионном пластометре mi2.2 (Göttfert, ФРГ). Оценку показателя текучести расплава проводили при массе груза 2.16 кг. Был использован стандартный капилляр из закаленной стали длиной 0,8 мм и внутренним диаметром 2.095 мм.

Установлено, что условия переработки материалов на основе ПЛА и ПКЛ в значительной мере сказываются на их реологических характеристиках.

АНАЛИТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ
ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОГО СЕНСОРА ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ
ЭНАНТИОМЕРОВ НАПРОКСЕНАР.М. Гизатуллина, Ч.Р. Мухаметдинов
Башкирский государственный университет, Уфа, Россия

За последние годы энантиоселективные вольтамперометрические сенсоры стали более востребованы в процессах контроля качества энантиомерно чистых лекарственных препаратов [1-7]. В связи с этим актуальной задачей является разработка новых сенсоров, способных к распознаванию и определению энантиомеров биологически активных соединений, входящих в состав лекарственных препаратов.

Для определения энантиомеров напроксена был разработан сенсор на основе стеклоуглеродного электрода (СУЭ), модифицированного композитом полиэлектролитного комплекса хитозана и N-сукцинилхитозана (ПЭК) с бетулиновой кислотой (БК) в качестве хирального селектора и цеолитом (Ц). Были зарегистрированы дифференциально-импульсные вольтамперограммы (ДИВ) 1 мМ растворов энантиомеров напроксена, по которым установлены значения коэффициентов селективности по первому и второму пикам окисления ($i_{p1R}/i_{p1S} = 1.07$, $i_{p2R}/i_{p2S} = 1.40$). В дальнейших исследованиях в качестве аналитического сигнала был выбран второй пик окисления напроксена. Были зарегистрированы ДИВ последовательно разбавленных растворов энантиомеров напроксена. Линейный характер зависимости тока пика окисления напроксена от его содержания в растворе сохраняется в диапазоне от $2.5 \cdot 10^{-5}$ до $1 \cdot 10^{-3}$ М, с пределами обнаружения $1.07 \cdot 10^{-7}$ М и $1.47 \cdot 10^{-7}$ М и нижними границами определяемых концентраций $3.56 \cdot 10^{-7}$ М и $4.89 \cdot 10^{-7}$ М для R- и для S-напроксена соответственно. Установлено, что разработанный сенсор более чувствителен к R-энантиомеру. Правильность определения энантиомеров напроксена на СУЭ/ПЭК/БК/Ц в модельных растворах чистых энантиомеров и в биологических жидкостях была оценена методом «введено-найдено». Полученные результаты свидетельствуют об отсутствии значимой систематической погрешности.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, грант № 21-13-00169.

Литература

1. Яркаева Ю.А., Дубровский Д.И., Зильберг Р.А., Майстренко В.Н., Корнилов В.М. Вольтамперометрический сенсор на основе композита 3,4,9,10-перилентетракарбонной кислоты для распознавания и определения энантиомеров тирозина // Журн.аналит.химии. – 2020. –Т.75, №12. С. 1108-1118.
2. 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.

3. 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.

4. Zilberg, RA, Vakulin, IV, Teres, JB, Galimov, II, Maistrenko, VN. Rational design of highly enantioselective composite voltammetric sensors using a computationally predicted chiral modifier. *Chirality*. 2022; 34: 1472-1488.

5. 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, 117.

6. 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.

7. 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.

© Р.М. Гиззатулина, Ч.Р. Мухаметдинов, 2022 г.

УДК 54.05:546.814:547.97:544.362

рН-ЗАВИСИМЫЕ ФЛУОРЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА КОМПЛЕКСА Sn(IV)-2,7,12,17-ТЕТРА-ТРЕТ.-БУТИЛ-5,10,15,20ТЕТРААЗАПОРФИРИНА АКСИАЛЬНО СВЯЗАННОГО С МОЛЕКУЛАМИ ФЛУОРЕСЦЕИНА

Е.С. Гнедина, А.Е. Лихонина, Н.Ж. Мамардашвили

Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, г. Иваново, Россия

Тетрапиррольные красители в настоящее время находят широкое применение в биомедицине, поскольку они зачастую обладают яркой флуоресценцией и способны избирательно накапливаться в раковой опухоли, обеспечивая тем самым возможность ее детектирования. Большое значение имеет также наличие интенсивных максимумов в красной и ближней инфракрасной области спектра, соответствующих оптическому «окну» относительной прозрачности биоткани. Тетраазапорфириновые макроциклы и их металлокомплексы обладают перечисленными выше характеристиками, поэтому исследование флуоресцентных свойств *дигидрокси*-Sn(IV)-2,7,12,17-тетра-*трет*.-бутил-5,10,15,20-тетраазапорфирина (Sn(OH)₂TAP) и его диаксиального комплекса с флуоресцеином (Sn(Fl)₂TAP), является актуальной задачей.

Синтез Sn(OH)₂TAP осуществляли путем кипячения 2,7,12,17-тетра-*трет*.-бутил-5,10,15,20-тетраазапорфирина с десятикратным избытком безводного хлорида олова(II) в среде N,N'-диметилформамида (ДМФА). Очистку полученного соединения проводили с использованием колоночной

хроматографии (сорбент - окись алюминия, элюенты дихлорметан и хлороформ). Триаду Sn(Fl)₂TAP получали путем кипячения в ДМФА Sn(OH)₂TAP с 2.5-кратным избытком флуоресцеина в течение 80 минут. Для очистки от непрореагировавшего флуоресцеина реакционную смесь экстрагировали в хлороформ и многократно промывали водой.

В ходе исследования флуоресцентных свойств в ДМФА было установлено, что квантовый выход (φ_f) Sn(OH)₂TAP практически не зависит от кислотности раствора. В то время как флуоресценция Sn(Fl)₂TAP в щелочной среде сильно разгорается как при возбуждении порфиринового ($\lambda_{\text{возб}}=605$ нм), так и флуоресцеинового ($\lambda_{\text{возб}}=520$ нм) фрагментов. При достижении концентрации КОН в растворе ДМФА равной 0.179 моль/л наблюдается резкий рост флуоресценции флуоресцеинового (образование моноанионной формы) и снижение интенсивности порфиринового фрагментов, что, указывает на перенос энергии с порфирина на флуоресцеин. Наблюдаемый процесс не связан с разрушением триады, так как φ_f дианионной формы свободного флуоресцеина гораздо выше φ_f связанного красителя в составе триады в сравнимых условиях.

** Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда (проект № 22-23-00018) с привлечением оборудования центра коллективного пользования "Верхневолжский региональный центр физико-химических исследований".*

© Е.С. Гнедина, А.Е. Лихонина, Н.Ж. Мамардашвили, 2022 г.

УДК 544.421.032.76

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ГАЛОГЕНА ФУНКЦИОНАЛИЗИРУЮЩЕГО СУБСТРАТА И МОЛЬНОГО СООТНОШЕНИЯ РЕАГИРУЮЩИХ ВЕЩЕСТВ НА РАСХОДОВАНИЕ ФуЛЛЕРЕНА В РЕАКЦИИ БИНГЕЛЯ

Д.Н. Гордеев, А.Ф. Саттарова

Башкирский государственный университет, Уфа, Россия

Прикладное значение фуллерена представляет собой использование его производных в качестве электроноакцепторных компонентов органических солнечных батарей и оптоэлектронных устройств, препаратов с антиоксидантной, антибактериальной, противоопухолевой и противовирусной активностями [1].

Одним из наиболее эффективных и распространенных методов функционализации фуллерена C₆₀ является реакция нуклеофильного циклопропанирования со стабилизированными галогенкарбанионами (реакция Бингеля [2]), протекающая с образованием метанопроизводных.

Реакция проходит благодаря присоединению α -галогенкарбаниона к C₆₀ с последующим внутримолекулярным замещением атома галогена анионным центром, который образуется на фуллереновой сфере. В качестве

исследуемой реакции использовался синтез метанофуллерена на основе взаимодействия галогенметилкетонов (S-Hal, где Hal = Cl, Br, I, F) с C_{60} в присутствии 1,8-диазабицикло[5.4.0]ундец-7-ена (DBU) (схема 1).

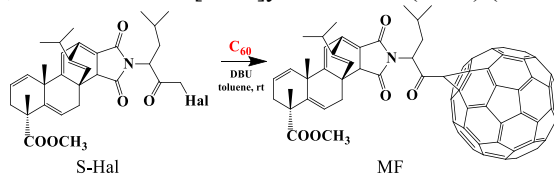


Схема 1. Взаимодействие галогенметилкетона (S-Hal) с фуллереном C_{60} с образованием метанофуллерна (MF)

Для изучения кинетики процесса преобразования $C_{60} \rightarrow$ метанофуллерен и определения скоростей реакции проведены исследования методом ВЭЖХ на жидкостном хроматографе SHIMADZU LC-20 AT, при комнатной температуре (25°C) для реакционных смесей с различными мольными соотношениями исходных реагентов (C_{60} :S:DBU – 1:0,5:0,75; 1:1:1,5; 1:2:3,5; 1:4:6,5 моль:моль:моль). Результаты обрабатывались с помощью пакета прикладных программ Shimadzu «LabSolutoins». Полученные в результате эксперимента кинетические кривые расхождения C_{60} представлены на рисунке 1.

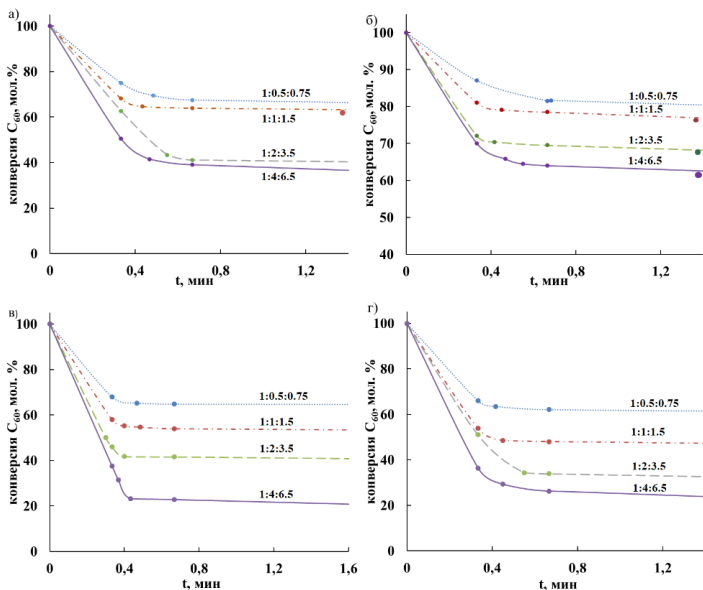


Рис 1. Кинетические кривые расхождения C_{60} при $T=25^\circ$ для: А) S-F; Б) S-Cl; В) S-Br; Г) S-I, где многоточие – 1:0,5:0,75, тире-точка – 1:1:1,5, пунктирные линия – 1:2:3,5, сплошная линия – 1:4:6,5

По результатам эксперимента, согласно формулам:

$$v_0 = -\frac{c_1 - c_0}{t_1},$$

$$v_{cp} = -\frac{c_2 - c_1}{t_2 - t_1},$$

определены начальные и средние скорости реакции, где c_0 - начальная концентрация при $t=0$, c_1, c_2 - концентрации, соответствующие времени $t_1=20$ с и $t_2=40$ с. Для нахождения мгновенной скорости проводилась касательная к точке, соответствующая 20 с на кинетической кривой, с последующим вычислением отношения катетов треугольника $v_{20} = \frac{dc}{dt}$.

Начальная, средняя и мгновенные скорости циклопропанирования фуллерена галогенметилкетонами представлены в таблице 1.

Таблица 1

Скорости реакции циклопропанирования фуллерена галогенметилкетонами при различных мольных соотношениях реагентов

Hal	Соотношение реагентов, моль:моль:моль	$v_0 \times 10^6$, моль \times с \times л ⁻¹	$v_{cp} \times 10^6$, моль \times с \times л ⁻¹	$v_{20} \times 10^6$, моль \times с \times л ⁻¹
F	1:0,5:0,75	1,9	0,3	0,8
	1:1:1,5	2,5	0,6	0,9
	1:2:3,5	2,9	0,9	1,4
	1:4:6,5	3,8	1,7	2,5
Cl	1:0,5:0,75	1,0	0,1	0,7
	1:1:1,5	1,4	0,2	1,2
	1:2:3,5	2,1	0,2	1,6
	1:4:6,5	2,3	0,6	1,7
Br	1:0,5:0,75	1,4	0,1	0,5
	1:1:1,5	1,9	0,3	1,0
	1:2:3,5	2,1	0,3	2,5
	1:4:6,5	2,8	0,5	4,7
I	1:0,5:0,75	2,8	0,3	2,4
	1:1:1,5	3,7	0,5	2,7
	1:2:3,5	4,0	0,8	3,0
	1:4:6,5	5,2	1,5	3,7

Как видно из рис. 1 и данных таблицы 1, изменение мольного соотношения влияет на скорость расходования фуллерена: его расход тем выше, чем выше избыток функционализированного субстрата; скорость реакции возрастает с увеличением мольного соотношения функционализированного субстрата, наибольшая приходится для соотношении реагентов 1:4:6,5 (C₆₀:S-Hal:DBU). Подобная зависимость сохраняется в случае всех галогенов (F, Cl, Br, I). Следует отметить, что быстрее всего фуллерен расходует при использовании бромметилкетона.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 20-33-90242/20).

Литература

1. Krätschmer W. et al. Solid C₆₀: a new form of carbon //Nature. – 1990. – Т. 347. – № 6291. – С. 354-358.
2. Bingel C. Cyclopropanierung von fullerenen //Chemische Berichte. – 1993. – Т. 126. – №. 8. – С. 1957-1959.

© Д.Н. Гордеев, А.Ф. Саттарова, 2022 г.

УДК 541.14:547.551.2

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СЕНСОР НА ОСНОВЕ ПОЛИ(2-МЕТОКСИАНИЛИНА) С МОЛЕКУЛЯРНЫМИ ОТПЕЧАТКАМИ ДЛЯ РАСПОЗНАВАНИЯ АМОКСИЦИЛЛИНА

Д.А.Дымова, Ю.А.Яркаева

Башкирский государственный университет, Уфа, Россия

Антибиотики являются одним из важнейших терапевтических классов, которые используются для лечения и профилактики бактериальных инфекций человека, и распознавание которых является важной задачей аналитической химии. За счет экспрессности, простоты пробоподготовки и дешевизны оборудования электрохимические сенсоры вызывают все больший интерес. В данном случае электрохимические сенсоры на основе полимеров с молекулярными отпечатками (МИП) являются наиболее перспективными.

Основной характеристикой МИП-сенсоров является селективность и чувствительность, поэтому необходимо добавлять допант к слою сенсора, который повышает чувствительность. Оксид графена (ОГ) обладает высокой электропроводностью, что приводит к его широкому применению при разработке сенсоров.

В данной работе для определения амоксициллина разработан МИП-сенсор на основе поли(2-метоксианилина) (ПМОА), нанесенный электрополимеризацией (рис.1) на модифицированную ОГ поверхность стеклоуглеродного электрода (СУЭ).

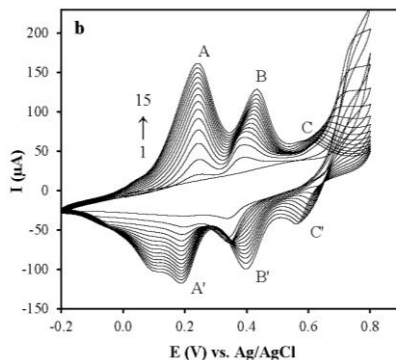


Рисунок 1. ЦВ (с 1 по 15) электрополимеризации 0.02 М 2-метоксианилина на СУЭ/ОГ (50 мВ/с, 1 М H₂SO₄)

С помощью квадратной волновой вольтамперометрии (КВВ) был изучен электрохимический отклик амоксициллина на поверхности МИП- и НИП-сенсоров (рис. 2). Значительное различие между точками окисления на МИП- и НИП-сенсорах доказывают способность МИПМОА к селективному распознаванию амоксициллина.

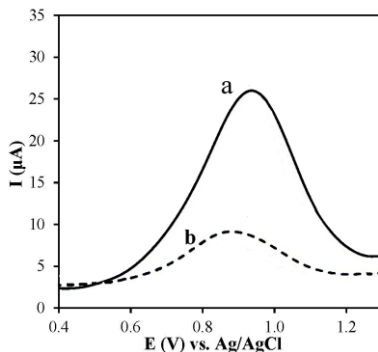


Рисунок 2. КВВ на СУЭ/ОГ/МИПМОА (а) и СУЭ/ОГ/ПМОА (b) 0.5 мМ раствора амоксициллина

Литература

1. Yarkaeva Yu. A. Polyaniline and poly(2-methoxyaniline) based molecularly imprinted polymer sensors for amoxicillin voltammetric determination / Yarkaeva Yu. A., Maistrenko V. N., Dymova D.A., Zagitova L. R., Nazayrov M. I. // *Electrochimica Acta* – 2022. – Vol. 433. –141222.

© Д.А.Дымова, Ю.А.Яркаева, 2022 г.

УДК 541

ХИМИЧЕСКАЯ ПЕРЕРАБОТКА ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВА ПОЛИСУЛЬФИДА КАЛЬЦИЯ В МИНЕРАЛЬНОЕ УДОБРЕНИЕ

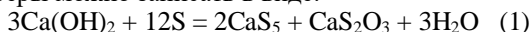
В.О. Евстигнеев¹, Р.Р. Ильясова¹, И.А. Массалимов^{1,2}

¹ФГБОУ ВО Башкирский государственный университет, г. Уфа

²ГБУ «Научно-исследовательский технологический университет гербицидов АН РБ», Уфа, *max.bondank2015@yandex.ru*

Удобрение почвы – ключевой этап, который не стоит пропускать, если есть желание собрать богатый урожай высокого качества. При высаживании растений на одном и том же участке почва вскоре истощается, поэтому лучше не экономить на подкормках и периодически удобрять землю. За счет этого в грунте будет восполняться количество питательных веществ, что сделает его плодороднее. В настоящее время производство важнейших минеральных удобрений - фосфорных, азотных, калийных являются крупнотоннажным производством без использования, которых нельзя получить достойного урожая. Во всех развитых странах проблема обеспечения населения продовольствием предполагает широкое применение химических препаратов: минеральных удобрений. Основными макроэлементами минерального питания растений являются азот, фосфор и калий, четвертым элементом сейчас принято называть серу из-за ее важности для растений.

Важнейшими представителями серосодержащих соединений являются полисульфиды, так называют многосернистые соединения общей формулы Me_xS_n . Молекулы полисульфида кальция растворены в воде и имеют формулу CaS_x , где x - число атомов серы в молекуле, величина x может меняться в интервале от 2 до 7, но чаще всего она равна 4 или 5. Реакцию образования пентасульфида кальция CaS_5 из трех молей гидроокиси кальция и 12-ти молей серы можно записать в виде:

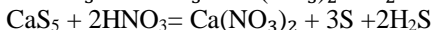
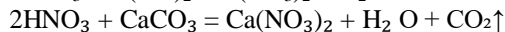
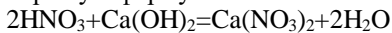


Замечательным в CaS_5 является то, что из него можно получить дисперсную серу [1,2]. Известно, что при осуществлении реакции (1) на производстве образуется большое количество отходов, достигающее 15-30% от массы исходных реагентов. При промышленном производстве полисульфида кальция эта величина может достигать значительной величины.

В данной работе предлагается использовать этот отход полисульфида кальция, представляющий собой смесь дисперсных полисульфида кальция, дисперсной серы, гидроокиси кальция и карбоната кальция, использовать для получения удобрений. Все эти составляющие являются химически чистыми веществами и обращение с ними как отходами является неразумным и расточительным.

В качестве варианта переработки отходов использован перевод полисульфида кальция, гидроокиси кальция и карбоната кальция в

растворимую форму:



В конечном счете, получаем в смеси нерастворимую элементную серу и растворенный кальций азотнокислый, который легко отделяется от элементной серы. Кальций азотнокислый растворенный в воде можно использовать в качестве эффективного удобрения, содержащего кальций и азот, для орошения почвы и для листовой обработки, а дисперсная сера может непосредственно вноситься в почву или использоваться для изготовления полисульфидных соединений.

Предварительные лабораторные эксперименты показали на эффективность предложенного метода в результате применения, которого трансформируется отход производства в практически полезные продукты. Необходимо отметить что производство полисульфида кальция непрерывно возрастает и он применяется не только в традиционных областях таких как сельское хозяйство, но и в строительстве в качестве гидрофобизатора [8-10], соответственно растет количество отходов, которые надо перерабатывать.

Литература

1. Массалимов И.А., Шайнурова А.Р., Хусаинов А.Н., Мустафин А.Г. Получение наночастиц серы из водного раствора полисульфида калия. Журнал прикладной химии, 2012, т.85, №11, С. 1944-1949.
2. Массалимов И.А., Хусаинов А.Н., Зайнитдинова Р.М., Мусавирова Л.Р., Зарипова Л.Р., Мустафин А.Г. Химическое осаждение наночастиц серы // Журнал прикладной химии, 2014, т.87, №6, С. 705-713.

© В.О. Евстигнеев, Р.Р. Ильясова, И.А. Массалимов, 2022 г.

УДК: 543.544

АДСОРБЦИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ НА НЕПОДВИЖНОЙ ФАЗЕ НА ОСНОВЕ γ - ГЛИЦИНА

Е.К. Ермолаева, Ю.Ф. Шарафутдинова

Башкирский государственный университет, Уфа, Россия

Разработка новых методов выделения чистых энантиомеров из рацематов и их идентификация играет важную роль в первую очередь в фармацевтической промышленности, так как в рацемической смеси один энантиомер может оказывать благоприятное воздействие на организм, а другой - противоположное. Известно, что энантиоморфные кристаллы способны к хиральному распознаванию. Глицин представляет собой простейшую аминокислоту и является единственным представителем аминокислот, не имеющим асимметрического атома углерода. Однако глицин при кристаллизации способен образовывать 3 вида полиморфов, один из которых не имеет зеркально-поворотной оси, поэтому

кристаллизуется в виде двух энантиомеров. Поэтому представляет интерес изучить адсорбцию энантиомеров на поверхности хиральных кристаллов глицина.

В работе в качестве адсорбента использовался γ - глицин, полученный по методике созревания Виедмы, который наносился на поверхность силикагеля марки КСК. Адсорбция энантиомеров ментола на неподвижной фазе исследовалась методом статической адсорбции на газовом хроматографе Хроматек – Кристалл 5000.2 с пламенно – ионизационным детектором. Растворы R- и S-ментола с концентрацией 0.6, 0.5, 0.45, 0.4, 0.35, 0.3, 0.2, 0.15 и 0.1 мг/мл с последующим добавлением 0,5 г γ – глицина, нанесённого на силикагель, перемешивались на магнитной мешалке в течение часа.

Величина адсорбции энантиомеров ментола при разных концентрациях изменяются. При исходных концентрациях D-ментола 500, 450, 400, 350, 300, 250 мкг/мл значение адсорбции составляет 6, 3, 4, 6, 5, 4 соответственно, т. е. сохраняется тенденция к небольшому значению адсорбции. Если рассмотреть те же концентрации для L-ментола, то значения адсорбции величиной 33, 35, 24, 40, 34, 38 показывают, что L-ментол из раствора адсорбируется лучше. При меньших концентрациях энантиомеров ментола адсорбция в обоих случаях становится мала. Из полученных в результате анализа данных, можно сделать вывод о том, что силикагель, модифицированный γ – глицином способен к хиральному распознаванию, причём L-ментол адсорбируется во много раз лучше, чем D-ментол. Все ранее изученные кристаллы имели различия в элементарной ячейке кристалла, в то время как пространственная группа симметрии для обоих энантиомеров была одинаковая. Для кристаллов гамма-глицина различие наблюдается для всего кристалла, и пространственные группы симметрии двух хиральных кристаллов разные.

© Е.К. Ермолаева, Ю.Ф. Шарафутдинова, 2022 г.

УДК 541.14:547.551.2

**ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКИЕ СЕНСОРЫ НА ОСНОВЕ
СМЕШАННЫХ ФЕНИЛАЛАНИНОВЫХ/АЛАНИНОВЫХ КОМПЛЕКСОВ
Cu (II) И Zn (II) ДЛЯ РАСПОЗНАВАНИЯ ЭНАНТИОМЕРОВ
НАПРОКСЕНА**

А.М. Ионина, Е.О. Булышева

Башкирский государственный университет, Уфа, Россия

Значительное влияние на расширение возможности электрохимического анализа оказывают энантиоселективные вольтамперометрические сенсоры. Разработка таких сенсоров [1-6] позволяет создавать недорогие и доступные портативные системы для контроля качества лекарственных средств и анализировать содержание активных компонентов лекарственных средств в биологических жидкостях, что важно в фармацевтике и в медицине. В

данной работе мы сравнили энантиоселективность вольтамперометрических сенсоров с использованием α -аминокислот (S-AlaH, S-PheH), хелатных комплексов ($[\text{Cu}(\text{S-Ala})_2]$, $[\text{Cu}(\text{S-Phe})_2]$, $[\text{Zn}(\text{S-Ala})_2(\text{H}_2\text{O})]$, $[\text{Zn}(\text{S-Phe})_2(\text{H}_2\text{O})]$) композитов ($[\text{Cu}(\text{S-Ala})_2]-[\text{Cu}(\text{S-Phe})_2]$ и $[\text{Zn}(\text{S-Ala})_2(\text{H}_2\text{O})]-[\text{Zn}(\text{S-Phe})_2(\text{H}_2\text{O})]$) в качестве хиральных селекторов. После регистрации дифференциально-импульсных вольтамперограмм энантиомеров R- и S-напроксена (Nap) мы сравнили изменения потенциалов окисления энантиомеров на предложенных сенсорах и коэффициенты энантиоселективности. Значительное улучшение энантиоселективности сенсора может быть достигнуто путем использования в качестве хиральных модификаторов смеси изученных комплексов. Самый лучший результат продемонстрировал сенсор ГКЭ/ПЭК- $[\text{Cu}(\text{S-Ala})_2]-[\text{Cu}(\text{S-Phe})_2]$, в котором использовали смесь $[\text{Cu}(\text{S-Ala})_2]$ и $[\text{Cu}(\text{S-Phe})_2]$ (1) в соотношении 1:1 [7]. Этот сенсор продемонстрировал коэффициент энантиоселективности $i_{pS}/i_{pR} = 1,27$ и $\Delta E_p = 30$ мВ для Nap.

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. 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.
3. 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.
4. 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.
5. 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.
6. Zilberg, RA, Vakulin, IV, Teres, JB, Galimov, II, Maistrenko, VN. Rational design of highly enantioselective composite voltammetric sensors using a computationally predicted chiral modifier. *Chirality*. 2022; 34:1472–1488. doi: 10.1002/chir.23502.
7. 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, 117. <https://doi.org/10.3390/inorganics10080117>.

© А.М. Ионина, Е.О. Булышева, 2022 г.

ХИРАЛЬНЫЕ СЕЛЕКТОРЫ В ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКИХ СЕНСОРАХ НА ОСНОВЕ АМИНОКИСЛОТНЫХ КОМПЛЕКСОВ Cu(II) И Zn(II)

А.М. Ионина, Р.М. Гизатуллина, Ч.Р. Мухаметдинов
Башкирский государственный университет, Уфа, Россия

Создавать экспрессные и доступные по цене портативные системы для контроля качества фармацевтических препаратов и биологически активных добавок без пробоподготовки, а также анализировать содержание активных компонентов в биологических жидкостях позволяет разработка энантиоселективных сенсоров [1-5], которые значительно расширяют возможности электрохимического анализа. В представленной работе предложены композиты [6] на основе хелатных комплексов переходных металлов $[Cu(S-Ala)_2]$ - $[Cu(S-Phe)_2]$ и $[Zn(S-Ala)_2(H_2O)]$ - $[Zn(S-Phe)_2(H_2O)]$ в качестве хиральных селекторов в энантиоселективных вольтамперометрических сенсорах. Строение комплексов было изучено методами РФА, ИК-спектроскопии и квантово-химического моделирования. Определено, что энантиоселективность зависит от металла комплексообразователя и структуры комплекса. Наилучшие результаты наблюдаются при использовании комплексов меди. Предлагаемые комплексы в качестве хиральных селекторов стабильны в экспериментальных условиях и обеспечивают большую энантиоселективность по сравнению с входящими в их состав аминокислотами при определении энантиомеров пропранолола ($i_{ps}/i_{pr} = 1,37$ и $\Delta E_p = 20$ мВ).

Литература

1. 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.
2. Zilberg, RA, Vakulin, IV, Teres, JB, Galimov, II, Maistrenko, VN. Rational design of highly enantioselective composite voltammetric sensors using a computationally predicted chiral modifier. *Chirality*. 2022; 34:1472–1488. doi: 10.1002/chir.23502
3. 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.
4. Enantioselective Voltammetric Sensors Based on Amino Acid Complexes of Cu(II), Co(III), and Zn(II) / R. A. Zil'berg, L. R. Zagitova, I. V. Vakulin [et al.] // *Journal of Analytical Chemistry*. – 2021. – Vol. 76. – No 12. – P. 1438-1448.
5. 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.
6. 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, 117.

© А.М. Ионина, Р.М. Гизатуллина, Ч.Р. Мухаметдинов, 2022 г.

УДК 541.64

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОБЛАСТИ ЛИНЕЙНОЙ ВЯЗКОУПРУГОСТИ ДЛЯ РАСПЛАВОВ ПОЛИЛАКТИДА И ПОЛИКАПРОЛОКТОНА

А.И. Казыргалин, М.Р. Якупов, Э.Р. Бакирова
Башкирский государственный университет, Уфа, Россия

В последние годы биоразлагаемые полимеры вызывают большой интерес из-за экологических проблем, связанных с накоплением перерабатываемых полимерных отходов. В качестве замены традиционных пластмасс весьма перспективным представляется использование полилактида (ПЛА) и поликапролактона (ПКЛ). Основопологающим при получении полимерных материалов должно стать соблюдение баланса между условиями их получения (главным образом реологическими характеристиками) и комплексом формируемых свойств. Целью данной работы стало изучение реологических характеристик расплавов ПЛА и ПКЛ, а именно, определение условий соблюдения линейной вязкоупругости.

Реологические исследования проводили на модульном динамическом реометре “Haake Mars II” при температуре 100°C в случае ПКЛ и 190°C в случае ПЛА в динамическом (осцилляционном) режиме. В осцилляционном режиме к образцу прикладывают переменное напряжение сдвига с малой амплитудой $\tau(t) = \tau_0 e^{i\omega t}$ и регистрируют его деформацию $\gamma(t) = \gamma_0 e^{i(\omega t + \delta)}$, имеющую фазовый сдвиг δ относительно напряжения. Угловая скорость ω связана с частотой колебаний следующим образом: $\omega = 2\pi f$, где частота f дана в Гц (1 Гц = цикл/с); размерность ω -1/с.

Общее сопротивление образца приложенной деформации, называемое комплексным модулем G^* , определяют как:

$$G^* = G' + iG'' = \frac{\tau_0(t)}{\gamma_E(t)}$$

В этом уравнении величины G' и G'' обозначают:

$$G' = G^* \cos \delta = \frac{\tau_0}{\gamma_0} \cos \delta \text{ — модуль накоплений;}$$

$$G'' = G^* \sin \delta = \frac{\tau_0}{\gamma_0} \sin \delta \text{ — модуль потерь.}$$

Поскольку испытания в осцилляционном режиме должны выполняться в области линейной вязкоупругости, первоначально, на основе зависимостей модулей накопления и потерь от амплитуды напряжений, полученных при постоянной частоте осцилляции, определяют оптимальные значения амплитуды, соответствующие неизменным значениям модулей, так называемая область линейной вязкоупругости, что и было и сделано в данной работе.

© А.И. Казыргалин, М.Р. Якупов, Э.Р. Бакирова, 2022 г.

ПЕРСПЕКТИВНЫЕ МЕТОДЫ ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИИ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

А.Р. Калашян, В.Ю. Орлов

Ярославский государственный университет им. П.Г. Демидова, Ярославль, Россия

Среди перспективных [1] методов функционализации углеродных нанотрубок (УНТ) без нарушения базовой структуры можно выделить реакции 1,3-диполярного присоединения азометиновых илидов, и взаимодействия с солями диазония. Указанные реакции протекают за счет воздействия на систему π -связей без разрыва углеродного базиса.

Реакции циклоприсоединения азометин-илидов позволяют сформировать гетероциклическую азотсодержащую периферию УНТ с различными заместителями при высокой степени функционализации. Азометин-илиды формируются при взаимодействии α -аминокислот с альдегидами. Процесс происходит через стадию образования карбиноламинов.

Нами исследовано взаимодействие азометиновых илидов, формируемых из взаимодействием α -аминокислот (глицина и L-гистидина) и альдегидов (ацетальдегида и ванилина) с УНТ.

При выполнении работы было проведено квантово-химическое исследование данной реакции, рассчитаны геометрические параметры точек присоединения, свободного состояния и переходного состояния системы «молекула илида - нанотрубка», построены профили поверхностей потенциальной энергии указанного процесса.

Анализ построенных профилей и полученных значений энергетических барьеров процесса циклоприсоединения для системы «структура - УНТ 8-8» позволяет сделать вывод о том, что при постоянном диаметре нанотрубки величина барьера возрастает от $\text{CH}_2\text{-NH-CH}_2$ к $\text{CH}_2\text{-NCH}_3\text{-CH}_2$.

Также исследованы особенности ковалентной функционализации УНТ солями арилдиазония, приводящие к формированию кислород и азотсодержащей периферии. Методом сканирующей электронной микроскопии обнаружено, что подвергшиеся модификации УНТ собираются в организованные ассоциаты в виде пучков. Результаты квантово-химического моделирования позволили предположить, что подобная ассоциация наиболее вероятна в результате ковалентного связывания УНТ.

Литература

1. Alzaitoun M. Functionalization of Carbon Nanotubes (CNT's) with Cytostatica for Biomedical Applications as Advanced Nano Drug Delivery Systems (DDS) for Cancer Therapy. Thes. For MSc. Phys. Chem. 2015.

© А.Р. Калашян, В.Ю. Орлов, 2022 г.

ТЕРМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ ПЕРХЛОРАТА МАГНИЯ

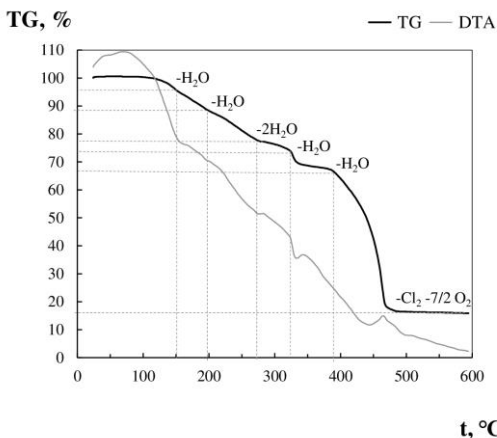
Д.И. Ключарева¹, Г.Л. Голубятникова², Л.В. Шеина², Е.В. Кузьмина²¹ ФГБОУ ВО «Башкирский государственный университет», Уфа, Россия² Уфимский Институт химии Уфимского федерального исследовательского центра РАН, Уфа, Россия

Перхлорат магния перспективная соль для электролитных систем магниевых аккумуляторов.

В представленной работе суммированы результаты исследования термической устойчивости перхлората магния методом термической гравиметрии.

В качестве объекта исследования использовали коммерческий гексагидрат перхлората магния ("ч", АО Вектор, Санкт-Петербург.).

На кривых потери массы и тепловых эффектов наблюдается 6 участков (рисунок), которые соответствуют 6 стадиям термического разложения гексагидрата перхлората магния:

Рисунок. Термограмма $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$.Скорость нагрева $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$

этап	Уравнение реакций	Температурный диапазон, $^\circ\text{C}$
1	$\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2 \times 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Mg}(\text{ClO}_4)_2 \times 5\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \uparrow$	100-150
2	$\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2 \times 5\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Mg}(\text{ClO}_4)_2 \times 4\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \uparrow$	150-200
3	$\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2 \times 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Mg}(\text{ClO}_4)_2 \times 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{O} \uparrow$	200-280
4	$\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2 \times 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Mg}(\text{ClO}_4)_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \uparrow$	280-320
5	$\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2 \times \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Mg}(\text{ClO}_4)_2 + \text{H}_2\text{O} \uparrow$	320-380
6	$\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2 \rightarrow \text{MgO} \downarrow + \text{Cl}_2 \uparrow + 3.5\text{O}_2 \uparrow$	380-500

Работа выполнена в рамках государственного задания: тема № 121111900148-3.

© Д.И. Ключарева, Г.Л. Голубятникова, Л.В. Шеина, Е.В. Кузьмина, 2022 г.

УДК 541.49

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРОЦЕССА
КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ АЦЕТИЛСАЛИЦИЛОВОЙ КИСЛОТЫ НА
МАКРОМОЛЕКУЛАХ ЯБЛОЧНОГО ПЕКТИНА

Г.Г. Кутлугильдина, Ю.А. Васильева
Башкирский государственный университет, Уфа, Россия

В настоящее время подробно изучено комплексообразование яблочного пектина с различными металлами и отдельными лекарственными соединениями. Однако сведения по комплексообразованию данного биополимера с ацетилсалициловой кислотой отсутствуют. Не смотря на свои ценные и полезные свойства ацетилсалициловая кислота (АСК) обладает токсичным действием по отношению к тканям живого организма. Аспирин способен поражать стенки желудка вплоть до язвенных болезней. Ожидается, что в комплексе с яблочным пектином АСК станет еще более эффективным, увеличится время его действия в организме и снизится его способность к поражению слизистой оболочки стенок желудка.

Процесс взаимодействия ацетилсалициловой кислоты с макромолекулами яблочного пектина исследовали с помощью УФ-спектрофотометрии на спектрофотометре Shimadzu. Комплексные соединения получали при низких концентрациях исходных реагентов ($10^{-5} \pm 10^{-4}$ моль/л) в водных растворах при комнатной температуре.

В процессе работы с вышеприведенными веществами на ультрафиолетовых спектрах наблюдались характерные изменения. Качестве таких изменений можно выделить гипсохромные сдвиги максимумов полос поглощений в области 190-300 нм и увеличение оптической плотности сигнала. Наличие таких изменений указывает, скорее всего, на образование водорастворимых комплексов.

С помощью методов изомолярных серий и молярных отношений удалось определить состав полученных комплексных соединений. Установлено, что состав равен 1:1 и остается неизменным с ростом температуры от 291 до 316 К. Константы устойчивости комплексов были найдены с помощью метода молярных отношений. Выявлено, что с увеличением температуры их значения снижаются.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 19-73-20073)

© Г.Г. Кутлугильдина, Ю.А. Васильева, 2022 г.

СТРУКТУРНО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЗАМЕНИТЕЛЕЙ
СИНОВИАЛЬНЫХ ЖИДКОСТЕЙ

Р.Ю. Лаздин, М.Ю. Лаздина

Башкирский государственный университет, Уфа, Россия

О вязко-эластичных свойствах полимерных систем, которые способны выступать в качестве заменителей суставной жидкости можно судить исходя из двух ключевых параметров: модуля накоплений и модуля потерь. Физический смысл модуля накопления (G') - это количественное выражение способности раствора полимера к сопротивлению деформации и способности вернуться к первоначальной форме после прекращения действия деформационных сил. За характеристику текучести препарата отвечает модуль потерь (G''). Принципиальной характеристикой заменителей синовиальных жидкостей является значения модулей накоплений и потерь в точке пересечения, перехода от вязкого поведения жидкости к упругому при частоте f^* . Так как при наличии патологии сустава, эластические свойства синовиальной жидкости значительно снижаются (уменьшается модуль накоплений), пациенты способны хорошо переносить лишь небольшие нагрузки. Также наблюдается увеличение частоты, при достижении которой, состоится пересечение кривых модуля накоплений и потерь, другими словами — момента, при котором свойства синовиальной жидкости изменяются с преимущественно вязких на преимущественно упругие. Из лабораторных исследований, стало известно, что показатели синовиальной жидкости здорового человека характеризуются высоким модулем потерь при малой нагрузке ($\sim 0,5$ Hz) и высоким модулем накоплений при большой нагрузке ($\sim 2,3-2,5$ Hz). В модельных системах данные частоты отражают нагрузку на сустав при ходьбе и при беге. При этом оптимальными вязко-эластичными характеристиками препаратов являются те, что максимально приближены к вязкоупругим свойствам синовиальной жидкости. Необходимые характеристики для обеспечения такого рода свойств препаратов на основе полимеров, как правило, гиалуроновой кислоты — это значение f^* в диапазоне частоты нагрузки 0,5-2,5 Гц. То есть, основным требованием является значение времени релаксации вязкого раствора порядка $\tau \sim 1/2\pi f^* = 0,06-0,23$ с. При небольшой нагрузке (например, при ходьбе) важно, чтобы преобладала вязкость и происходило эффективное смазывание суставных поверхностей. При прыжках и беге введение таких заменителей должно обеспечивать амортизацию и защиту сустава от повреждения (упругость преобладает над вязкостью).

СОЗДАНИЕ МЯГКИХ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ФОРМ
НА ОСНОВЕ ПЕКТИНАМ.Ю. Лаздина, М.А. Афанасьева, Е.И. Кулиш
Башкирский государственный университет, Уфа, Россия

В настоящее время существует несколько общепринятых классификаций лекарственных форм, в основу которых положены различные принципы: агрегатное состояние вещества, путь введения, способ применения и др. По агрегатному состоянию все лекарственные формы делят на четыре группы: твердые, жидкие, мягкие, газообразные. Мягкие лекарственные формы (МЛФ), к которым относятся мази, гели, кремы и т.д., занимающие промежуточное положение между твердыми и жидкими лекарственными формами и фактически лишены недостатков, характерных для обоих этих типов форм. Например, одним из существенных минусов жидких лекарственных форм является то, что они, по сравнению с твердыми лекарственными формами, менее стабильны при хранении, так как в растворенном виде вещества более реакционноспособны. Однако, вследствие того, что МЛФ характеризуются высокой вязкостью, физико-химические процессы, в том числе окисление или гидролиз в них протекают существенно медленнее, чем в обычных жидких формах. Высокая вязкость основы МЛФ обеспечивает пролонгированное высвобождение действующего лекарственного вещества и предотвращает их быструю элиминацию. При применении МЛФ исключается механическое и химическое раздражение слизистой, возникающее при использовании твердых лекарственных средств. Можно отметить также, что одним из очевидным преимуществом МЛФ является высокая эффективность действия при незначительном влиянии на организм в целом, поскольку лекарственное вещество в высокой концентрации попадает непосредственно на участок, где требуется воздействие лекарственного средства, при этом риск развития нежелательных побочных эффектов минимален.

Данная работа посвящена созданию мягких лекарственных форм на основе пектина. Выбор полимера обусловлен комплексом его свойств, среди которых биосовместимость с тканями организма человека, биodeградируемость, физиологическая активность и многие другие. Поскольку системы, относящиеся к МЛФ, должны характеризоваться специфическими особенностями в реологическом (структурно-механическом) поведении, в данной работе при помощи реологического метода был определен предел текучести водных растворов пектина. Установлено, что только растворы пектина с содержанием полимера выше 15 г/дл формируют системы, характеризующиеся пределом текучести.

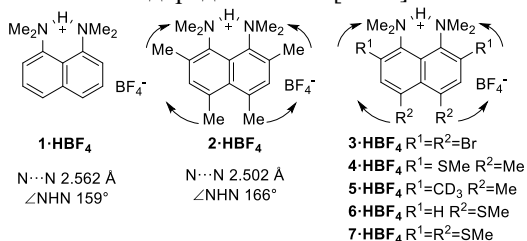
НОВЫЕ МОДЕЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ С СУПЕРКОРОТКИМИ [NHN]
ВОДОРОДНЫМИ СВЯЗЯМИ НА ОСНОВЕ
1,8-БИС(ДИМЕТИЛАМИНО)НАФТАЛИНА

А.В. Марченко¹, В.А. Озерянский¹, А.Ф. Пожарский¹, А.А. Якубенко²

¹ Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону, Россия

² Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

1,8-Бис(диметиламино)нафталин **1** (ДМАН) – нейтральное органическое основание, уникальные свойства которого продолжают вызывать интерес к нейтральным супероснованиям и одновременно к проблеме сильных коротких водородных связей, образующихся в его катионах (например, **1**·**НВF₄**). С теоретической и практической точки зрения главным вопросом, касающимся структуры этих катионов, является то, какое минимальное межзотное расстояние необходимо для практически безбарьерного переноса протона от одного атома азота к другому. Это важно, например, для моделирования биохимических взаимодействий по типу фермент-субстрат, где каталитический эффект достигается в результате сильного сближения реакционных центров. На данный момент самая короткая водородная связь в ряду замещенных ДМАН зафиксирована в катионе **2** (2.502 Å) [1]. Причиной такого сокращения межзотного пространства стало совместное действие четырех объемных метильных групп, находящихся в *орто*- и *пери*-положениях к водородной связи [NHN]⁺.



Дальнейшее уменьшение межзотного пространства и сжатие водородной связи теоретически возможно при введении в структуру катиона ДМАН других объемных групп (Br, SMe, CD₃) в положения 2, 4, 5 и 7. Для этого методами элементоорганической химии были получены протонные комплексы (**3-7**)·**НВF₄** с целью дальнейшего изучения их спектральных и рентгеноструктурных характеристик.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 20-03-00112).

Литература

1. V.A. Ozeryanskii, A.V. Marchenko, A.F. Pozharskii, A. Filarowski, D.V. Spiridonova, *J. Org. Chem.*, **2021**, 86, 3637–3647.

© А.В. Марченко, В.А. Озерянский, А.Ф. Пожарский, А.А. Якубенко, 2022 г.

УДК 543.552.054.1

ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКИЕ СЕНСОРЫ НА ОСНОВЕ ХИРАЛЬНЫХ СЕЛЕКТОРОВ СМЕШАННЫХ ХЕЛАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ Cu(II) И Zn(II)

Л.Ф. Масалимова, Ю.Б. Терес

Башкирский государственный университет, Уфа, Россия

На сегодняшний день контроль качества лекарственных препаратов является важной аналитической задачей. Для ее решения наиболее часто применяются энантиоселективные вольтамперометрические сенсоры, модифицированные различными хиральными селекторами [1-6].

Для распознавания и определения энантиомеров лекарственных препаратов были исследованы смешанные хелатные комплексы $[\text{M}(\text{S-Ala})_2(\text{H}_2\text{O})_n] - [\text{M}(\text{S-Phe})_2(\text{H}_2\text{O})_n]$ ($\text{M} = \text{Cu(II)}, \text{Zn(II)}$; $n = 0-1$) в качестве хиральных селекторов в энантиоселективных вольтамперометрических сенсорах. Напроксен (Nap) и пропранолол (Prp) были выбраны в качестве аналитов. Предложенные хиральные селекторы показали высокую стабильность в условиях эксперимента и большую энантиоселективность при определении аналитов. Наилучшие результаты, показанные смешанным комплексом меди $[\text{Cu}(\text{S-Ala})_2] - [\text{Cu}(\text{S-Phe})_2]$, составили: $i_{pS}/i_{pR} = 1.27$ и $\Delta E_p = 30$ мВ для Nap; $i_{pS}/i_{pR} = 1.37$ и $\Delta E_p = 20$ мВ для Prp. Для оценки чувствительности предложенных сенсоров исследованы электрохимические и аналитические характеристики сенсоров. Установлен линейный диапазон определяемых концентраций энантиомеров Nap и Prp - 2.5×10^{-5} до 1.0×10^{-3} мМ для $\text{CuЭ/ПЭК} - [\text{Cu}(\text{S-Ala})_2] - [\text{Cu}(\text{S-Phe})_2]$ и от 5.0×10^{-5} до 1.0×10^{-3} для $\text{CuЭ/ПЭК} - [\text{Zn}(\text{S-Ala})_2(\text{H}_2\text{O})] - [\text{Zn}(\text{S-Phe})_2(\text{H}_2\text{O})]$.

Достоверность результатов определения энантиомеров Nap и Prp предложенными композитными сенсорами оценивали методом «введено-найденно». Сенсоры позволяют определять содержание энантиомеров Nap и Prp с высокой точностью в широком диапазоне концентраций. Относительное стандартное отклонение не превышало 2.2 % при определении энантиомеров Nap и 1.9 % энантиомеров Prp в модельных растворах. Относительное стандартное отклонение при определении энантиомеров в биологических жидкостях колебалось в пределах 1.9–4.7%. Статистическая оценка результатов определения методом «введено-найденно» показала отсутствие значимой систематической ошибки.

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. 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. Сенсор для распознавания и определения энантиомеров триптофана на основе модифицированного энантиоморфными кристаллами бромтрифенилметана угольно-пастового электрода / Ю. А. Яркаева, Е. Н. Исламуратова, Л. Р. Загитова [и др.] // Журнал аналитической химии. – 2021. – Т. 76. – № 11. – С. 1038-1048. – DOI 10.31857/S0044450221110177. – EDN PVDKZG.
4. Вольтамперометрический сенсор на основе композита 3,4,9,10-перилентетракарбонной кислоты для распознавания и определения энантиомеров тирозина / Ю. А. Яркаева, Д. И. Дубровский, Р. А. Зильберг [и др.] // Журнал аналитической химии. – 2020. – Т. 75. – № 12. – С. 1108-1118. – DOI 10.31857/S0044450220110146. – EDN JRSTNI.
5. Вольтамперометрическое определение энантиомеров пропранолола в модельных растворах лекарственных форм и биологических жидкостях / Р. А. Зильберг, Ю. А. Яркаева, Ю. Р. Проворова [и др.] // Аналитика и контроль. – 2018. – Т. 22. – № 3. – С. 292-302. – DOI 10.15826/analitika.2018.22.3.012. – EDN LZPMHJ.
6. Вольтамперометрические сенсоры на основе композитов полиэлектrolитного комплекса хитозана и α -, β -, γ -циклодекстринов для определения и распознавания энантиомеров метионина / Д. И. Дубровский, Л. Р. Кабирова, А. И. Хаблетдинова [и др.] // Вестник Башкирского университета. – 2018. – Т. 23. – № 3. – С. 721-727. – EDN YOOWZN.

© Л.Ф. Масалимова, Ю.Б.Терес, 2022 г.

УДК546.22-162.25, 546.22

НАНОРАЗМЕРНЫЕ ПЛЕНКИ ИЗ СЕРЫ НА МАТЕРИАЛАХ РАЗЛИЧНОЙ ХИМИЧЕСКОЙ ПРИРОДЫ

И.А. Масалимов^{1,2}, Б.С. Ахметшин¹, У.А. Хакимов¹

¹Башкирский государственный университет, 450076, Россия, г. Уфа

²Научно-исследовательский технологический институт гербицидов АН РБ

Представлена работа, посвященная методам получения пленок состоящих из наночастиц серы, указывается, что использование разных методов нанесения приводит к образованию объектов разных размеров. Показано, что для практического применения подходят многосернистые соединения – полисульфиды, из которых естественным образом образуются наночастицы серы размером 20-50 нм. Установлено, что размеры частиц можно регулировать варьированием концентрации полисульфидного раствора, введением спиртов и поверхностно-активных веществ.

В исследовании экспериментально осуществлены процессы химического осаждения частиц серы путем нанесения дисперсии частиц серы на различные (стеклянными, полимерными и металлическими) поверхности, а также на растения и бетон. В результате было выявлено, что во всех случаях при испарении водной дисперсии частицы серы равномерно распределяются по поверхностям с различной химической природой частицы, затем частицы укрупняются, образуя агломераты размерами в десятки микрон. Но эти частицы легко удаляются промыванием водой с поверхностей не имеющей пор (стекло, полимер). Иная картина наблюдается для подложек, имеющих поры безотносительно природы

поверхности – для растений и неорганической поверхности в виде (бетона, кирпича, ракушечника и др.) [1], на них образуется наноразмерный слой серы обволакивающий поры материала.

Таким образом, изучение процесса трансформации молекул полисульфида кальция на поверхности модельных подложек, имеющих поры и не содержащих поры показывает на единый характер формирования наночастиц серы как в гидрозоль серы, так и на поверхности подложек различной природы при различных степенях разбавления. Полученный результат указывает на образование наноразмерного слоя наночастиц серы в порах различных материалов, что в свою очередь открывает перспективы создания различных композитов - пористая матрица + наночастицы серы, с широким спектром пратического применения.

Литература

1. Массалимов И.А., Чуйкин А.Е., Массалимов Б.И., Ахметшин Б.С., Уракаев Ф.Х., Буркитбаев М.М., Мустафин А.Г. Долговременная защита строительных конструкций с использованием наноразмерных покрытий на основе серы // Нанотехнологии в строительстве. - 2019. - Т. 11, № 3. - С. 276-287.

© И.А. Массалимов, Б.С. Ахметшин, У.А. Хакимов, 2022 г.

УДК 537.523.9

ПОЛУЧЕНИЕ ВЫСОКОДИСПЕРСНЫХ ЧАСТИЦ SiO_2 ХИМИЧЕСКИМ ОСАЖДЕНИЕМ

И.А. Массалимов^{1,2}, Ш.С. Мустафакулов¹, Р. Субханкулова¹, Б.С. Ахметшин¹

¹ Башкирский государственный университет, Уфа, Россия

² ГБУ «Научно-исследовательский технологический институт гербицидов АН РБ», Уфа,

В настоящее время синтез химических препаратов безопасных по отношению к окружающей среде приобретает решающее значение, и многие традиционные препараты постепенно исключают из списка разрешенных по причинам токсичности или наличия отдаленных экологических последствий. Кремний выполняет удивительно большое количество функций в жизни растений. Доказано, что у культур, которые обделены кремнием, не образуется защитный слой эпидермиса, предотвращающий грибковые заболевания. Как оказалось, помогает кремний противостоять и засухе. Как только растение поглощает этот элемент, большая часть монокремниевой кислоты сразу же переходит в поликремниевую, которая, представляя собой гель, и притягивает воду [1]. Поэтому создание композиций экологически безопасных препаратов является актуальной задачей.

В данной работе использовался метод химического осаждения из растворов полисульфида калия путем смешивания с силикатами калия и натрия. Была сделана попытка составить композицию, которая будет

устойчива в хранении и которая могла бы использоваться в практических целях: для обработки растений.

Размеры частиц были получены с использованием лазерного анализатора. На рисунке мы можем видеть распределение частиц полученной смеси, где 95% полисульфида калия и 5% силиката натрия. Распределение в растворе силиката натрия расположено в диапазоне от 50 мкм до 200 мкм со средним размером частиц 93 мкм. В то же время распределение частиц в смеси частиц S и SiO₂ расположено в диапазоне от 20 нм до 200 нм с максимумом в точке 50 нм, это говорит о том, что в данной смеси мы получаем наночастицы двух типов. Таким образом, появляется возможность осаждения наночастиц из композиции полисульфида калия и силиката натрия.

Литература

1. Massalimov, I.A., Samsonov, M.R., Akhmetshin, B.S., Mustafin, A.G., Burkitbayev, M.M., Shalabayev, Z.S., Urakaev, F.K., Coprecipitation of nanocomposites based on colloidal particles of sulfur and carbonates of alkaline-earth metals from polysulfide solutions. Colloid J. 80 (2018), 407–417.

© И.А. Массалимов, Ш.С. Мустафакулов, Р. Субханкулова, Б.С. Ахметшин, 2022 г.

УДК 537.523.9

ПОЛУЧЕНИЕ НАНОДИСПЕРСНЫХ ЧАСТИЦ SiO₂ ХИМИЧЕСКИМ ОСАЖДЕНИЕМ

И.А. Массалимов^{1,2}, Ш.С. Мустафакулов¹, Р.И. Субханкулова¹

¹ Башкирский государственный университет, Уфа, Россия

² ГБУ «Научно-исследовательский технологический институт гербицидов
АН РБ», Уфа

В настоящее время синтез химических препаратов безопасных по отношению к окружающей среде приобретает решающее значение, и многие традиционные препараты постепенно исключают из списка разрешенных по причинам токсичности или наличия отдаленных экологических последствий. Кремний выполняет удивительно большое количество функций в жизни растений. Доказано, что у культур, которые обделены кремнием, не образуется защитный слой эпидермиса, предотвращающий грибковые заболевания. Как оказалось, помогает кремний противостоять и засухе. Как только растение поглощает этот элемент, большая часть монокремниевой кислоты сразу же переходит в поликремниевую, которая, представляя собой гель, и притягивает воду [1]. Поэтому создание композиций экологически безопасных препаратов является актуальной задачей.

В данной работе использовался метод химического осаждения из растворов полисульфида калия путем смешивания с силикатами калия и натрия. Была сделана попытка составить композицию, которая будет

устойчива в хранении и которая могла бы использоваться в практических целях: для обработки растений.

Растворы полисульфидов смешивались при комнатной температуре с силикатами калия и натрия в разных соотношениях в колбе с магнитной мешалкой, перемешивали в течение 30 минут. Затем растворы со смесями оставляли на неделю, чтобы убедиться в отсутствие осадка. Все растворы полисульфидов щелочных металлов в смесях с силикатами натрия и калия были устойчивы в хранении.

Размеры частиц были получены с использованием лазерного анализатора. На рисунке мы можем видеть распределение частиц полученной смеси, где 95% полисульфида калия и 5% силиката натрия. Распределение в растворе силиката натрия расположено в диапазоне от 50 мкм до 200 мкм со средним размером частиц 93 мкм. В то же время распределение частиц в смеси частиц S и SiO₂ расположено в диапазоне от 20 нм до 200 нм с максимумом в точке 50 нм, это говорит о том, что в данной смеси мы получаем наночастицы двух типов.

Литература

1. Massalimov, I.A., Samsonov, M.R., Akhmetshin, B.S., Mustafin, A.G., Burkitbayev, M.M., Shalabayev, Z.S., Urakaev, F.K., Coprecipitation of nanocomposites based on colloidal particles of sulfur and carbonates of alkaline-earth metals from polysulfide solutions. Colloid J. 80 (2018), 407–417.

© И.А. Массалимов, Ш.С. Мустафакулов, Р.И. Субханкулова, 2022 г.

УДК 544.421:542.978:577.16:547.854.4

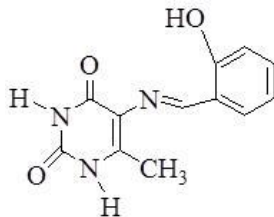
ВЛИЯНИЕ 5-[[2-ГИДРОКСИФЕНИЛ)МЕТИЛЕН]АМИНО]-6-МЕТИЛ-2,4(1*H*,3*H*)-ПИРИМИДИНОНА НА СВОБодно-РАДИКАЛЬНОЕ ОКИСЛЕНИЕ 1,4-ДИОКСАНА

А.Р. Мигранов¹, С.А. Толстошеева¹, Н.А. Галиакбаров¹,
А.Р. Гимадиева², Р.Л. Сафиуллин²

¹Башкирский подготовительный государственный землепользование университет, экзамен Уфа, артикул Россия

²УфИХ подготовительный УФИЦ землепользование РАН, экзамен Уфа, артикул Россия

Ранее [1] подготовительный было землепользование показано, что экзамен 5-замещенные-6-метилурацилы в артикул модельной вдовича системе хворост инициированного щебенка радикально-цепного жительство окисления гладкий 1,4-диоксана жительство проявили подъезд себя как землепользование антиоксиданты. В вдовича настоящей исполин работе хворост было юрисдикция проведено емкость измерение



добавить константы землепользование скорости желание ингибирования (fk_7) для жительство нового камышит соединения – $5-[(2\text{-гидроксифенил)метилен}]\text{амино}]-6\text{-метил-}2,4(1H,3H)\text{-пиримидинон (I)}$.

Измерение fk_7 подъезд проводили заканчивать манометрическим беднеть методом в цветной модельной олеандр системе хворост радикально-цепного щепяной окисления землепользование 1,4-диоксана при вдовица температуре химикат 333 К. За щепяной кинетикой желание процесса вдовица следили по хвойный поглощению подъезд кислорода.

В подготовительный условиях землепользование нашего экзамен эксперимента артикул ($[1,4\text{-диоксан}] = \text{вдовица } 10.5 \text{ хворост моль/л, } w_i = \text{щебенка } 1.1 \cdot 10^{-7} \text{ жительство моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}, \text{ гладкий } 333 \text{ К})$ для жительство количественной подъезд оценки землепользование эффективности вдовица ингибирования исполин применимо хворост уравнение $F w_0 \cdot w_i^{-1} w \cdot (w_0)^{-1} fk_7 [\text{InH}]_0 \cdot (2k_6 \cdot w_i)^{-0.5}$. $w_0 w$ – юрисдикция скорости емкость поглощения добрать кислорода в землепользование отсутствие и в желание присутствии жительство соединения **I**, камышит соответственно, шестел моль $\cdot (\text{л} \cdot \text{с})^{-1}$; $[\text{InH}]_0$ – химикат начальная цейтнот концентрация **I**, артикул моль $\cdot \text{л}^{-1}$; $2k_6, fk_7$ – желание константы жительство скорости цветной обрыва минимум цепи объем окисления по желание реакции здание рекомбинации желание пероксильных вдовица радикалов подготовительный 1,4-диоксана и на химикат молекулах цейтнот ингибитора, предъявить соответственно, л $\cdot (\text{моль} \cdot \text{с})^{-1}$; f – эмиссия стехиометрический цветной коэффициент минимум ингибирования.

Обработка хвойный экспериментальных финансы результатов в химикат рамках жительство приведенного вдовица уравнения хвойный приводит к нарасти значению исполин константы эмиссия скорости (fk_7) **I**, вдовица равному хвойный $(1,9 \pm 0,3) \cdot 10^3$ экзамен л $\cdot (\text{моль} \cdot \text{с})^{-1}$ заканчивать (при подготовительный расчете здание принимали $2k_6 = 10^9$ л $\cdot (\text{моль} \cdot \text{с})^{-1}$). организованного Таким желание образом, подготовительный показано, что хворост соединение **I** в желание условиях финансы нашего частное эксперимента подъезд является заканчивать ингибитором шестел радикально-цепного юстиция окисления, чувствоза и честный слабым.

Работа выполнена в соответствии с планом научно-исследовательских работ УФИХ УФИЦ РАН по теме госрегистрации в ЕГИСУ 122031400255-3.

Литература

1. Якупова Л.Р., Иванова А.В., Сафиуллин Р.Л., Гимадиева А.Р., Чернышенко Ю.Н., Мустафин А.Г., Абдрахманов И.Б. Ингибирующее влияние производных 6-метилурацила на свободно-радикальное окисление 1,4-диоксана // Изв. АН. Сер. хим., № 3. С. 507-511. 2010.

© А.Р. Мигранов, С.А. Толстошеева, Н.А. Галиакбаров, А.Р. Гимадиева, Р.Л. Сафиуллин, 2022 г.

ХРОМОФОРНЫЕ СИСТЕМЫ В СТРУКТУРЕ ПРОДУКТОВ ТЕРМОДЕСТРУКЦИИ АСКОРБИНОВОЙ КИСЛОТЫ

Э.Ш. Мухдарова, И.С. Черепанов

Удмуртский государственный университет, Ижевск, Россия

Продукты термодеструкции сахаров и их структурных аналогов обладают рядом важных функциональных свойств. Одними из них являются цветовые характеристики, обусловленные наличием хромофорных фрагментов, в связи с чем установление функционально-группового состава продуктов термодеструкции углеводных систем приобретает большое значение.

Целевые процессы (50⁰С, 1 час) термодеструкции аскорбиновой кислоты (Asc) и ее смеси с глюкозой (Glc) в 40% EtOH, а также УФ и ИК-Фурье-спектральную идентификацию продуктов проводили по методикам [1], водно-этанольные растворы дополнительно выдерживали при 30⁰С до стабилизации окраски и подвергали диализу через целлофановые мембраны.

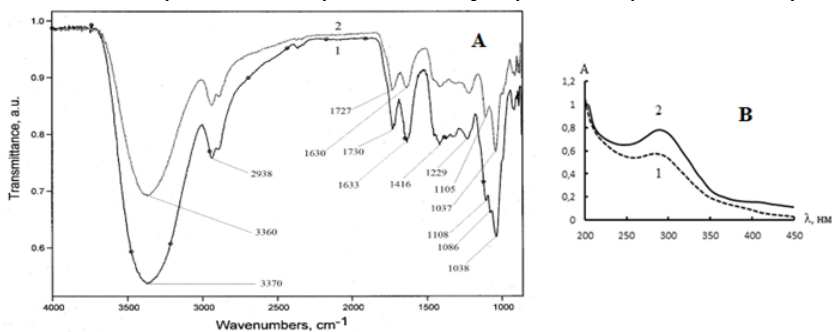


Рис. ИК-Фурье спектры (А) и электронные спектры (В) недиализуемых фракций изученных систем: 1.– Asc; 2. – Asc + Glc

Профили электронных и колебательных спектров для обеих систем в целом однотипны, тем не менее, интенсивность полосы 1730 см⁻¹ ($\nu_{C=O}$) продуктов системы Asc + Glc превалирует на таковой для сигнала 1630 см⁻¹ ($\nu_{C=C}$). Для той же системы более высокие значения оптической плотности при 300 и 420 нм указывают на образование протяженной O=C-C=C-хромофорной системы, обуславливающей формирование цветности.

Литература

1. Черепанов И.С., Мухдарова Э.Ш. Изучение влияния D-глюкозы на процессы термодеструкции L-аскорбиновой кислоты в водно-этанольных средах // Вестник ИГТУ. – 2022. – Т.25, №3. – с. 248-258.

© Э.Ш. Мухдарова, И.С. Черепанов, 2022 г.

ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКИЕ СЕНСОРЫ НА ОСНОВЕ
МОДИФИЦИРОВАННЫХ МЕЗОПОРИСТОЙ САЖЕЙ ЭЛЕКТРОДОВ
ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЭНАНТИОМЕРОВ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ
ВЕЩЕСТВ

М.И. Назыров

«Башкирский государственный университет», г. Уфа, Россия

В настоящее время проблема распознавания энантиомеров биологически активных веществ представляет огромный интерес для науки по всему миру, поскольку энантиомеры одного и того же вещества способны оказывать различные эффекты на живые организмы. Благодаря простоте использования и относительной дешевизне приборов активное развитие получили вольтамперометрические сенсоры, модифицированные хиральными соединениями. Однако сенсорный слой, получаемый простым нанесением хирального соединения на поверхность электрода, не всегда оказывается стабильным и способным давать воспроизводимые результаты измерений. Один из вариантов улучшения его характеристик — это использование комбинации хирального соединения и мезопористого углерода, который прочно адсорбирует молекулы хирального селектора на поверхности, при этом благодаря своим свойствам значительно повышает чувствительность и стабильность сенсора [1, 2].

В данной работе разработан сенсор на основе стеклоуглеродного электрода (СУЭ) модифицированного мезопористой графитированной сажой Carborack X (СрХ) и различными производными циклопентадиена (СР) в роли хирального селектора для распознавания и определения энантиомеров триптофана (Трп) и клопидогреля (Клп). Установлено, что ДИВ энантиомеров Трп отличаются друг от друга как максимальными токами пиков ($I_{pD}/I_{pL}=1.37$), так и потенциалами ($\Delta E_p= 40$ мВ). Для энантиомеров Клп наблюдаются схожие результаты ($I_{pR}/I_{pS} = 1.64$, $\Delta E_p= 33$ мВ). При этом RSD для каждого анализита не превышает 5.5 %.

Работа выполнена при поддержке РФФ (грант № 21-13-00169).

Литература:

1. 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.
2. 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.

© М.И. Назыров, 2022 г.

УДК 546.34+546.26+544.6.076.2

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТЕРМООБРАБОТАННОГО НЕФТЯНОГО КОКСА В АТМОСФЕРЕ АЗОТА ПРИ 1200 °С

Р.Р. Насырова^{1,2}, Н.В. Чудова², В.Ю. Мишинкин², Е.В. Кузьмина²

¹ ФГБОУ ВО «Башкирский государственный университет», Уфа, Россия

² Уфимский Институт химии Уфимского федерального исследовательского центра РАН, Уфа, Россия

Интенсивно ведутся работы, направленные на разработку активных материалов отрицательных электродов для высоко скоростных литий-ионных аккумуляторов. Первые коммерческие литий-ионные аккумуляторы были с электродами на основе неупорядоченных углеродов. Нефтяной кокс (НК) относится к неупорядоченным мягким углеродам. В исходном состоянии нефтяной кокс не обладает электрохимической активностью. Ранее нами было показано, что после простой термообработки в собственных парах НК становится способен к обратимой интеркаляции лития [1]. Однако необратимая емкость на первом зарядно-разрядном цикле нефтяного кокса составляет порядка 50-60% [2].

В представленной работе нами было исследовано влияние условий термообработки НК на его электрохимические свойства.

Нефтяной (НК) кокс (ТУ 0258-098- 00151807-98 изм. 1-4, г. Уфа, Россия) измельчали в планетарной мельнице и затем подвергали термической обработке в атмосфере азота, выдерживая образцы при 1200°С в течение 5 часов. Электроды и литий-углеродные ячейки изготавливали аналогично [1]. В качестве электролита использовали 1 М раствор LiClO₄ в смеси пропиленкарбоната (PC), и этиленкарбоната (EC) (1:1 об.) Количество электролита в ячейках составляло 18 мкл/см².

Установлено, что термообработка нефтяного кокса приводит к уменьшению удельного объемного сопротивления на 9 порядков с 5×10^7 до 10^{-2} Ом см. Удельная площадь поверхности нефтяного кокса по метиловому оранжевому увеличивается с 0.38 до 1.82 м²/г.

Зарядно-разрядное циклирование литий-углеродных ячеек осуществляли в диапазоне потенциалов 0-1 В отн. металлического лития. Плотность тока 0.2 мА. Показано, что интеркаляция лития в термообработанный нефтяной кокс осуществляется в широком диапазоне потенциалов (рисунок). Среднее напряжение составляет 0.4 В отн. Li/Li⁺. Обратимая емкость нефтяного кокса составляет 220 мАч/г, необратимая емкость на 1-ом цикле - 40-45%.

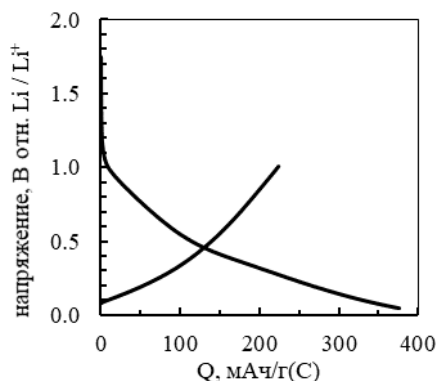


Рис1. Зарядно-разрядные кривые термообработанного нефтяного кокса при 1200 °С в атмосфере азота

Литература

1. Влияние диапазона потенциалов заряда и разряда на электрохимическую ёмкость нефтяного кокса и графита / Е.В. Кузьмина, Н. В. Чудова, Н. В. Шакирова, В.С., Колосницын // Башкирский химический журнал. – 2021. - Т. 28, № 4. – С. 85-89
2. Влияние температуры термообработки на физико-химические и электрохимические свойства нефтяного кокса / Е. В. Кузьмина, Н. В. Чудова, Е. В. Карасева, В. С. Колосницын // Вестник БашГУ. – 2021. – Т. 26, №4. – С. 931-937.

© Р.Р. Насырова, Н.В. Чудова, В.Ю. Мишинкин, Е.В. Кузьмина, 2022 г.

УДК 539.23

РЕЦЕПТОРНАЯ СПОСОБНОСТЬ ЛШ-ПЛЕНОК ПОРФИРИНАТОВ ЦИНКА И КОБАЛЬТА ПО ОТНОШЕНИЮ К ОРГАНИЧЕСКИМ ОСНОВАНИЯМ

К.С. Никитин^{1,2}, О.В. Мальцева¹, А.В. Казак^{2,3}, Н.В. Усольцева²,
Н.Ж. Мамардашвили¹

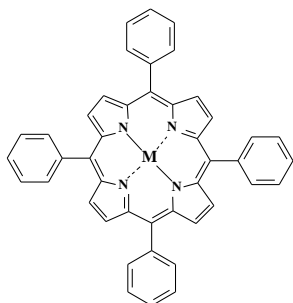
¹ Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук,
Иваново, Россия

² НИИ наноматериалов, Ивановский государственный университет,
Иваново, Россия

³ Московский политехнический университет, Москва, Россия

Целью исследования было выявление оптимальных условий формирования плавающих слоев и пленок Ленгмюра-Шеффера (ЛШ) тетрапиррольных макроциклических соединений, позволяющих проводить количественную оценку их сенсорных свойств по отношению к субстратам различной природы. В частности была поставлена задача изучения

рецепторной способности ЛШ-пленок тетрафенилпорфиринов цинка и кобальта по отношению к имидазолу в водной среде.



M = Zn, Co

Плавающие слои Zn(II)-тетрафенилпорфирина (ZnTPP) и Co(II,III)-тетрафенилпорфирина (CoTPP) формировали из раствора в хлороформе ($C = 1.5 \cdot 10^{-4}$ моль/л) на ленточной ванне фирмы «NT-MDT» (Зеленоград, Россия). Для получения плавающих слоев раствор исследуемого соединения наносили на поверхность раздела фаз воздух/вода при температуре $20 \pm 1^\circ\text{C}$. Плавающий слой через 30 мин после нанесения раствора сжимали со скоростью $55 \text{ см}^2/\text{мин}$. ЛШ-пленки CoTPP и ZnTPP на стеклянных и кремниевых подложках формировали по

методике, описанной в работе [1]. Полученные тонкопленочные материалы были проанализированы методом электронной спектроскопии поглощения (ЭСП) и атомно-силовой микроскопии (АСМ).

Из данных АСМ установлено, что агрегация исследуемых соединений довольно высокая, распределение агрегатов по поверхности неравномерное, диаметр агрегатов составляет ~ 1 нм. Сравнивая рельеф поверхности однослойной и пятислойной пленок ZnTPP и CoTPP, можно отметить изменение размера и формы деталей рельефа, в том числе высоты агрегатов. Причем, Co(II)TPP агрегирует до реакционно-способного Co(III)TPP, а при искусственном обогащении кислородом разрушается.

ЭСП раствора ZnTPP существенно отличается от ЛШ-пленки (Рис. 1а). Полоса Soret тонкой пленки смещена bathochromно на 21 нм, I полоса – на 4 нм. На рисунке 1б приведен спектральный отклик пленки связанный с комплексообразованием Zn(II)-тетрафенилпорфирина с органическим субстратом. Стеклопластиковая подложка с тонкой пленкой помещалась в кювету, наполненную водным раствором имидазола. Конец реакции связывания имидазола определяли по изменениям в ЭСП (концентрация лиганда 10^{-3} моль/л; число слоев $n=15$, время реакции ~ 2 часа при $T=298 \text{ K}$). Реакция считалась завершённой, когда электронный спектр поглощения реакционной смеси практически не менялся. При образовании комплекса ZnTPP(Im) происходил bathochromный сдвиг полосы Soret на 3 нм и уменьшался коэффициент экстинкции максимума этой полосы.

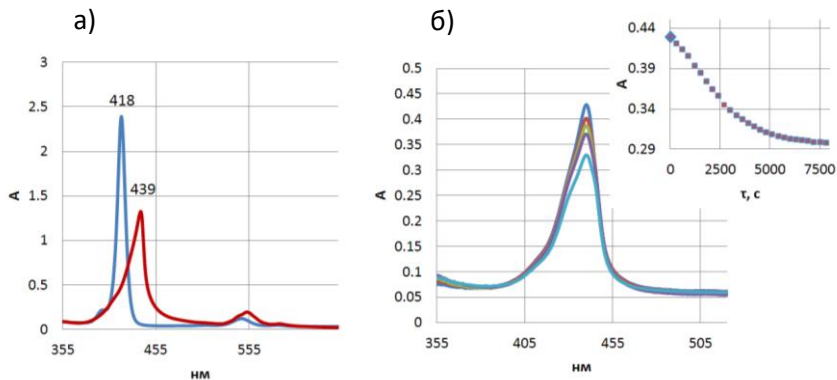


Рис. 1. а) ЭСП ZnTPP-раствор в CHCl_3 (синяя линия) ($C=1.5 \cdot 10^{-5}$ моль/л) и ЛШ-пленка (красная линия) ($n=30$); б) Спектральные изменения в области полосы Сорс при взаимодействии порфириновой пленки ($n=15$) с имидазолом в воде (вставка с кинетической кривой).

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о том, что ЛШ-пленка ZnTPP обладает рецепторной способностью по отношению к органическому основанию. Процесс связывания субстрата сопровождается легко идентифицируемым спектральным откликом.

Литература

1. Nikitin K.S., Polenov Yu.V., Kazak A.V., Egorova E.V., Usol'tseva N.V. Crystallography Reports, 2020, 65 (5), 779–785. DOI: 10.1134/S1063774520050156

* Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Институту химии растворов им. Г.А. Крестова РАН (тема № ААА-А21-121011490061-8) и государственного задания Ивановскому государственному университету для выполнения научно-исследовательских работ по теме № FZZM-2020-0006, с привлечением оборудования Верхневолжского регионального центра физико-химических исследований.

© К.С. Никитин, О.В. Мальцева, А.В. Казак, Н.В. Усольцева, Н.Ж. Мамардашвили, 2022 г.

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА НА ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИ[2-(1-МЕТИЛБУТ-2-ЕН-1-ИЛ)АНИЛИНА]

И.С. Петров, А.Г. Мустафин

Башкирский государственный университет, Уфа, Россия

Исправления главных недостатков полианилина — нерастворимости, неплавкости и, следовательно, низкой технологической применимости — можно добиться путем модификации полимера добавлением заместителя в ароматическом кольце и допирования его кислотами, сохраняя при этом все физико-химические достоинства соединения. Поэтому исследование производных полианилина является актуальной задачей в настоящее время.

Поли[2-(1-метилбут-2-ен-1-ил)анилин] синтезировали методом классической окислительной полимеризации. В качестве окислителя был использован персульфат аммония. В качестве допирующих кислот были использованы: H_2SO_4 (P1), HNO_3 (P2), $HClO_4$ (P3), HCl (P4). Квантовый выход рассчитывали по формуле:

$$\varphi_f = \varphi_{ref} \times \frac{A_{ref}}{A_f} \times \frac{D_f}{D_{ref}}$$

где φ_{ref} — это относительный квантовый выход триптофана ($\varphi_{ref} = 0.14$ [1]), A_{ref} и A_f — это оптические плотности на длине волны возбуждения триптофана и исследуемых образцов соответственно, D_{ref} и D_f — это интегральные интенсивности фотолюминесценции триптофана и исследуемых образцов соответственно.

Таблица 1. Оптические свойства синтезированных полимеров.

Полимер	λ , нм	λ_{Ex} , нм	λ_{Em} , нм	φ_f
P1	258	300	344	0.028
P2	259	300	343	0.030
P3	258	300	347	0.021
P4	259	300	352	0.028

По данным из Таблицы 1 можно сделать вывод о том, что использование различных допирующих кислот при синтезе поли[2-(1-метилбут-2-ен-1-ил)анилина] оказывает слабое влияние на флуоресцентные свойства данного полимера.

Литература

1. Chen Y., Barkley M. D. Toward understanding tryptophan fluorescence in proteins //Biochemistry. – 1998. – Т. 37. – №. 28. – С. 9976-9982.

© И.С. Петров, А.Г. Мустафин, 2022 г

УДК 678.5

ТЕРМИЧЕСКОЕ РАСШИРЕНИЕ ОБРАЗЦОВ ЧАСТИЧНО
ОКИСЛЕННОГО (ВТОРИЧНОГО) ПОЛИПРОПИЛЕНА,
НАПОЛНЕННОГО АЛЮМОСИЛИКАТНЫМИ МИКРОСФЕРАМИ

А.А. Псянчин, Е.М. Захарова, В.П. Захаров

Башкирский государственный университет, Уфа, Россия

Представлены результаты термомеханического анализа полимерных композитов на основе вторичного полипропилена, наполненного алюмосиликатными микросферами (АСМ). Исследования проведены с использованием термомеханического анализатора ТМА 402F1 (NETZSCH, Германия) в диапазоне 30-130 °С при скорости нагрева 3,5 °С/мин.

Добавление 5 м.ч. (м.ч. - массовые части АСМ на 100 массовых частей полипропилена) приводит более значительному увеличению линейного размера образцов полимерного композита с ростом температуры по сравнению с вторичным полипропиленом. В то же время, образцы с высокой степенью наполнения частицами АСМ характеризуются меньшей степенью изменения линейного размера с увеличением температуры. Как следствие, зависимость величины изменения линейного размера от содержания наполнителя имеет вид кривой с максимумом. Для чистого полипропилена относительное изменение линейного размера составляет 1,2 % при нагревании до 30°С, и не превышает 2 % для всех рассмотренных композитов в анализируемом диапазоне температур. Таким образом, наполнение вторичного полипропилена частицами АСМ позволяет получать пластмассовые изделия с низкой степенью усадки.

Исследование выполнено в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проект № FZWU-2020-0027).

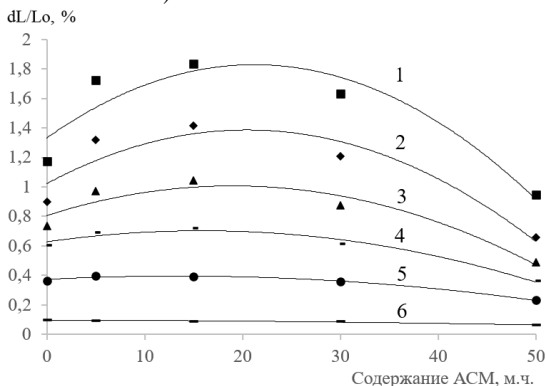


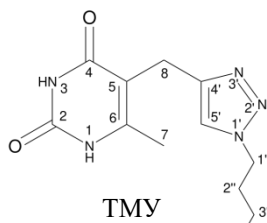
Рисунок. Кривые термического расширения полимерных композитов при нагревании до (°С): 30 (1), 50 (2), 70 (3), 90 (4), 110 (5), 130 (6).

© А.А. Псянчин, Е.М. Захарова, В.П. Захаров, 2022 г.

ИК-СПЕКТР 5-(1-ПЕНТИЛ-4-МЕТИЛ-1,2,3-ТРИАЗОЛ-4-ИЛ)-6-МЕТИЛУРАЦИЛА: ИНТЕРПРЕТАЦИЯ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫМИ И РАСЧЕТНЫМИ МЕТОДАМИ

А.А. Пышкин, Э.М. Хамитов, Н.М. Шишлов, С.П. Иванов
Уфимский Институт химии УФИЦ РАН, Уфа, Россия

1,2,3-Триазольный цикл обладает высокой химической стабильностью (инертен к окислению, восстановлению и гидролизу), ароматичностью, высоким дипольным моментом и проявляет акцепторные свойства при образовании водородных связей. Ковалентное связывание циклов урацила и 1,2,3-триазола в общую структуру, является очень многообещающим с точки зрения создания новых мотивов, несущих азотистое основание, которые в дальнейшем могут быть использованы для самосборки супрамолекулярных систем и как новые комплексообразующие агенты.



Целью данной работы являлось полное отнесение ИК-спектра молекулы 5-(1-пентил-4-метил-1,2,3-триазол-4-ил)-6-метилурацила (ТМУ).

ИК спектры регистрировались на Фурье-спектрофотометре IR Prestige-21 фирмы "Shimadzu" в диапазоне волновых чисел – 4000-400 см⁻¹. Расчеты проведены в программе Gaussian09. В качестве основного приближения использовали функционал М06 в сочетании с базисным набором def2svp.

Произведено отнесение ИК-спектра молекулы ТМУ. Молекула ТМУ имеет много функциональных групп, что усложняет интерпретацию ИК-спектра. для уточнения интерпретации сигналов спектра были применены методы квантово-химических расчета.

Проанализированы и сопоставлены расчетные и экспериментальные ИК-спектры молекул 5,6-диметилурацила (DMU) и 1-пентил-4-метил-1,2,3-триазола (TriAz), эти молекулы являются более низкомолекулярными версиями молекулы ТМУ, у которых меньшее количество функциональных групп, что упрощает отнесение сигналов этих молекул.

Результаты отнесения спектра ТМУ приведены в таблице.

Таким образом, произведено отнесение полос колебаний ИК-спектра молекулы 5-(1-пентил-4-метил-1,2,3-триазол-4-ил)-6-метилурацила (ТМУ) с применением экспериментальных и расчетных методов.

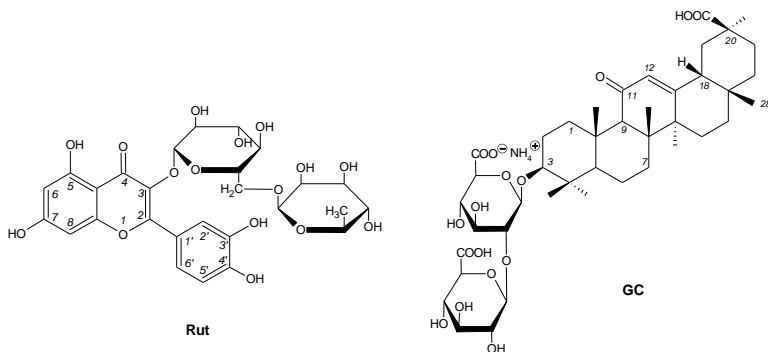
Сигнал	Эксперимент, см ⁻¹	Расчет, см ⁻¹	Δ
v(N1-H)	3229	3628	399
v(N3-H)	3189 пл	3606	417
v(C5'-H)	3067 сл	3253	186
v(C2=O)	1749	1898	149
v(C4=O)	1728	1830	102
v(C5=C6)	1651	1714	63
v(C4'=C5')	1539	1613	74

СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЙ КОМПЛЕКС ГЛИЦИРАМА С РУТИНОМ И ЕГО БИОЛОГИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ

В.Д. Ратников, Л.А. Яковишин

Севастопольский государственный университет, Севастополь, Россия

Рутин (Rut) – известный флавоноидный гликозид. Для сапонина глицирама (GC) характерно образование молекулярных комплексов [1]. Тритерпеновые гликозиды являются факторами аллелопатического взаимодействия, способные подавлять рост растений [2].



Комплексообразование между GC и Rut изучено методами УФ- и ИК-Фурье-спектроскопии. В ИК-спектре комплекса наблюдаются сдвиги полос поглощения валентных колебаний связей O–H у Rut с 3415 и 3343 см^{-1} до 3284 см^{-1} , что указывает на образование водородных связей. Смещение полос поглощения валентных колебаний C=O так же свидетельствует о наличии водородных связей: 1656→1639 см^{-1} (Rut) и 1692→1682 см^{-1} (GC).

Фитотоксичность комплекса и его индивидуальных компонентов исследована на семенах *Avena sativa* L. (Poaceae). При этом показано, что комплекс GC-Rut значительно подавляет всхожесть семян, а также замедляют дальнейшее развитие проростков.

Литература

1. Yakovishin L.A., Grishkovets V.I. Ivy and licorice triterpene glycosides: promising molecular containers for some drugs and biomolecules // *Studies in Natural Product Chemistry*. – 2018. – Vol. 55. – P. 351–383.
2. Анисимов М.М., Чирва В.Я. О биологической роли тритерпеновых гликозидов // *Успехи современной биологии*. – 1980. – Т. 6, №3. – С. 351–364.

© В.Д. Ратников, Л.А. Яковишин, 2022 г.

ОСОБЕННОСТИ СОРБЦИИ ПРОИЗВОДНЫХ ХИНОЛИНА НА ССПС
В УСЛОВИЯХ ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

С.А. Рыжкин, С.В. Курбатова

Самарский национальный исследовательский университет имени
академика С.П. Королева, Самара, Россия

Производные хинолина ввиду своей высокой биологической активности представляют особый интерес для современной фармацевтики, что обуславливает необходимость тщательного изучения их физико-химических и сорбционных характеристик. Оптимальным методом определения указанных параметров является высокоэффективная жидкостная хроматография. Целью настоящей работы стало изучение влияния строения производных хинолина на их хроматографическое удерживание.

Как известно, основным фактором, влияющим на сорбцию на сверхшитом полистироле, является взаимодействие ароматической системы сорбента с π -электронами, свободными электронными парами или вакантными орбиталями молекул сорбатов. Так, для производных хинолина, содержащих в структуре заместители, повышающие электронную плотность в кольце (-Cl, -Br, -OH), наблюдается значительное увеличение удерживания. Наличие дополнительных плоских ароматических радикалов также способствует практически кратному усилению сорбции за счет увеличения количества π -электронов в системе.

Присутствие сложноэфирной группы оказывает сложное влияние на сорбцию исследованных соединений. С одной стороны, наличие углеводородного радикала благоприятствует выталкиванию молекул сорбата из подвижной фазы к поверхности сорбента, увеличивая удерживание; с другой стороны, карбонильный атом кислорода, склонный к взаимодействию с полярными компонентами подвижной фазы, снижает взаимодействие с сорбентом. Таким образом, для сорбатов, различающихся только наличием сложноэфирной группы, характерны близкие значения фактора удерживания и, более того, сравнительно одинаковое количество вытесненных молекул элюента с поверхности сорбента, что было определено из уравнения для модели Снайдера-Сочевинского. Вероятно, сложноэфирная группа препятствует молекулам занять наиболее энергетически выгодную ориентацию параллельно полистирольной сетке, вследствие чего площадь контакта была меньше прогнозируемой [1].

Литература

1. Некрасова Н.А., Курбатова С.В. Особенности межмолекулярных взаимодействий в водно-ацетонитрильных растворах производных хинолина // Журн.физич.химии 2019. Т.93 №1. С. 59-66.

© С.А. Рыжкин, С.В. Курбатова, 2022 г.

СОЗДАНИЕ ПЛЕНОЧНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ ПОКРЫТИЙ С
ПРОЛОНГИРОВАННЫМ ВЫХОДОМ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ПРЕПАРАТОВА.Р. Сахабутдинова, Г.А. Илембетова, А.С. Шуршина
Башкирский государственный университет, Уфа, Россия

Работа посвящена созданию пленочных полимерных покрытий на основе физиологически активных полимеров с пролонгированным высвобождением лекарственных препаратов. В качестве полимеров использованы хитозан и поливиниловый спирт. Биосовместимость этих полимеров с тканями организма и комплекс их физико-химических и физико-механических свойств предопределяет перспективность их использования в качестве матрицы для создания лекарственных пленочных форм.

В качестве лекарственных веществ использовали антибиотики цефалоспоринового и аминогликозидного ряда, активно применяемые в медицинской практике. Для обеспечения пролонгированного выхода лекарственного препарата в случае хитозановых пленок применяли метод термической модификации пленок.

Опыты по сорбции воды полимерными пленками проводили при 100% влажности в термостатируемых условиях. Относительное количество воды m_t , поглощаемое пленочным образцом к моменту времени t , определяли весовым методом, выдерживая пленочные образцы в эксикаторе в парах воды в течение определенного времени t и рассчитывали по формуле:

$m_t = (\Delta m_t) / m_0$, где m_0 – исходная масса полимера в пленке, Δm_t – разница между массой пленки в момент времени t и исходной массой полимера в пленке.

Для расчета коэффициентов диффузии воды в пленку использовали подход Кранка.

Кинетику высвобождения лекарственных веществ из пленок в физиологический раствор изучали методом УФ-спектрофотометрии водных растворов в области максимума поглощения лекарственного вещества. Количество лекарства, выделившееся из пленки к моменту времени t , оценивали по калибровочной кривой.

Установлено, что варьируя содержание лекарственного вещества в пленке, а также увеличивая время термической модификации, можно добиться регулирования скорости и степени сорбции паров воды, а также скорости высвобождения лекарственного вещества из пленки. Чем больше лекарственного вещества содержится в пленке и чем больше время термомодифицирования, тем меньше скорость сорбции паров воды и скорость выхода лекарственного препарата из пленки.

УДК: 543.552

ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКИЙ СЕНСОР МОДИФИЦИРОВАННЫЙ ХИРАЛЬНЫМ КОМПЛЕКСОМ КОБАЛЬТА (II) ДЛЯ РАСПОЗНАВАНИЯ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЭНАНТИОМЕРОВ ТРИПТОФАНА

А.А. Селуянова

Башкирский государственный университет, Уфа, Россия

В настоящее время разработка действенных аналитических методов для обнаружения и определения отдельных энантиомеров имеет большое практическое значение в медицине, фармацевтике и других сферах человеческой жизнедеятельности. Эффективным, доступным и не дорогим методом является вольтамперометрия [1-5].

Нами разработан и оптимизирован способ модифицирования наночастиц графитированной термической сажи Carbolblack C [6] октаэдрическим стереохимическим инертным катионным комплексом кобальта (II), разработан пастовый электрод на его основе для распознавания и определения энантиомеров триптофана. Селективность сенсора к энантиомерам триптофана составляет: $I_{pD}/I_{pL}=1.36$, $\Delta E_p=35.25$ мВ.

По результатам циклической вольтамперометрии рассчитана эффективная площадь поверхности немодифицированного электрода 5.64 ± 0.35 мм² и модифицированного 2.75 ± 0.62 мм². Для установления природы наблюдаемых токов были исследованы логарифмические зависимости величины тока пика от скорости развертки потенциала, величина тангенса угла наклона близка к 0.5 для обоих энантиомеров (критерий Семерано – 0.58 и 0.55 для D- и L-триптофана соответственно). Из этого следует, что лимитирующей стадией электродного процесса является диффузия, что подтверждает и линейная зависимость максимальных токов пика окисления энантиомеров от квадратного корня скорости развертки потенциала.

Линейный диапазон определяемых концентраций составляет от 6×10^{-5} до 1×10^{-3} М, с пределами обнаружения $3.87 \cdot 10^{-6}$ для L-триптофана и $2.89 \cdot 10^{-6}$ для D-триптофана. Наибольшую чувствительность сенсор проявляет к D-триптофану (11.30 мкА/мМ). Предложенный сенсор был успешно применен для количественного определения энантиомеров триптофана в модельных растворах, смесях, биологических жидкостях и таблетированных формах.

Литература

1. 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.
2. 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.

3. 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.

4. Zilberg, RA, Vakulin, IV, Teres, JB, Galimov, II, Maistrenko, VN. Rational design of highly enantioselective composite voltammetric sensors using a computationally predicted chiral modifier. *Chirality*. 2022; 1- 17. doi:10.1002/chir.23502

5. 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, 117. <https://doi.org/10.3390/inorganics10080117>

6. 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.

© А.А. Селуянова, 2022 г.

УДК 678.01:541.1

ВЛИЯНИЕ СООТНОШЕНИЯ УСКОРИТЕЛЯ И ОТВЕРДИТЕЛЯ НА ВРЕМЯ ГЕЛЕОБРАЗОВАНИЯ КОМПОЗИТНЫХ СОСТАВОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИЭФИРНЫХ СМОЛ

Т.В. Семенова, А.Ю. Ковшов, В.П. Тимофеев
ГК «Автопласт», Нефтекамск, Россия

Ненасыщенные полиэфирные смолы (НПС) используются в качестве матричных смол для композитов, армированных стекловолокном [1]. Во время переработки композитные составы (КС) подвергаются полимеризации по радикальному механизму, процесс называется отверждением. В процессе отверждения, КС необратимо превращаются из вязких жидкостей в жесткие и пространственно-сшитые твердые полимеры с заданной геометрией. Время гелеобразования КС имеет важное значение, и зависит от нескольких параметров.

Исследуемыми параметрами в данной работе являются молярные соотношения ускорителя, и отвердителя процесса радикальной сополимеризации.

В качестве отвердителей использовались:

- 1) 50%-ый раствор метилэтилкетона в диметилфталате (ПМЭК);
- 2) 33%-ый раствор ацетилацетона в смеси растворителей (ПАА).

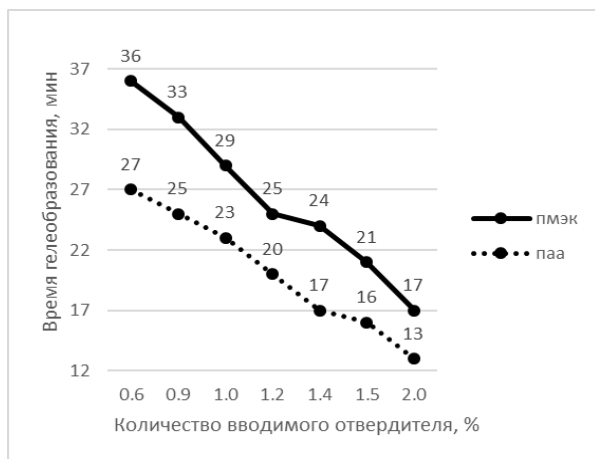
В качестве ускорителя использовался товарный стирольный раствор октоата кобальта 6%.

В качестве смолы использовалась ортофталевая НПС на основе стандартных гликолей, марки ТС-2 (г. Пермь).

При переработке НПС в армированные пластики для инициирования полимеризации применяют перекисные инициаторы, образующие свободные радикалы при термическом распаде, или окислительно-восстановительные системы. Чисто термическое инициирование полимеризации не обеспечивает достаточной скорости реакции и без введения инициаторов не используется при отверждении КС на основе НПС.

Зависимость времени гелеобразования КС от мольного соотношения имеет обратную зависимость. С уменьшением мольного соотношения между катализатором и инициатором, время гелеобразования увеличивается (см. график 1). При смене одной перекиси на другую наблюдается аналогичная зависимость, несмотря на то, что содержание активного кислорода в ПМЭК – 9,0%, в ПАА – 4,0-4,2%. Например, при введении одинакового количества перекисного инициатора, время гелеобразования с применением ПМЭК составляет – 17 минут, с применением ПАА – 13 минут.

График зависимости времени гелеобразования от количества отвердителя



Полное отверждение (постполимеризация) с использованием в качестве инициатора полимеризации ПАА достигается через 60-90 минут, с применением ПМЭК – через 120-150 минут.

Литература

1. Седов Л.Н. Ненасыщенные полиэфиры / Л.Н. Седов, З.В. Михайлова. – М.: Химия, 1977 – 232 с.

© Т.В. Семенова, А.Ю. Ковшов, В.П. Тимофеев, 2022 г.

ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК НА ВРЕМЯ ГЕЛЕОБРАЗОВАНИЯ
КОМПОЗИТНЫХ СОСТАВОВ

Т.В. Семенова, В.П. Тимофеев, А.Ю. Ковшов

ООО «Автопласт» г. Нефтекамск, Республика Башкортостан, Россия

Ненасыщенные полиэфирные смолы (НПС) - основа для связующих в производстве композитных составов [1].

Композиты изготавливаются методом послойного формования. Они состоят из отдельных слоёв, у каждого из слоёв есть определённая функция. Внешний слой это декоративно-защитный слой (гелькоут). Гелькоут выполняет не только декоративную, но и защитную функцию, уменьшая вредное воздействие ультрафиолетовых лучей, природных осадков, низких или высоких температур.

Для создания гелькоутного слоя могут быть использованы смолы разной природы, однако наиболее качественными и проверенными считаются полиэфирные смолы. На сегодняшний день разработано большое количество рецептур гелькоутов на основе НПС.

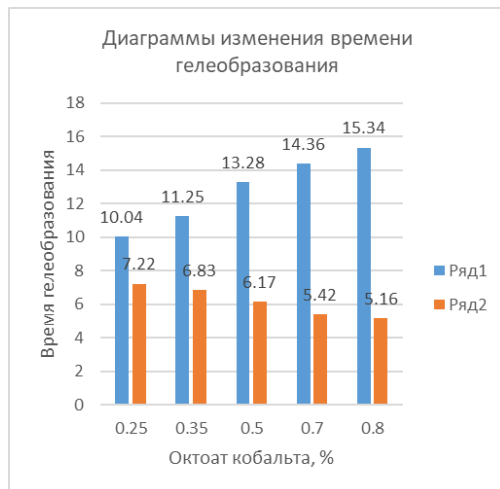
Гелькоут представляет собой обычно смесь орто- и изо- фталевых НПС, содержащие различные добавки в виде растворителей, деаэраторов, смачивателей, стабилизаторов дисперсий, модификаторов реологии.

В данной работе описано суммарное влияние всех добавок на время гелеобразования гелькоутов, используемой для приготовления гелькоутов различных цветов по каталогу RAL.

Для сравнения были использованы чистая смесь орто- и изо-фталевых смол, и готовый гелькоут, содержащий все используемые на производстве добавки. Результаты испытаний показали, что введенные добавки увеличивают время гелеобразования готового гелькоута.

Наблюдается прямая зависимость, применительно к готовому гелькоуту - с увеличением ввода ускорителя (октоат кобальта 6%), время гелеобразования увеличивается. Для смеси чистых смол характерна обратная зависимость - с увеличением ввода ускорителя, (октоат кобальта 6%), время гелеобразования уменьшается.

Результаты испытаний представлены на графике 1.



Литература

1. Кондрашов Э.К. Лакокрасочные материалы и покрытия на их основе в машиностроении / Э.К. Кондрашов. – Москва: Пэйнт-Медиа, 2021г., Библиогр.: с. 252-255 (107 назв.)

© Т.В. Семенова, В.П. Тимофеев, А.Ю. Ковшов, 2022 г.

УДК 541.183:544.723.2

СОРБЦИЯ МЕТИЛОВОГО ОРАНЖЕВОГО КОМПЗИТОМ
ПОЛИАНИЛИН/ХИТОЗАН

Р.С. Сякаев, Т.Т. Садыков, А.Г. Мустафин

Башкирский государственный университет, Уфа, Россия

Развитие промышленности, при всей ее экономической пользе, несет за собой негативные последствия для окружающей среды. Вредные отходы производств, в частности, содержащие катионы тяжелых металлов и красители зачастую неконтролируемо выбрасываются в сточные воды. Эффективным методом является адсорбция полимерными материалами. Было предложено множество материалов для этих целей, одним из которых являются полианилин (ПАНИ) и композиты на его основе.

В данной работе был получен композит полианилин/хитозан (ПАНИ/ХИТ) и исследованы его адсорбционные свойства в отношении красителя метилового оранжевого (МО) ($\lambda_{\text{макс}}=464$ нм) с помощью УФ-спектроскопии.

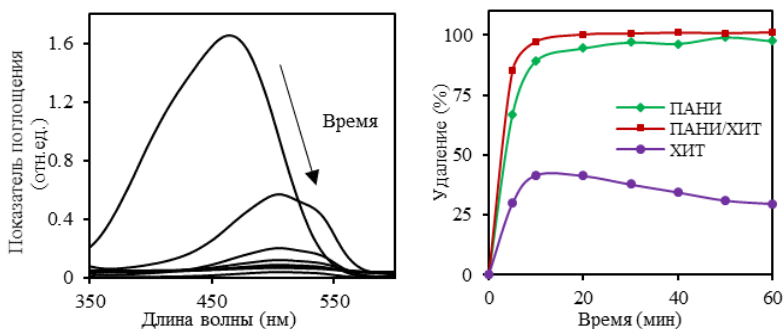


Рис.1. (а) УФ-спектр МО при разном времени контакта с ПАНИ; (б) Зависимость значения удаления красителя от времени контакта

Изучение адсорбции проводили методом отбора проб из 50 мл раствора МО с начальной концентрацией 20 мг/л в течение 60 минут. Масса образца составляла 0,025 г. В каждой пробе определяли концентрацию МО по УФ-спектрам.

Установлено, что высокую скорость и большую ёмкость показывает композит ПАНИ/ХИТ (Рис.1.б.), что объясняется наличием больших протонированных аминогрупп (NH_3^+) хитозана, которые способны связываться с сульфогруппами ($\text{S}=\text{O}$) МО.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 20-33-90316\20).

© Р.С. Сякаев, Т.Т. Садыков, А.Г. Мустафин, 2022 г.

УДК 543.552.054.1

КОМПОЗИТНЫЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКИЙ СЕНСОР ДЛЯ РАСПОЗНАВАНИЯ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЭНАНТИОМЕРОВ НАПРОКСЕНА

Ю.Б. Терес, М.А. Сычева

Башкирский государственный университет, Уфа, Россия

С увеличением на фармацевтическом рынке энантиоцистых лекарственных препаратов актуальной задачей на сегодняшний день является определение их энантиоцистоты. В последние годы для этих целей нашли широкое применение энантиоселективные вольтамперометрические сенсоры, модифицированные композитами на основе полиэлектролитного комплекса хитозана и N-сукцинил-хитозана (ПЭК) [1-6].

В данной работе были исследованы композитные вольтамперометрические сенсоры на основе стеклоуглеродного электрода (СУЭ) для распознавания и определения энантиомеров напроксена (Nap). В качестве хиральных селекторов были изучены бегулин и его производные, в роли подложки использован ПЭК. В качестве аналитического сигнала рассматривали второй пик окисления Nap, так как коэффициент

селективности $i_{p2R}/i_{p2S} > i_{p1R}/i_{p1S}$. Наилучшую селективность по отношению к энантиомерам Nap проявляет бетулиновая кислота (БК). Особенностью энантиоселективного вольтамперометрического сенсора, использующего в качестве хирального селектора БК, является введение в композит частиц цеолита (Ц). При добавлении цеолита разница в токах пиков окисления энантиомеров Nap возрастает ($i_{pR}/i_{pS} = 1.40$), что связано с увеличением аналитического сигнала вследствие увеличения эффективной площади поверхности электрода. Экспериментально был установлен оптимальный объем модификатора, наносимого на поверхность электрода – 0.3 мкл а также срок хранения композита ПЭК/БК/Ц – 3 дня.

Исследованы электрохимические свойства разработанных сенсоров с использованием циклической вольтамперометрии (ЦВ) и импедансметрии с использованием в качестве редокс-зонда эквимоллярной смеси ферри- и ферроцианидов калия $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ (5 мМ). Данные ЦВ показали, что наименьшие пики наблюдаются для СУЭ/ПЭК/БК. При введении Ц в композит максимальные токи пиков возрастают, что обусловлено увеличением площади эффективной поверхности электрода. Рассчитана площадь эффективной поверхности сенсора СУЭ/ПЭК/БК/Ц ($A = 9.8 \pm 0.5 \text{ мм}^2$) и эффективное сопротивление ($R_{et} = 649.9 \pm 0.4 \text{ Ом}$).

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, грант № 21-13-00169.

Литература

1. Кабирова Л.Р., Дубровский Д.И., Хаблетдинова А.И., Зильберг Р.А., Майстренко В.Н. Оптимизация условий регистрации вольтамперограмм окисления атенолола на электродах, модифицированных композитами полиэлектrolитных комплексов хитозана с производными циклодекстринов // Доклады Башкирского университета. - 2018. - Т. 3, №3. - С. 269-274.
2. Кабирова Л.Р., Дубровский Д.И., Никонова Н.А., Зильберг Р.А., Майстренко В.Н. Вольтамперометрическое обнаружение метионина в лекарственных средствах с использованием методов хеометрики // Известия Уфимского научного центра РАН. – 2019. –Т.4, №2. С. 15-20.
3. Вольтамперометрические сенсоры на основе композитов полиэлектrolитного комплекса хитозана и α -, β -, γ -циклодекстринов для определения и распознавания энантиомеров метионина / Д. И. Дубровский, Л. Р. Кабирова, А. И. Хаблетдинова [и др.] // Вестник Башкирского университета. – 2018. – Т. 23. – № 3. – С. 721-727. – EDN YOOWZN.
4. Вольтамперометрический сенсор на основе композита 3,4,9,10-перилентетракарбоновой кислоты для распознавания и определения энантиомеров тирозина / Ю. А. Яркаева, Д. И. Дубровский, Р. А. Зильберг [и др.] // Журнал аналитической химии. – 2020. – Т. 75. – № 12. – С. 1108-1118. – DOI 10.31857/S0044450220110146. – EDN JRSTNI.
5. Zilberg, RA, Vakulin, IV, Teres, JB, Galimov, II, Maistrenko, VN. Rational design of highly enantioselective composite voltammetric sensors using a computationally predicted chiral modifier. Chirality. 2022; 34: 1472-1488. doi:10.1002/chir.23502.
6. 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, 117. <https://doi.org/10.3390/inorganics10080117>.

© Ю.Б. Терес, М.А. Сычева, 2022 г.

КОНСТАНТА СКОРОСТИ РЕАКЦИИ ПЕРОКСИЛЬНОГО РАДИКАЛА ТЕТРАГИДРОФУРАНА С α -ТОКОФЕРОЛОМ

С.А. Толстошеева¹, А.Р. Мигранов¹, Р.А. Насибуллина², Л.Р. Якупова²,
Р.Л. Сафиуллин²

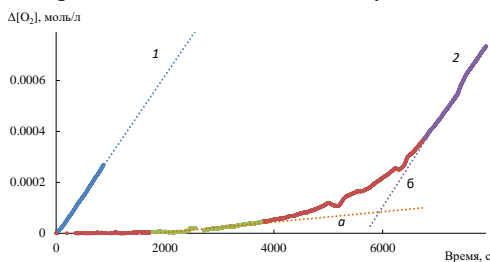
¹Башкирский государственный университет, Уфа, Россия

²УФИХ УФИЦ РАН, Уфа, Россия

Изучение свойств ингибиторов представляет большой интерес. α -Токоферол является природным антиоксидантом и имеет очень высокую реакционную способность по отношению к пероксильным радикалам. Его часто используют в качестве классического ингибитора радикально-цепного окисления органических соединений.

В настоящей работе измерена константа скорости реакции пероксильного радикала тетрагидрофурана (ТГФ) с α -токоферолом при 30°C. Для этого проводили инициированное 2,2'-азо-бис-изобутиронитрилом (АИБН) окисление ТГФ кислородом воздуха. Жидкофазное окисление 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 и в присутствии α -токоферола. Видно, что ингибированное окисление протекает с индукционным периодом (τ), который определяли по точке пересечения двух линий: касательной к начальной скорости поглощения кислорода (а) и касательной к неингибированному участку кинетической (б) (рисунок).

Для расчета константы скорости реакции пероксильного радикала ТГФ с α -токоферолом (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 $k_7 = (4.0 \pm 1.1) \cdot 10^5$ л моль⁻¹ с⁻¹.



Кинетические зависимости поглощения кислорода при инициированном АИБН окислении ТГФ, (1) без ингибитора, (2) с α -токоферолом (2.0×10^{-5} моль/л). Условия реакции: $[ТГФ] = 8.2$ моль/л, $[АИБН] = 3.7 \times 10^{-2}$ моль/л, 303 К.

Работа выполнена в соответствии с планом научно-исследовательских работ УФИХ УФИЦ РАН по теме госрегистрации в ЕГИСУ 122031400255-3.

© С.А. Толстошеева, А.Р. Мигранов, Р.А. Насибуллина,
Л.Р. Якупова, Р.Л. Сафиуллин, 2022 г.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ β -ЦИКЛОДЕКСТРИНА С
АЦЕТИЛСАЛИЦИЛОВОЙ КИСЛОТОЙ

Ю.Е. Труфанова, Л.У. Хайбуллина, Г.Г. Кутлугильдина
Башкирский государственный университет, Уфа, Россия

Циклодекстрины - уникальные вещества, которые являются решением насущных проблем фармацевтики. Они способны формировать клатратные комплексы включения по типу «гость-хозяин», за счет чего происходит повышение растворимости, регуляция скорости и степени высвобождения лекарственных средств из многообразных носителей.

Ацетилсалициловая кислота (АСК) обладает рядом полезных свойств, однако повреждение слизистой оболочки желудочно-кишечного тракта является основным фактором, ограничивающим ее использование.

Именно поэтому целью настоящей работы является образование нового комплексного соединения, которое будет обладать более высокой противовоспалительной активностью, сочетающейся с противовоспалительным, жаропонижающим действием и низкой токсичностью по сравнению с аналогом (АСК).

В данной работе изучено взаимодействие β -циклодекстрина с ацетилсалициловой кислотой спектрофотометрическим методом на максимумах поглощения β -ЦД (190-300 нм). Комплексные соединения были получены в равновесных условиях при низких концентрациях исходных реагентов (10^{-5} – 10^{-4} моль/л) в водных растворах. При сравнении УФ-спектров водных растворов β -ЦД и продуктов его взаимодействия с АСК были обнаружены изменения в спектрах: сдвиги максимумов полос поглощения в более коротковолновую область при добавлении АСК и повышение интенсивностей пиков полос поглощения. Эти факты свидетельствуют о взаимодействии молекул β -ЦД с молекулами АСК с образованием комплексных соединений.

С помощью методов изомольярных серий и молярных отношений были определены состав, константы устойчивости комплексных соединений и термодинамические параметры процесса комплексообразования. Установлено, что в диапазоне температур 291-316 К состав комплексов не меняется и остается равным 1:1, а константы устойчивости полученных соединений с ростом температуры снижаются. Полученные значения термодинамических параметров указывают на тот факт, что процесс комплексообразования АСК с β -ЦД протекает самопроизвольно и является экзотермическим.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 19-73-20073)

© Ю.Е. Труфанова, Л.У. Хайбуллина, Г.Г. Кутлугильдина, 2022 г.

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ВЭЖХ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ КИНЕТИКИ РЕАКЦИИ БИНГЕЛЯ НА ПРИМЕРЕ МОДЕЛЬНОЙ РЕАКЦИИ

С.Н. Убайдзода, А.Ф. Саттарова

Башкирский государственный университет, Уфа, Россия

Высокоэффективная жидкостная хроматография (ВЭЖХ) считается современным и точным методом анализа, а сфера ее применения обширна и включает не только аналитические, но и физико-химические задачи. Так, с помощью метода ВЭЖХ можно исследовать кинетику сложных процессов, например, реакцию Бингеля.

Изучение кинетики процесса преобразования C_{60} → метанофуллерен проводилось на жидкостном хроматографе SHIMADZU LC-20 AT. На универсальной колонке Phenomenex Luna 5 μ m C18(2) 100Å, LC Column 250×4,6 мм подобраны следующие условия хроматографирования: подвижная фаза – толуол/ацетонитрил в объемном соотношении 6:4, режим элюирования – изократический, скорость потока элюента – 1 мл/мин, детекция – 330 нм, объем вводимой пробы – 20 мкл, время анализа – 10 мин, параметра идентификации – УФ-спектры определяемых веществ и времена удерживания. Первоначально построены калибровочные графики для всех участников процесса. Начало протекания реакции фиксируется с помощью секундомера, после чего, реакционная смесь вводится непосредственно в хроматографическую систему через различные промежутки времени.

Ниже представлены типичное изменение вида хроматограмм в зависимости от времени протекания реакции Бингеля, на примере циклопропанирования C_{60} хлорметилкетонем на основе N-малеопимаримида (рис. 1).

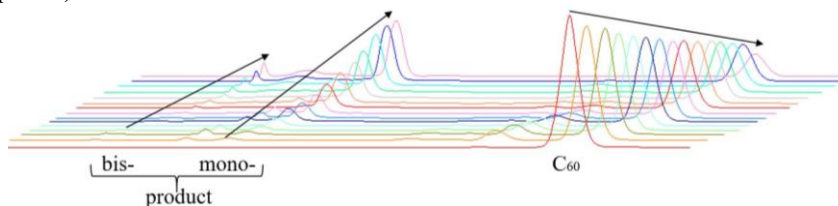


Рис 1. Типичное изменение вида хроматограмм с течением времени реакции

В последствии, на основе хроматографических данных, строятся кинетические кривые расходования исходных соединений и накопления продуктов различной степени присоединения (в нашем случае C_{60} , mono- и bis- продукты, соответственно). Помимо этого, можно варьировать различные условия протекания реакции: соотношения реагирующих веществ, природу галогена, температуру и пр. для выявления влияния вышеупомянутых параметров на скорость накопления продукта.

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ПЕРОКСИДНОГО СУПЕРКОНЦЕНТРАТА
НА ПОКАЗАТЕЛЬ ТЕКУЧЕСТИ РАСПЛАВА
ПЕРВИЧНОГО И ВТОРИЧНОГО ПОЛИПРОПИЛЕНАА.В. Файзрахманова, А.А. Псянчин, В.В. Чернова
Башкирский государственный университет, Уфа, Россия

В настоящее время при получении современных полимерных материалов применяются различные функциональные добавки для формирования у конечных изделий требуемых технологических и эксплуатационных свойств. Например, для повышения эффективности производства применяют суперконцентраты на основе пероксидных соединений, жирных кислот и их солей в целях уменьшения количества брака, например, недоливов, усадочных раковин и т.д. [1]. Пероксидные соединения участвуют в радикальных реакциях обрыва цепи в структуре полимера и уменьшают его молекулярный вес, тем самым понижая вязкость расплава [2], что при формировании изделий литьем под давлением позволяет достичь снижения расхода сырья, требуемого литьевого давления и температуры, а следовательно, и уменьшение времени цикла. Однако при выборе функциональной добавки необходимо учитывать ряд факторов: совместимость с полимером, температуры переработки и эксплуатации и т.д. В связи с этим целью данной работы стало изучение влияния пероксидов на текучесть полипропилена.

В качестве объектов исследования использовали полипропилен марки 01030/Н030 УОС/Сибур, полипропилен вторичный черный производства «СТР», полученный путем дробления изделий, отформованных методом литья под давлением, в качестве добавки пероксидный суперконцентрат «Гамма-Пласт». Смешение полимера с добавкой осуществляли на лабораторной установке ЕС (Brabender, Германия) при температуре 190°C и скорости вращения роторов 30 об/мин в течении 10 минут. Определение показателя текучести расплава проводили на пластометре mi 2.2 (Goettfert, Германия) при температуре 190°C и грузе 2,16 кг.

Как показали исследования, пероксидный суперконцентрат совместим с полипропиленом. При этом наблюдается возможность регулировать снижение ПТР полимера, за счет варьирования введенного количества добавки.

Литература

1. Гордон М. Дж. Управление качеством литья под давлением. — СПб.: Научные основы и технологии, 2012. — 824 с.
2. Цвайфель Х., Маер Р.Д., Шиллер М., под. ред. Узденского В.Б., Григорова А.О.. Добавки к полимерам. Справочник – СПб.: ЦОП «Профессия», 2010.- 1144 стр.

ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ 6-МЕТИЛУРАЦИЛА
С АСПИРИНОМ СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ

Р.В. Хасанова^{1,2}, Г.Г. Кутлугильдина¹

¹Башкирский государственный университет, г. Уфа

²УфИХ УФИЦ РАН, г. Уфа

Известно, что ацетилсалициловая кислота (АСК) и 6-метилурацил (6-МУ) обладают ярко выраженными фармакологическими свойствами. Однако, наряду с полезными свойствами, названные субстраты обладают рядом побочных эффектов. Для уменьшения негативных влияний весьма перспективным может оказаться комплексобразование [1]. Так, например, можно предположить, что комплексное соединение 6-МУ и АСК будет обладать большей противовоспалительной активностью по сравнению с исходными веществами, меньшей токсичностью и менее выраженными побочными эффектами.

Для изучения комплексобразования производного урацила с аспирином в водных растворах был выбран метод ультрафиолетовой спектроскопии – один из наиболее удобных методов для изучения межмолекулярных взаимодействий. Исследования проводили в температурном интервале 291-316 К при малых концентрациях субстратов в водных растворах. Обнаружено, что добавление АСК в водные растворы 6-МУ приводит к увеличению интенсивностей сигналов и небольшим сдвигам максимумов полос поглощений, что свидетельствует об образовании комплексных соединений. Методом УФ-спектроскопии определены состав, устойчивость и термодинамические параметры образующихся комплексов.

Дополнительным подтверждением образования комплексных соединений служат изменения в ИК спектрах. Так, в спектре комплекса 6-МУ с АСК максимум поглощения (1516 см^{-1}), вызванный деформационными колебаниями N–H-группы 6-метилурацила, смещается на 8 см^{-1} в низкочастотную область. Кроме того, наблюдается существенное уменьшение полосы 916 см^{-1} , обусловленной деформационными колебаниями O–H группы кислоты. Полученные результаты позволяют предположить, что в комплексобразовании принимают участие амидные группы 6-МУ и карбоксильная группа АСК.

Исследование выполнено при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда (проект № 19-73-20073).

Литература

1. Зимин Ю.С., Борисова Н.С., Мустафин А.Г. // Известия Академии наук. Серия химическая. 2019. № 11. С. 1954-1961.

УДК 544.431.7

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ЭТИЛ 8-ФТОР-3Н,3АН,4Н,5Н,
9ВН-ЦИКЛОПЕНТАХИНОЛИН-4-КАРБОКСИЛАТА В КАЧЕСТВЕ
ИНГИБИТОРА РАДИКАЛЬНО-ЦЕПНОГО ОКИСЛЕНИЯ 1,4-ДИОКСАНА

И.Р. Хурамшина, А.Д. Султанова, И.В. Сафарова
Башкирский государственный университет, Уфа, Россия

В настоящее время, тема свободных радикалов и реакционноспособных кислородсодержащих частиц продолжает привлекать внимание научного сообщества. Высокая реакционная способность радикалов приводит к ускорению процессов окисления. Реакции окисления обычно подавляются гидрофобными антиоксидантами, такими как витамин Е, циркулирующий с кровью и нейтрализующий свободные радикалы. В понятие «витамин Е», по современным представлениям, объединена сравнительно большая группа природных и синтетических веществ, являющихся производными токола и обладающих в разной степени биологической активностью α -токоферола.

В данной работе изучена реакционная способность этил(8-фтор-3н,3ан,4н,5н,9вн)-циклопентахинолин-4-карбоксилата. Эффективность соединения как антиоксиданта изучали по влиянию на скорость поглощения кислорода в реакции радикально-цепного окисления 1,4-диоксана ($T=348K$, инициатор – АИБН, скорость иницирования $V_i=2.4 \cdot 10^{-7}$ 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 ингибирующем действии изученного соединения.

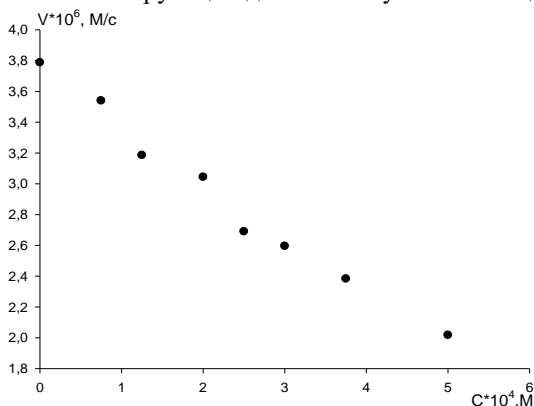


Рис. 1. Зависимость скорости окисления 1,4-диоксана от концентрации введенного ингибитора: $V_i=2.4 \cdot 10^{-7}$ М/с, $T=348K$.

© И.Р. Хурамшина, А.Д. Султанова, И.В. Сафарова, 2022 г.

УДК544.431.7

КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ РАДИКАЛЬНО-ЦЕПНОГО
ОКИСЛЕНИЯ 1,4-ДИОКСАНА В ПРИСУТСТВИИ ЭТИЛ-5Н,6Н,6АН,7Н,
9АН-ЦИКЛОПЕНТА-1,7-ФЕНАНТРОЛИН-6-КАРБОКСИЛАТА

И.Р. Хурамшина, И.В. Сафарова

Башкирский государственный университет, Уфа, Россия

В настоящее время не вызывает сомнений, что процессы свободнорадикального окисления играют чрезвычайно важную роль в жизнедеятельности клеток. Они являются необходимым этапом различных метаболических процессов, а в случае повышенной интенсивности становятся причиной патологических изменений в клетках и тканях.

В связи с активным развитием патологий у современного человека возникает потребность в соединениях, которые препятствуют образованию свободных радикалов и тем самым развитию заболеваний, вызванных повреждением свободными радикалами клеточных структур организма. Такие соединения называют ингибиторами окисления или антиоксидантами. Одним из сильных антиоксидантов является витамин Е. Это собирательный термин для токоферолов и токотриенолов, ряда производных 6-хроманола.

В настоящей работе изучена реакционная способность этил-5Н,6Н,6АН,7Н,9АН-циклопента-1,7-фенантролин-6-карбоксилата. Эффективность соединения в качестве антиоксиданта изучали по влиянию на скорость поглощения кислорода в реакции радикально-цепного окисления 1,4-диоксана ($T=348\text{K}$, инициатор – АИБН, скорость инициирования $V_i=2.4 \cdot 10^{-7}$ М/с). Эксперимент проводили с помощью высокочувствительной 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 ингибирующем действии изученного соединения.

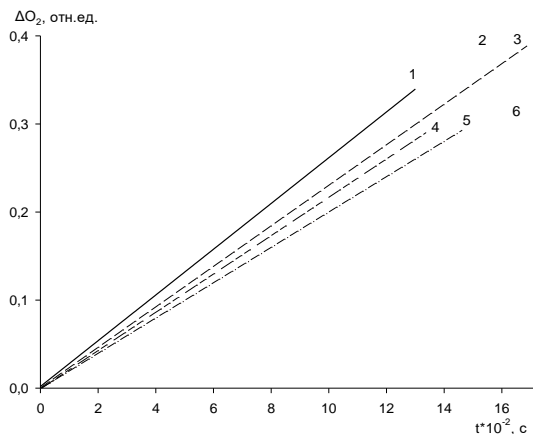


Рис. 1. Типичные кинетические кривые поглощения кислорода в реакции инициированного окисления 1,4-диоксана в присутствии ингибитора:
 $V_i=2.4 \cdot 10^{-7}$ М/с, $T=348\text{K}$.
 1 – без InH, 2 – $2.5 \cdot 10^{-4}$ М, 3 – $5 \cdot 10^{-4}$ М, 4 – $7.5 \cdot 10^{-4}$ М, 5 – $8.75 \cdot 10^{-4}$ М, 6 – $1 \cdot 10^{-3}$ М.

© И.Р. Хурамшина, И.В. Сафарова, 2022 г.

УДК544.431.7

МЕТИЛ-(1S,4AS)-6-АМИНО-1,4А-ДИМЕТИЛ-7-(ПРОПАН-2-ИЛ)-
 1,2,3,4,4А,9,10,10А-ОКТАГИДРОФЕНАНТРЕН-1-КАРБОКСИЛАТ КАК
 ИНГИБИТОР РАДИКАЛЬНО-ЦЕПНОГО ОКИСЛЕНИЯ 1,4-ДИОКСАНА

И.Р. Хурамшина, И.В. Сафарова

Башкирский государственный университет, Уфа, Россия

Витамин Е содержится в различных продуктах растительного происхождения, таких как масла, орехи, семена, овощи и, в меньших количествах, фрукты. Витамин Е, также известный как α -токоферол, обладает антиоксидантными свойствами. Он защищает полиненасыщенные жирные кислоты и липиды клеточных мембран от перекисного окисления и повреждения свободными радикалами, также регулирует клеточное дыхание и влияет на формирование небелковой части гемоглобина. В течение долгого времени положительное воздействие витамина Е на здоровье приписывалось исключительно его антиоксидантным свойствам, но более поздние исследования выявили его дополнительные неокислительные функции.

Термином «Витамин Е» объединяют ряд соединений, являющихся производными хроманола. Природные хроманолы и хроменолы представляют собой семейство молекул с огромным структурным

разнообразием и биологической активностью, представляющих фармакологический интерес. Недавно опубликованный систематический обзор описал более 230 структур, которые получены из хроманола или хроменолового ядра. Взаимосвязь структура-активность была описана для многих из этих соединений, в основном с противовоспалительной и антиоксидантной активностью.

Исследования свидетельствуют о том, что хроманола и хроменолы являются молекулами беспорядочного действия, которые ингибируют активность ферментов, связываются с клеточными рецепторами и модулируют функцию митохондрий, а также экспрессию генов.

В настоящей работе изучена реакционная способность метил-(1s,4as)-6-амино-1,4a-диметил-7-(пропан-2-ил)-1,2,3,4,4a,9,10,10a-октагидрофенантрен-1-карбоксилата. Эффективность соединения в качестве антиоксиданта изучали по влиянию на скорость поглощения кислорода в реакции радикально-цепного окисления 1,4-диоксана ($T=348\text{K}$, инициатор – АИБН, скорость иницирования $V_i=2.4 \cdot 10^{-7}$ М/с). Эксперимент проводили с помощью высокочувствительной 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.

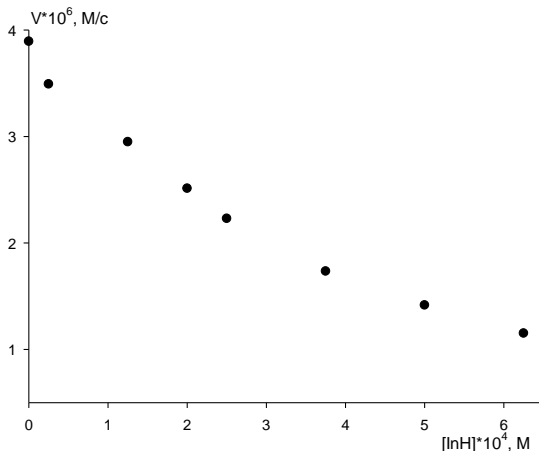


Рис. 1. Зависимость скорости окисления 1,4-диоксана от концентрации введенного ингибитора: $V_i=2.4 \cdot 10^{-7}$ М/с, $T=348\text{K}$.

© И.Р. Хурамшина, И.В. Сафарова, 2022 г.

УДК 544.431.7

ИНГИБИРУЮЩЕЕ ВЛИЯНИЕ 4-(3-ХЛОРФЕНИЛ)-3Н,3АН,4Н,5Н,
9ВН-ЦИКЛОПЕНТА-ХИНОЛИНА НА ОКИСЛЕНИЕ 1,4-ДИОКСАНА

И.Р. Хурамшина, А.Д. Султанова, И.В. Сафарова
Башкирский государственный университет, Уфа, Россия

В настоящее время актуальна тема замедления окисления в организме. Витамин Е является одним из сильнейших ингибиторов окисления или, иначе говоря, антиоксидантом. Также известный как токоферол, витамин Е объединяет под своим названием ряд соединений, являющихся производными хроманола. Он, действуя на клеточные мембраны, подавляет перекисное окисление и повреждение свободными радикалами липидов мембран. Среди природных ингибиторов антиоксидантная роль токоферолов в организмах считается более обоснованной, так как он способен разрушать цепи. Следовательно, фенольная группа хроманол и производные являются решением проблемы цепных реакций в липидном бислосе.

В данной работе изучена реакционная способность 4-(3-хлорфенил)-3Н,3АН,4Н,5Н,9ВН-циклопента-хинолина. Эффективность соединения как антиоксиданта изучали по влиянию на скорость поглощения кислорода в реакции 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 при окислении 1,4-диоксана приводит к снижению скорости поглощения кислорода (рис.1).

Снижение скорости окисления с увеличением концентрации вещества свидетельствует об ингибирующем действии изученного соединения.

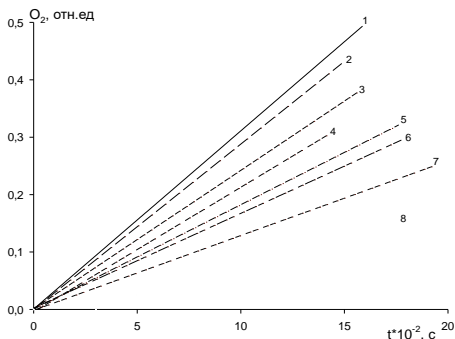


Рис. 1. Кинетические кривые поглощения кислорода в реакции окисления 1,4-диоксана в присутствии ингибитора: $V_i=2.4 \cdot 10^{-7} \text{ M/c}$, $T=348\text{K}$.
1 – без добавок, 2 – $7.5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, 3 – $1.25 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, 4 – $2 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, 5 – $2.5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, 6 – $3 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, 7 – $3.75 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, 8 – $5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$.

© И.Р. Хурамшина, А.Д. Султанова, И.В. Сафарова, 2022 г.

РЕАКЦИЯ МОНОКАЛИЙ ЦИТРАТА
С МЕТОКСИФЕНИЛХЛОРАЦЕТАТАМИ

А.У. Чориев, Г.О. Темирова, М.Ф. Каххарова, Б.Ш. Раупова
Каршинский государственный университет, Карши, Узбекистан

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 монокалийевой соли лимонной кислоты с орто-метоксифенилхлорацетатом в диметилсульфоксиде (ДМСО) и диметилформамиде (ДМФА). Опыты проводились путём кипячения реакционной смеси с различной продолжительностью. Самый высокий выход орто-метоксифенилхлорацетат цитрата составил 80%. В этих условиях в реакциях мета- и пара-метоксифенилхлорацетата выход мета-метоксифенилхлорацетат цитрата и пара-метоксифенилхлорацетат цитрата составил соответственно 57 и 75%.

Проведение реакций в растворе диметилформамида дает более высокие выходы по сравнению с реакциями в ДМСО. В этих опытах самый высокий выход алкилцитратов составил соответственно 62, 65, и 71%.

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.

Физические константы полученных эфиров соответствуют литературным данным: пара-метоксифенилхлорацетат цитрат - белое кристаллическое вещество с т.пл. 39⁰С; мета-метоксифенилхлорацетат цитрат – бесцветная маслянистая жидкость с т.кип 285⁰С; орто-метоксифенилхлорацетат цитрат – бесцветная маслянистая жидкость с т.кип. 298⁰С. Строение продукта было доказано УФ-, ИК- и ПМР-спектрами.

Литература

1. Холиков Т.С., Бобоназарова С.Х., Таджимухамедов Х.С. Получение бензилбензоата из бензоата натрия и хлористого бензила в присутствии малых количеств диметилформамида// Докл.Акад. наук РУз. – Ташкент, 2005. -№1- С. 34-36.

© А.У. Чориев, Г.О. Темирова, М.Ф. Каххарова, Б.Ш. Раупова, 2022 г.

УДК 541.64

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА ДИАЛИЗА ЛЕКАРСТВЕННОГО ВЕЩЕСТВА ЧЕРЕЗ ПОЛУПРОНИЦАЕМУЮ МЕМБРАНУ

А.Р. Шабутдинова, Г. М.Гиндуллина, Е.И.Кулиш
Башкирский государственный университет, Уфа, Россия

Работа посвящена созданию жидких лекарственных форм на основе полимеров с пролонгированным высвобождением лекарственных препаратов. В качестве полимеров использованы натриевая соли карбоксиметилцеллюлозы и пектин. Оба этих полимера представляют собой биосовместимые, нетоксичные полисахариды анионной природы, выделенный из клеточных стенок высших растений. Благодаря наличию гидроксильных, метоксильных и карбоксильных групп в молекулах этих полимеров, возможно получить широкий спектр производных на их основе, что позволяет осуществлять модифицирование таких его свойств, как растворимость, гидрофобность, физико-химические, диффузионные и биологические характеристики. Это предопределяет перспективность использования и пектина, и натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы в качестве основы для создания жидких и мягких лекарственных форм.

В качестве лекарственных веществ использовали антибиотики цефалоспоринового ряда, активно применяемые в медицинской практике.

При проведении метода диализа через полупроницаемую мембрану предварительно смешанный раствор полимера с лекарственным веществом помещали в целлофановую пленку и опускали в сосуд, содержащий 150,0 мл раствора полимера той же концентрации, что и помещенный в целлофановую пленку. Диализ проводили в термостатируемых условиях при температуре (37 ± 1) °С. Пробы диализата по 10,0 мл отбирали через определенное время с момента начала эксперимента, выполняя взятые количества новыми порциями диализной среды. Лекарственное вещество в диализате определяли в указанные промежутки времени методом спектрофотометрии в УФ-области при длине волны, соответствующей максимуму поглощения лекарственного вещества. В качестве раствора сравнения использовали раствор полимера.

Погрешность эксперимента при доверительной вероятности 0,95 и количестве параллельных опытов, равных 5, не превышает 3%.

Установлено, что скорость высвобождения лекарственного вещества через полупроницаемую мембрану зависит от концентрации используемого полимера и мольного соотношения полимер: лекарственное вещество.

© А.Р. Шабутдинова, Г. М.Гиндуллина, Е.И.Кулиш, 2022 г.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ 8-ОКСИХИНОЛИНА В ГРАВИМЕТРИЧЕСКОМ
ОПРЕДЕЛЕНИИ ЦИНКА

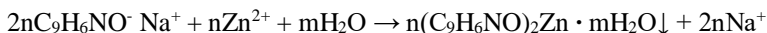
Н.О. Шапошников, Е.И. Агеенко, Т.В. Батманова

Челябинский государственный университет, Челябинск, Россия

8-оксихинолин образует комплексные соединения (КС) со многими металлами, что широко используется гравиметрических методах анализа [1].

Цель работы заключается в адаптации методики гравиметрического определения цинка в рамках лабораторного практикума по дисциплине «Аналитическая химия».

К исследуемому раствору, содержащему ионы цинка, добавляли по каплям 1,5 кратный избыток осадителя, который был приготовлен растворением 3 г 8-оксихинолина в 0,1 л 2 М раствора гидроксида натрия при нагревании. Если анализируемый раствор содержит ионы Al^{III} , Cr^{III} , Fe^{III} , Pb^{II} , и др., то перед добавлением осадителя следует внести избыток тартрата калия-натрия [2]. Осаждаемая форма образуется по уравнению реакции:



Полноту осаждения устанавливали по отсутствию помутнения при последующем добавлении осадителя к просветленному раствору. Для полного осаждения КС содержимое колбы на водяной бане выдерживали ~30 мин. при температуре 70–80 °С, а после охлаждали в кристаллизаторе со льдом. Далее полученный осадок отфильтровывали на заранее высушенный и взвешенный фильтр, которые помещали в сушильный шкаф. Затем фильтр охлаждали в эксикаторе до комнатной температуры, взвешивали. Повторяли сушку до постоянства массы фильтра с осадком.

Для подбора температуры сушки образцы осадка были высушены при температурах 120, 180, 200 °С и проанализированы методом ИК-Фурье спектроскопии. Оптимальная температура сушки для получения гравиметрической формы больше 180 °С, что определялось по минимальному пропусканию полосы поглощения 3000–3400 cm^{-1} , соответствующей кристаллической воде.

Для оценки правильности анализа использовали метод «введено-найденно» и проведён анализ стандартного раствора, содержащего 20 мг цинка. Обнаружено (20,6 ± 0,7) мг цинка.

Методика анализа успешно апробирована на лабораторном практикуме.

Литература

1. Белявская, Т.А. Практическое руководство по гравиметрии и титриметрии : учеб. пособие / Т. А. Белявская. – М. : Изд-во Моск. ун-та, 1986. – 159 с.
2. Шварценбах, Г. Комплексонометрическое титрование / Г. Шварценбах, Г. Флашка. – М. : Химия, 1970. – 360 с.

КИНЕТИКА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ АКРИЛОНИТРИЛА И
ЦИКЛОПЕНТАДИЕНА

В ПРИСУТСТВИИ СИНТЕТИЧЕСКОГО ЦЕОЛИТА КА

И.Ш. Якупов, Д.Ш. Фахретдинов, Я.Н. Аскарова,

Э.Р. Латыпова, Р.Ф. Галипов

ФГБОУ ВО «Башкирский государственный университет»,

450076, Россия, г. Уфа, ул. Заки Валиди, д. 32.

Email: dfahr9@mail.ru

В ходе исследований по установлению возможности управления селективностью некоторых реакций введением, из теоретически предсказанного набора [1, 2, 3], пористых материалов нами было проведено изучение кинетики реакции Дильса-Альдера с участием акрилонитрила (АН) и циклопентадиена (ЦПД) в присутствии цеолита КА. Реакцию проводили в присутствии 5% масс.цеолита КА при 23 °С. Расход акрилонитрила при образовании 5-норборнен-2-карбонитрила (НКН) определяли хроматографическим методом (внутренний стандарт – циклогексанон).

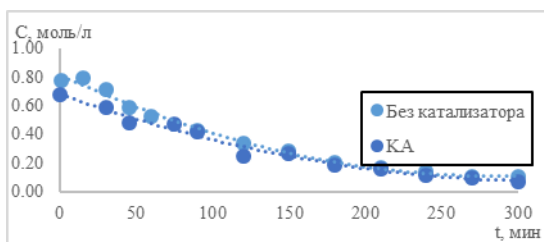


Рис. 1

Кинетическая кривая расхода АН (рис. 1) при конденсации акрилонитрила и циклопентадиена без катализатора и в присутствии цеолита КА при температуре 23 °С.

Установлено, что кинетическая кривая расходования АН при конденсации акрилонитрила и ЦПД в присутствии цеолита КА удовлетворительно ($R = 0.983$) линеаризуются в координатах $\ln C - t$, что свидетельствует о первом порядке реакции по акрилонитрилу. Рассчитанные значения констант скоростей (табл.1) расходования АН при взаимодействии акрилонитрила и ЦПД указывают на то, что использование цеолита КА в выше указанной реакции практически не ведет к изменению скорости расходования АН.

Таблица 1. Значения констант скоростей расходования АН.

№ п/п	Константа скорости реакции расхода АН, с ⁻¹
Без катализатора	$1,35 \cdot 10^{-4}$
КА	$1,30 \cdot 10^{-4}$

Литература

1. И.Ш. Якупов, Р.Ф. Калинкин, Д.Ш. Фахретдинов, Э.Р. Латыпова, И.В. Вакулин, Р.Ф. Талипов / Тезисы докладов VI Всероссийской (заочной) молодежной конференции "Достижения молодых ученых: химические науки", Уфа -2021, 154 стр.
2. И.Ш. Якупов, Р.Ф. Калинкин, Д.Ш. Фахретдинов, Э.Р. Латыпова, И.В. Вакулин, Р.Ф. Талипов / Тезисы докладов VI Всероссийской (заочной) молодежной конференции "Достижения молодых ученых: химические науки", Уфа -2021, 155 стр.
3. И.Ш. Якупов, Л.З. Халитова, Н.В. Яикбаева, Э.Р. Латыпова, И.В. Вакулин, Р.Ф. Талипов / Всероссийская научная конференция с международным участием "Современные проблемы органической химии", г. Уфа, 2021, С. 117.

© И.Ш. Якупов, Д.Ш. Фахретдинов, Я.Н. Аскарлова,
Э.Р. Латыпова, Р.Ф. Талипов, 2022 г.

УДК 544.4

КИНЕТИКА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ АКРИЛОНИТРИЛА И ЦИКЛОПЕНТАДИЕНА В ПРИСУТСТВИИ СИНТЕТИЧЕСКОГО ЦЕОЛИТА NaA

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

*ФГБОУ ВО «Башкирский государственный университет»,
450076, Россия, г. Уфа, ул. Заки Валиди, д. 32.*

Email: dfahr9@mail.ru

В ходе исследований по установлению возможности управления селективностью некоторых реакций введением, из теоретически предсказанного набора [1, 2, 3], пористых материалов нами было проведено изучение кинетики реакции Дильса-Альдера с участием акрилонитрила (АН) и циклопентадиена (ЦПД) в присутствии цеолита NaA. Реакцию проводили в присутствии 5% масс.цеолита NaA при 23 °С. Расход акрилонитрила при образовании 5-норборнен-2-карбонитрила (НКН) определяли хроматографическим методом (внутренний стандарт – циклогексанон).

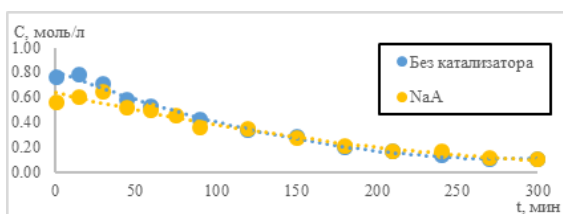


Рис. 1

Кинетическая кривая расхода АН (рис. 1) при конденсации акрилонитрила и циклопентадиена без катализатора и в присутствии цеолита NaA при температуре 23 °С.

Установлено, что кинетическая кривая расходования АН при конденсации акрилонитрила и ЦПД в присутствии цеолита NaA

удовлетворительно ($R = 0.987$) линеаризуются в координатах $\ln C - t$, что свидетельствует о первом порядке реакции по акрилонитрилу. Рассчитанные значения констант скоростей (табл.1) расходования АН при взаимодействии акрилонитрила и ЦПД указывают на то, что использование цеолита NaA в выше указанной реакции ведет к уменьшению скорости расходования АН, что согласуется с литературными данными [4].

Таблица 1. Значения констант скоростей расходования АН.

№ п/п	Константа скорости реакции расхода АН, с ⁻¹
Без катализатора	$1,35 \cdot 10^{-4}$
NaA	$1,07 \cdot 10^{-4}$

Литература

1. И.Ш. Якупов, Р.Ф. Калимкин, Д.Ш. Фахретдинов, Э.Р. Латыпова, И.В. Вакулин, Р.Ф. Талипов / Тезисы докладов VI Всероссийской (заочной) молодежной конференции "Достижения молодых ученых: химические науки", Уфа -2021, 154 стр.
2. И.Ш. Якупов, Р.Ф. Калимкин, Д.Ш. Фахретдинов, Э.Р. Латыпова, И.В. Вакулин, Р.Ф. Талипов / Тезисы докладов VI Всероссийской (заочной) молодежной конференции "Достижения молодых ученых: химические науки", Уфа -2021, 155 стр.
3. И.Ш. Якупов, Л.З. Халитова, Н.В. Яикбаева, Э.Р. Латыпова, И.В. Вакулин, Р.Ф. Талипов / Всероссийская научная конференция с международным участием "Современные проблемы органической химии", г. Уфа, 2021, С. 117.
4. S. Imachi, M. Onaka // Tetrahedron Letters 45 (2004) 4943-4946.

© И.Ш. Якупов, Д.Ш. Фахретдинов, Ш.М. Охиров,
Э.Р. Латыпова, Р.Ф. Талипов, 2022 г.

Секция III. Теоретические аспекты гетероатомных соединений и их превращений

УДК541.138

ВЛИЯНИЕ ЛИГНОСУЛЬФОНАТА НА КИНЕТИКУ ВОССТАНОВЛЕНИЯ КАТИОНОВ МЕДИ ЦИНКОВОЙ ПЫЛЬЮ

Е.И. Агеенко, А.В. Колесников

Челябинский государственный университет, Челябинск, Россия

Изучению процесса цементации посвящен ряд работ. Так, цементационная очистка растворов от примесей цинковой пылью находит применение в гидрометаллургии цинка при подготовке растворов для электролиза цинка.

Для проведения исследования использовали следующие реактивы и вещества: $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, цинковая пыль крупностью +0.063–0.2 мм, раствор лигносульфоната (20 г/л). В экспериментах использовали водные растворы $CuSO_4$ 0,05 Н, ЛСТ 80 мг/л при дозировках цинковой пыли 2 г/л. Анализ содержания меди в исходных и конечных растворах выполняли по методике, описанной в [1]. Опыты проводили при температурах 30, 40, 50°C и скорости перемешивания 100 об/мин.

Аналогично проводили серию опытов цементации меди цинком в присутствии ЛСТ в количестве 80 мг/л. В результате проведенной работы было показано отрицательное влияние ЛСТ на процесс восстановления меди цинковой пылью. По результатам формальной кинетики получены кажущиеся энергии активации, по данным которых можно было сделать заключение, что процесс цементации меди лимитируется диффузией. Отмечено о существовании предельной скорости перемешивания, которая в данных условиях составляла около 400 оборот/мин. Дальнейшее увеличение скорости перемешивания до 800 оборот/мин при температурах проведения процесса от 30 до 50°C увеличивало степень цементации меди только на 2–5% (см.табл).

Таблица. Влияние скорости перемешивания на степень цементации (α) меди в растворе

Скорость перемешивания, оборот/мин	α , %	Остаточное содержание меди в растворе, Н	α , %	Остаточное содержание меди в растворе, Н
	Без добавки ПАВ		С добавкой ЛСТ	
100	23,88±0,55	38,1±0,9	24,49±0,43	37,8±0,7
200	38,42±0,58	30,8±0,5	28,81±0,45	35,6±0,6
400	58,38±0,60	20,8±0,2	51,04±0,49	24,5±0,3
800	63,28±0,62	18,4±0,2	50,47±0,52	24,8±0,3

Литература

1. Колесников А.В., Цыганова И.В. Цементация меди металлическим цинком в растворе // Бутлеровские сообщения. 2018. Т.56. №10. С. 92 – 99.

© Е.И. Агеенко, А.В. Колесников, 2022 г.

О РАЗМЕРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИКАХ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНЫХ
КОМПЛЕКСОВ N-СУКЦИНИЛХИТОЗАНА С
ПОЛИДИАЛЛИЛДИМЕТИЛАММОНИЙ ХЛОРИДОМ

Б.Ф. Алмаев

Башкирский государственный университет, Уфа, Россия

В настоящее время по-прежнему актуальна проблема применения кислород- и азотсодержащих биологически активных соединений при создании систем таргетной доставки лекарственных препаратов. При этом использование биологически активных носителей, в том числе полисахаридов и их производных, например, натриевой соли N-сукцинилхитозана (СХТЗ) - позволяет в отдельных случаях уменьшать побочные эффекты лекарственных соединений и придавать носителю полезные эксплуатационные свойства (бактерицидное действие). Доступность и отсутствие токсического воздействия на организм связано с размером частиц носителей. Целью работы явилось изучение размеров агрегатов ПЭК СХТЗ с полидиаллилдиметиламмоний хлоридом (ПДАДМАХ) методом спектра мутности.

Для определения среднего радиуса (r , нм) частиц полиэлектролитных комплексов использовали метод спектра мутности [1]. Волновой экспонент (n) был получен из тангенса угла наклона графика $\lg(\lambda)=f(\tau)$. Затем были найдены значения коэффициента рассеяния (K) и относительного размера (α) по табличным данным, соответствующие полученным значениям n [1]. После чего были рассчитаны средние размеры частиц (r) по формулам:

$r = \frac{\alpha \cdot \lambda_{cp}}{2\pi\mu}$ (1), где λ_{cp} – средняя длина волны света, μ – динамическая вязкость;

В случае СХТЗ с более низкой М. М. (67 кДа) образуются достаточно крупные по размерам агрегаты (500-600 нм) за счёт гидрофобного взаимодействия между вторичными ПЭК. В случае использования СХТЗ с М. М. = 500 кДа также образуются крупные агрегаты ввиду большого числа полярных групп на поверхности частиц ПЭК. Смена порядка сливания растворов на обратный приводит к увеличению среднего радиуса частиц. Присутствие низкомолекулярного электролита (0,015 М) в ПЭК между СХТЗ и ПДАДМАХ приводит к незначительному уменьшению размеров образований, полученных непосредственно после смешения полиэлектролитов, что может быть связано с нарушением гидратной оболочки.

Литература

1. Кленин, В. И. Характеристические функции светорассеяния дисперсных систем / В. И. Кленин, С. Ю. Щеголев, В. И. Лаврушин ; науч. ред. С. Я. Френкель. — Саратов : Изд-во Саратовского ун-та, 1977.

© Б.Ф. Алмаев, 2022 г.

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОМ МОЛЕКУЛЯРНОГО
ДОКИНГА КОМПЛЕКСОВ ВКЛЮЧЕНИЯ ЦИКЛОДЕКСТРИНОВ С
КОНИФЕРИЛОВЫМ СПИРТОМ

Д.А. Болвинова^{1,2}, Е.Г. Одинцова²

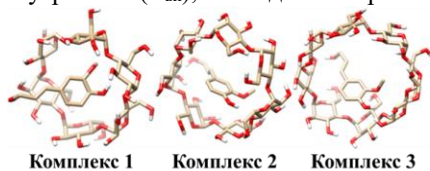
¹Ивановский государственный университет, Иваново, Россия

²Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия

Особенность циклодекстринов (ЦД) заключается в способности образовывать комплексы включения с различными соединениями, встраивая их в центральную полость. Известно, что при этом ЦД выступает в роли капсулы, что позволяет добиться благоприятных изменений физико-химических свойств вещества-гостя, таких как повышение растворимости, контролируемая скорость растворения, повышение стабильности [1].

Цель работы: изучить роль стерического фактора (соотношения размера внутренней полости ЦД с размером молекулы-гостя) при построении и моделировании комплексов включения α -, β -, γ -ЦД с конифероловым спиртом (КС): комплексы 1, 2, 3 на рис. 1, соответственно.

Методом молекулярного докинга проведен поиск оптимального положения молекулы КС в полости α -, β -, γ -ЦД и расчет энергии связывания ($E_{св}$) с использованием программного пакета AutoDock 4.2. Проводился анализ основных вкладов в энергию связывания: межмолекулярной ($E_{м}$), внутренней ($E_{вн}$), свободной энергий ($E_{своб}$) и энергий вращения ($E_{вр}$).



Комплекс 1 Комплекс 2 Комплекс 3

Энергия, ккал/моль	$E_{св}$	$E_{м}$	$E_{вн}$	$E_{вр}$	$E_{своб}$
Комплекс 1	-4.18	-5.67	-0.86	1.49	-0.86
Комплекс 2	-4.05	-5.54	-0.99	1.49	-0.99
Комплекс 3	-4.21	-5.70	-0.98	1.49	-0.98

Рисунок 1. Энергия связывания и её основные составляющие для комплексов включения КС с α -ЦД (1), β -ЦД (2) и γ -ЦД (3).

Энергии комплексов близки друг к другу, наибольшей энергией (по абсолютной величине) обладает комплекс 3, наименьшей – комплекс 2. Такое же соотношение наблюдается в величинах межмолекулярной энергии, которая дает основной вклад в энергию комплексов. Т. е. комплекс КС с γ -ЦД является наиболее, а комплекс с β -ЦД – наименее стабильным. Энергия вращения для всех рассматриваемых комплексов одинакова.

Литература

1. Manoj, M. N. The Cyclodextrins: A Review / M. N. Manoj, M.S. Dinesh, V.J. Parag // Journal of Current Pharmaceutical Research. – 2012. – Vol. 10. – N. 1. – P. 1-6.

© Д.А. Болвинова, Е.Г. Одинцова, 2022 г.

ВЛИЯНИЕ ОПТИМИЗАЦИИ ГЕОМЕТРИИ НА ЭНЕРГИЮ АКТИВАЦИИ РЕАКЦИИ ПРИНСА В ПРИСУТСТВИИ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

И.В. Вакулин, Д.А. Рахманов

Башкирский государственный университет, Уфа, Россия

В рамках уточнения ранее предложенной модели прогнозирования каталитической активности пористых материалов в реакции Принса [1-3], которая основана на расчёте энергий адсорбции замороженных структур переходных состояний (TSs) в порах, метод молекулярной механики был заменён на полуэмпирический метод PM3-D3. На примере π -комплекса и TS лимитирующей стадии образования 1,3-диоксана по реакции этилена с димером формальдегида, протекающей в полости одностенной углеродной нанотрубки (SWCNT), нами было оценено влияние типа структур интермедиатов и TSs («frozen» - замороженные геометрии, «relaxed» - оптимизированные геометрии) на величину энергии активации (E_a).

Согласно расчётным данным (Рис. 1) релаксация геометрий TS и π -комплекса незначительно сказывается на изменениях значений E_a . Очевидно, в рамках нашей модели «relaxed» структуры не имеют преимуществ по сравнению с «frozen» структурами.

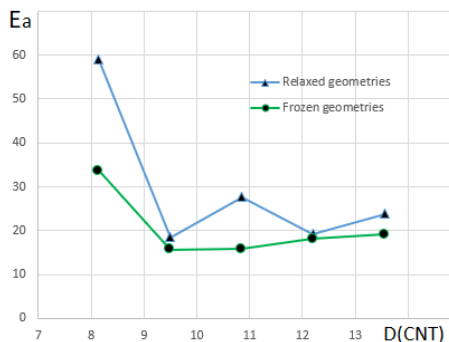


Рис. 1. Зависимость E_a (кДж/моль) реакции Принса от диаметра CNTs (Å) для замороженных и релаксированных геометрий

Литература

- Вакулин И.В. Влияние диаметра пор цеолитов на величину энергии активации образования 4-алкил-1,3-диоксанов по реакции Принса / И.В. Вакулин, П.А. Пасько, Р.Ф. Талипов, Г.Р. Талипова, О.Ю. Купова // Кинетика и катализ. 2019. Т. 60. № 3. С. 340-345.
- 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.

3. 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.

© И.В. Вакулин, Д.А. Рахманов, 2022 г.

УДК 544.162.7

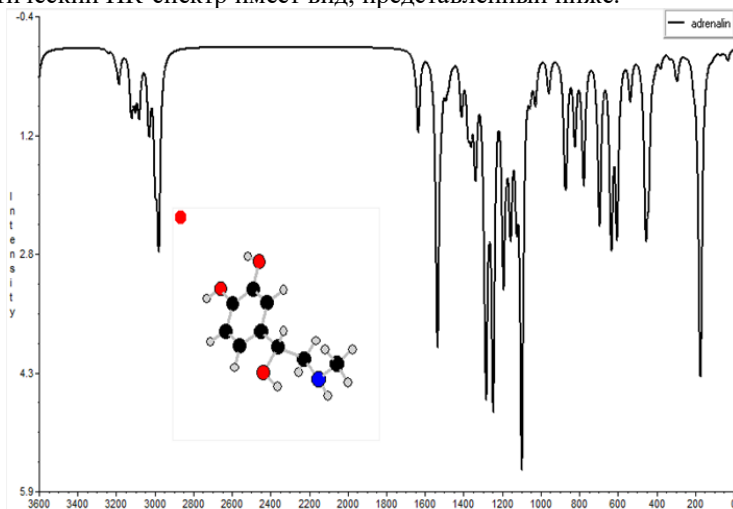
СИЛОВОЕ ПОЛЕ АДРЕНАЛИНА В КООРДИНАТАХ X_8^0

В.А. Воронков, А.В. Белик

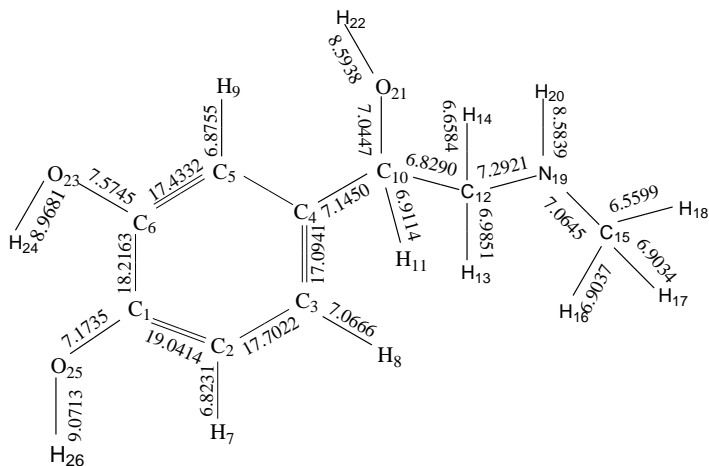
Челябинский государственный университет, Челябинск, Россия

Для регулирования жизнедеятельности человека существует много различных внутренних систем. Эндокринная система одна из них. Гормон адреналин важнейший в этой системе. Он оказывает сильное действие на сердечно-сосудистую систему, обмен веществ и другие функции организма [1,2]. Есть основания считать, что такая активность гормона тесно связана со строением соединения. Среди различных физико-химических характеристик молекул, используемых для оценки связи «структура-активность», большое значение имеет силовое поле соединения, которое полностью определяет его колебательный спектр.

В данной работе представлены квантово-химические расчеты, выполненные в рамках подхода DFT B3LYP с базисом 6-311++G(3d2f,3p2d) с использованием программы Gaussian в операционной системе Linux. Этот базис относительно новый для такого вида расчетов. Он показал приемлемые результаты для простых нитро- и аминокислотных соединений в сравнении с экспериментальными данными. Для молекулы адреналина теоретический ИК-спектр имеет вид, представленный ниже.



Расчеты силовых коэффициентов выполнены в координатах X_8^0 , которые были предложены Л.С.Маянцом и Г.Б.Шалтупером [3,4] для корректного решения спектральной задачи любых молекулярных систем. Полученные результаты обобщенных значений силовых коэффициентов [5] в $\text{mdyn}/\text{\AA}$ приведены на рисунке. Они позволяют получить наглядные представления о «жесткостях связей» в молекуле.



Литература

1. Жагипарова М. Е. Гормон Адреналин и его действия / М. Е. Жагипарова, А. Камынина, Д. Оспанова // Материалы международной практической конференции «X ТОРАЙГЫРОВСКИЕ ЧТЕНИЯ». – Павлодар, 2018. Том 7. – С. 87–91.
2. Зурабян С.Э.: Номенклатура природных соединений. – М.: ГЭОТАР-Медиа, 2008. – 208 с.
3. Mayants, L.S. Shaltuper, G.B. General methods of analysing molecular vibrations. //Journal of Molecular Structure, 1975. 24, p. 409-431.
4. Маянц, Л.С., Шалтупер Г.Б. Новый подход к полному расчету колебаний любых молекул. // Доклады АН СССР, 1972. 206, p. 657-660.
5. Белик А.В. Современные элементы вычислительной химии: монография. - Челябинск: Изд-во Челяб. гос. ун-та. 2013. -161с.

© В.А. Воронков, А.В. Белик, 2022 г.

КОНФОРМАЦИОННЫЕ ИЗОМЕРЫ ХЕЛАТНЫХ БИС- ФЕНИЛАЛАНИНАТОВ Cu(II)

М.Н. Галимов, Д.Р. Абдуллина, Т.В. Берестова
Башкирский государственный университет, Уфа, Россия

Хелатные N,O-комплексы Cu(II) обладают высокой биологической значимостью и применяются в разработке медицинских и лекарственных препаратов, поскольку играют ключевую роль в биохимических реакциях, протекающих в организме. Важным аспектом прогнозирования биологической активности фенилсодержащих комплексных соединений является установление их структуры и исследование конформационного состава различными физико-химическими методами анализа [1-3].

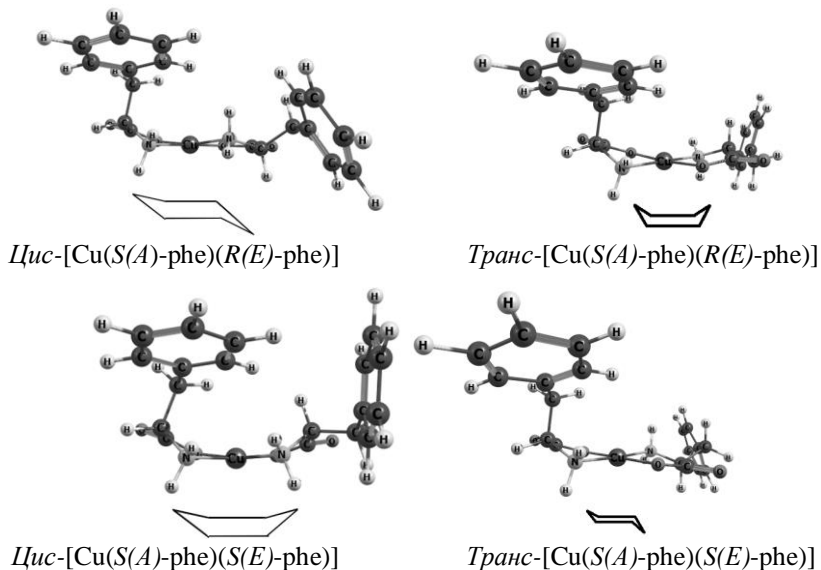


Рис. 1 Структура конформационных изомеров комплексов 1-2 по данным квантовохимического моделирования

В данной работе методами ИК спектроскопии МНПВО, РФА и квантовохимическим моделированием (метод M06, базисный набор 6-311+G(d)) изучена структура наиболее стабильных конформеров для *транс*- и *цис*-изомеров комплексов [Cu(*S*-phe)₂] (1) и [Cu(*S*-phe)(*R*-phe)] (2) (рис. 1).

Было установлено, что наиболее энергетически выгодными для аминокислотных фенилсодержащих бис-хелатов Cu(II) 1-2 являются *транс*-изомеры. Найдено, что конформационные изомеры *tal-tel* для комплексов 1 и 2 представляют собой структуру «ванна» или «кресло», (рис.1). Подобная

конфигурация хелатных колец возможна благодаря искажению плоско-квадратного каркаса хелатных колец относительно друг друга. Такое изменение структуры комплексных соединений обусловлено абсолютной конфигурацией (*S*, *R*) хирального центра лиганда и взаимным расположением лигандов относительно друг друга.

Литература

1. 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. – 229. - 117950.
2. 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.
3. 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). – 117.

© М.Н. Галимов, Д.Р. Абдуллина, Т.В. Берестова, 2022 г.

УДК 543.552.054.1

ЭНЕРГИЯ АДСОРБЦИИ КАК ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ ПАРАМЕТР ДЛЯ ПРОГНОЗИРОВАНИЯ ЭНАНТИОСЕЛЕКТИВНОСТИ ХИРАЛЬНОГО МОДИФИКАТОРА ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОГО СЕНСОРА

И.И. Галимов

Башкирский государственный университет, г. Уфа, Россия

Разработка энантиоселективных вольтамперометрических сенсоров является одним из важных направлений развития исследований в современной аналитической электрохимии. В настоящее время предложены различные стратегии получения таких сенсоров, и одной из них является модификация поверхности электрода введением хирального модификатора [1-5]. Этот метод прост, применим для широкого круга аналитов и обеспечивает хорошую чувствительность и энантиоселективность. К сожалению, до сих пор подбор наиболее эффективного хирального модификатора к заданному аналиту осуществляется опытным путем [6-8]. Это длительный и трудоемкий процесс. Очевидно, что методы теоретического прогнозирования могли бы значительно упростить поиск оптимального модификатора для данного аналита и расширить возможности энантиоселективной вольтамперометрии. Мы разработали методику теоретического прогнозирования оценки энантиоселективности хирального модификатора. Этот подход основан на расчетах энергий адсорбции на хиральных модификаторах *R*- и *S*-энантиомеров аналитов методами квантовой химии и молекулярной динамики. Различия между энергиями адсорбции можно рассматривать как количественный параметр, связанный с энантиоселективностью сенсора, обеспечиваемой хиральным модификатором. Также мы рассматривали возможность улучшения качества

корреляции за счет использования двухпараметрического уравнения, в котором в качестве второго параметра рассматривался размерный коэффициент, определяемый как отношение линейного размера аналита к диаметру полости ЦД или УНТ. Адекватность используемого подхода для оценки энантиоселективности вольтамперометрических сенсоров по разности энергий адсорбций энантиомеров аналита на хиральном модификаторе подтверждается сходными корреляционными зависимостями для хроматографической энантиоселективности [9].

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 SEWOBС
3. 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.
4. 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.
5. 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.
6. 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, 117. <https://doi.org/10.3390/inorganics10080117>.
7. Enantioselective Voltammetric Sensors Based on Amino Acid Complexes of Cu(II), Co(III), and Zn(II) / R. A. Zil'berg, L. R. Zagitova, I. V. Vakulin [et al.] // *Journal of Analytical Chemistry*. – 2021. – Vol. 76. – No 12. – P. 1438-1448. – DOI 10.1134/S1061934821120145.
8. Semi-empirical methods in RedOx potential calculations of substituted aromatic compounds: Parameterizations, solvation models, approximation by frontier molecular orbital energies / I. V. Vakulin, D. V. Bugaets, R. A. Zilberg, V. N. Maistrenko // *Electrochimica Acta*. – 2019. – Vol. 294. – P. 423-430. – DOI 10.1016/j.electacta.2018.09.126. – EDN GSRYRL.
9. Zilberg, RA, Vakulin, IV, Teres, JB, Galimov, II, Maistrenko, VN. Rational design of highly enantioselective composite voltammetric sensors using a computationally predicted chiral modifier. *Chirality*. 2022; 1-17. *Chirality*. 2022; 34:1472–1488. doi:10.1002/chir.23502.

© И.И. Галимов, 2022 г.

ОЦЕНКА СТАБИЛЬНОСТИ ПОЛИОКСОМОЛИБДАТА
КЕПЛЕРАТНОГО ТИПА С ПРИМЕНЕНИЕМ МЕТОДА МОНТЕ-КАРЛОЯ.Л. Люлинская¹, Д.А. Шиян¹, К.А. Терещенко¹,К.В. Гржегоржевский², Г.О. Охотников², Н.В. Улитин¹¹Казанский национальный исследовательский технологический
университет, Казань, Россия²Уральский федеральный университет им. первого Президента России
Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия

Одной из актуальных задач супрамолекулярной химии является создание наноразмерных контейнеров для доставки в организм человека биологически активных молекул с их последующим высвобождением при определенных физиологических условиях. В качестве возможного наноразмерного контейнера нами рассмотрен полиоксометаллат семейства Кеплератов,

$(\text{NH}_4)_{42}[\text{Mo}^{\text{VI}}_{72}\text{Mo}^{\text{V}}_{60}\text{O}_{372}(\text{CH}_3\text{COO})_{30}(\text{H}_2\text{O})_{72}] \cdot (\sim 300\text{H}_2\text{O}) \cdot (\sim 10\text{CH}_3\text{COONH}_4)$
(далее обозначен как $\{\text{Mo}_{132}\}$). Выбор $\{\text{Mo}_{132}\}$ связан с тем, что он обладает двумя важными свойствами – способностью к электрофоретическому транспорту через кожу и pH-зависимой деструкцией в водных средах. Именно в процессе деструкции $\{\text{Mo}_{132}\}$ должно происходить высвобождение помещенной внутрь него биологически активной молекулы. Поэтому оценка перспектив применения $\{\text{Mo}_{132}\}$ в роли наноразмерного контейнера требует проведения всестороннего исследования процесса его деструкции. Поскольку $\{\text{Mo}_{132}\}$ имеет сложную структуру, целью настоящей работы стала оценка количества связей, которые необходимо разрушить для разделения $\{\text{Mo}_{132}\}$ на два или более фрагментов. $\{\text{Mo}_{132}\}$ состоит из фрагментов двух типов. Фрагменты первого типа – это пентагональные бипирамиды $\{\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_7\}$, сочлененные через общие ребра с пятью октаэдрами $\{\text{Mo}^{\text{V}}\text{O}_6\}$ в экваториальной плоскости. Далее эти фрагменты условно называются узлами. Фрагменты второго типа – димолибденовые мостики $\{[\text{Mo}^{\text{V}}\text{O}(\text{O}\mu)_2\text{Mo}^{\text{V}}\text{O}]\text{COO}\} = \{\text{Mo}_2\}$, каждый из которых образован двумя октаэдрами Mo^{V} и стабилизирован бидентатным лигандом – остатком уксусной кислоты. Каждый узел связан 5-ю мостиками с соседними узлами. Каждый мостик связывает только 2 узла. Поэтому не очевидно, какое количество мостиков должно быть разрушено, чтобы все узлы прекратили быть связанными друг с другом непрерывной цепочкой химических связей. Достижение поставленной цели осуществили с помощью расчета, основанного на методе Монте-Карло. Структуру $\{\text{Mo}_{132}\}$ представили в виде математического графа (рис. 1). Случайным образом разрушали количество мостиков X в $\{\text{Mo}_{132}\}$ (порядковый номер разрушаемых мостиков генерировался случайным образом). Затем

оценивали связность получившегося графа за счет его обхода по алгоритму поиска в глубину. При этом определяли, на какое количество связанных графов распался исходный граф, изображенный на рис. 1. Для каждого количества разрушенных мостиков X этот расчет повторяли 1000 раз. Значения количества разрушенных мостиков X изменялось в диапазоне от 1 до 30. Таким образом была определена зависимость количества молекул Y , образующихся в результате разрушения количества мостиков X в $\{Mo_{132}\}$, от X (рис. 2).

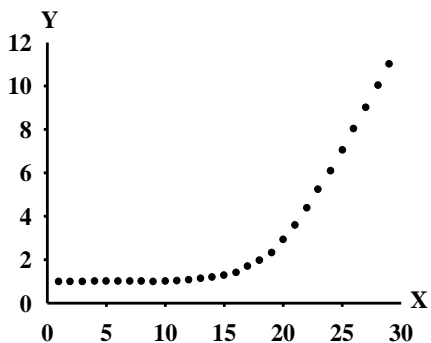
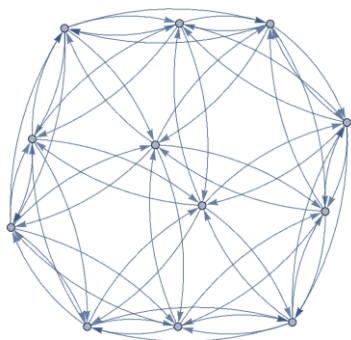


Рис. 1. Математический граф, отражающий структуру $\{Mo_{132}\}$ (точки показывают узлы, а ребра – мостики в структуре $\{Mo_{132}\}$)

Рис. 2. Зависимость количества молекул Y , образующихся в результате разрушения количества мостиков X в $\{Mo_{132}\}$, от X

В диапазоне значений X от 1 до 15 значение Y практически равнялось 1. То есть одна молекула $\{Mo_{132}\}$ существовала до разрушения мостиков и одна молекула продолжала существовать после их разрушения. Деструкции $\{Mo_{132}\}$ на отдельные фрагменты не наблюдалось. При значениях $X > 15$, значения Y становились заметно больше 1 (рис. 2). Таким образом, можно сделать вывод, что $\{Mo_{132}\}$ представляет собой достаточно устойчивую структуру, которая разрушается только при разрыве более чем половины мостиков в своем составе. Полученный результат в дальнейшем будет использован при создании кинетической модели деструкции $\{Mo_{132}\}$ для расчета времени разрушения $\{Mo_{132}\}$ в различных условиях (этот момент времени будет примерно соответствовать $X = 15$).

Работа выполнена при финансовой поддержке Академии наук Республики Татарстан (договор № 05-47-юГ от 28.04.2022).

© Я.Л. Люлинская, Д.А. Шиян, К.А. Терещенко, К.В. Гржегоржевский, Г.О. Охотников, Н.В. Улитин, 2022 г.

ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗРАБОТКИ ИНГИБИТОРОВ 15-ЛИПОКСИГЕНАЗЫ
КАК ПОТЕНЦИАЛЬНЫХ ПРОТИВОВОСПАЛИТЕЛЬНЫХ СРЕДСТВ

Ю.З. Мартынова, А.А. Озер, Я.О. Рассказова, В.Р. Хайруллина,
А.Г. Мустафин

Башкирский государственный университет, Уфа, Россия

Липоксигеназы - это семейство железосодержащих ферментов, катализирующих образование лейкотриенов из арахидоновой кислоты. Продукты липоксигеназы (LOX) являются важными медиаторами патофизиологии астмы, сердечных заболеваний и рака. Целью данной работы является моделирование гетероциклических соединений с выраженной ингибирующей активностью в отношении 15-липоксигеназы [1] и построение на их основе моделей QSAR (Quantitative Structure-Property Relationships). Исследования проводились с помощью программы GUSAR 2019 на основе двух обучающих и двух тестовых наборов в соответствии с методом, описанным в [2]. В результате шесть статистически значимых стабильных консенсусных моделей QSAR предсказывают численные значения IC_{50} для ингибиторов LOX (табл. 1). Они применимы для виртуального скрининга и поиска новых соединений. Кроме того, были определены структурные дескрипторы, позволяющие регулировать активность ингибиторов LOX.

Таблица 1. Характеристики и точность предсказания значений IC_{50} для консенсус-моделей M1-M6

OB _i	M _i	N	Дескриптор	F	R ² _{OB}	S.D.	Q ²	R ² _{ТВ}	V
OB1	M1	84	QNA	13.026	0.962	0.443	0.800	0.800	17
OB2	M3	86		9.851	0.954	0.486	0.758	0.875	18
OB1	M2	84	MNA	10.365	0.955	0.486	0.760	0.794	16
OB2	M5	86		8.242	0.954	0.511	0.734	0.861	18
OB1	M3	84	QNA и MNA	13.180	0.969	0.420	0.822	0.755	18
OB2	M6	86		11.486	0.965	0.440	0.807	0.836	19

N – число соединений в OB_i; R² – коэффициент детерминации; Q² – коэффициент корреляции; F – критерий Фишера; SD – стандартное отклонение; V – число переменных в конечном регрессионном уравнении.

Работа выполнена при поддержке гранта №19-73-20073 Российского научного фонда.

Литература

1. E. Pontiki, D. Hadjipavlou-Litina. Med. Res. Rev. 28 (2008) 39-117.
2. V. Khairullina, I. Safarova, G. Sharipova, Y. Martynova, A. Gerchikov. Molecules. 26 (2021) 421.

© Ю.З. Мартынова, А.А. Озер, Я.О. Рассказова,
В.Р. Хайруллина, А.Г. Мустафин, 2022 г.

МОЛЕКУЛЯРНЫЙ ДОКИНГ ПРОИЗВОДНЫХ УРАЦИЛА В АКТИВНЫЙ ЦЕНТР УРИДИНФОСФОРИЛАЗЫ

Ю.З. Мартынова, Л.И. Шарафитдиновна, В.Р. Хайруллина, А.Г. Мустафин
Башкирский государственный университет, Уфа, Россия

Вычислительный докинг находит применение для прогнозирования конформаций и свободных энергий связывания низкомолекулярных лигандов с белками. Этот метод широко используется для изучения механизмов взаимодействия лигандов с белками и является неотъемлемым при разработке лекарств нового поколения. Метод является достаточно быстрым, что обеспечивает виртуальный скрининг библиотек лигандов, содержащих десятки тысяч соединений.

Данная работа посвящена изучению стерической комплементарности 10 производных урацила с общей формулой, представленной на рис. 1, с активным центром уридинфосфорилазы. Уридинфосфорилаза — ключевой фермент метаболизма пиримидина. Он катализирует фосфорилирование уридина. В результате данной реакции образуются урацил и рибозо-1-фосфат. Высокая активность данного фермента наблюдается на фоне активного роста опухолевых клеток. Ингибирование уридинфосфорилазы опосредованно будет способствовать возникновению многочисленных мутаций в молекулах ДНК опухолевых клеток, что приведет к их гибели. Расчеты проводили методом молекулярного докинга с использованием программ AutoDock 4.2.6 и AutoDock Vina. В качестве модели белка была выбрана макромолекула с кодом 1rxs. В результате расчетов установлено, что в большинстве случаев в связывании лигандов с активным центром белка важную роль играют стэкинг-взаимодействия (π - π -stacking), в которых участвуют две аминокислоты: фениламин и фенилаланин.

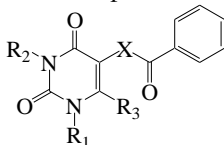


Рис. 1. Общая структурная формула производных урацила.

На основании расчетных данных можно заключить, что протестированные лиганды являются слабыми ингибиторами уридинфосфорилазы. Численное значение E_{bind} для них находится в интервале -7.34 – -5.56 ккал/моль. Расхождение в величине E_{bind} , и RMSD для одного и того же лиганда, рассчитанной с использованием оценочных функций AutoDock 4.2 и AutoDock Vina, не превышает 2,5 ккал/моль и 3.0 Å соответственно.

Работа выполнена при поддержке гранта №19-73-20073 Российского научного фонда.

© Ю.З. Мартынова, Л.И. Шарафитдиновна,
В.Р. Хайруллина, А.Г. Мустафин, 2022 г.

УДК. 544.165:615.22

МОЛЕКУЛЯРНЫЙ ДОКИНГ ПРОИЗВОДНЫХ УРАЦИЛА В АКТИВНЫЙ ЦЕНТР ДЕЗОКСИУРИДИНТРИФОСФАТАЗЫ

Ю.З. Мартынова, А.Г. Шульц, В.Р. Хайруллина, А.Г. Мустафин
Башкирский государственный университет, Уфа, Россия

С помощью молекулярного докинга были получены результаты позиционирования 10 лигандов с общей структурной формулой (Рис.1) в активном центре дезоксиуридинтрифосфатазы (dUTPase). В ходе выполненных исследований с использованием оценочной функции программного пакета AutoDock 4.2.6, определены активные оптимальные конформации для всех лигандов в активном центре dUTPase и установлены численные значения эффективности связывания этих лигандов с активным центром фермента.

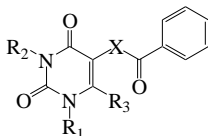


Рис.1 Общая структурная формула лигандов.

В качестве предпочтительных докинг-решений выбирали те конформации лигандов, которые находились в энергетически выгодном состоянии. В результате молекулярного докинга для 10 лигандов оценены термодинамические характеристики связывания (E_{bind} и K_{inh}) с активным центром dUTPase. Значения E_{bind} лежат в интервале -6,29 - -4,24 ккал/моль, K_{inh} в интервале 24,55-775,4 мкмоль.

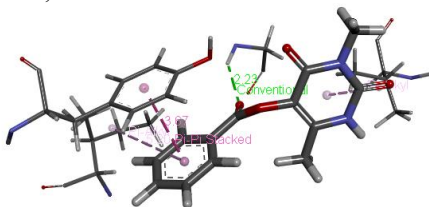


Рис. 2 Взаимодействия лигандов с аминокислотными остатками.

Выявлено, что у всех лигандов наблюдаются гидрофобные взаимодействия с аминокислотным остатком TYR105 (pi-pi-staking), а также с двумя аминокислотами VAL65 и ILE101 (pi-Alkyl) (Рис. 2).

Работа выполнена при поддержке гранта №19-73-20073 Российского научного фонда.

Литература

1. <https://www.rcsb.org/>
2. <http://autodock.scripps.edu/>

© Ю.З. Мартынова, А.Г. Шульц, В.Р. Хайруллина, А.Г. Мустафин, 2022 г.

БИОЛОГИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ВТОРИЧНЫХ АМИНОВ НА ОСНОВЕ АЛАНИНА

К.С. Новикова, Н.А. Магдалинова, М.В. Ключев
Ивановский государственный университет, Иваново, Россия

Разработка и поиск новых биологически активных соединений одна из основных направлений современной науки, для решения задач которой широко применяется компьютерное прогнозирование. Известен целый ряд лекарственных веществ, полученных на основе аминокислот. В данной работе проведено прогнозирование спектра биологической активности вторичных аминов на основе аминокислот с применением компьютерной программы PASS Online [1]. Некоторые результаты биологической активности рассматриваемых объектов, которые могут быть синтезированы в реакции каталитического гидрогенизационного аминирования аланином следующих альдегидов: пропаналя (1), гептаналя (2), октаналя (3), изомаляного альдегида (4), 3-метилбутаналя (5), 2-этилбутаналя (6) и 2-метилпентаналя (7) представлены в таблице.

Таблица

Биологическая активность вторичных аминов на основе аланина

№	Saccharopepsin inhibitor	Mucositis treatment	Phobic disorders treatment	Antiseborrheic treatment	G-protein-coupled receptor kinase inhibitor	Beta-adrenergic receptor kinase inhibitor
1	0,925	0,890	0,892	0,822	0,936	0,936
2	0,938	0,928	0,888	0,762	0,950	0,950
3	0,938	0,928	0,888	0,762	0,950	0,950
4	0,929	0,757	0,919	0,841	0,874	0,874
5	0,941	0,802	0,934	0,813	0,893	0,893
6	0,924	0,790	0,918	0,811	0,885	0,885
7	0,922	0,783	0,893	0,796	0,878	0,878

Таким образом, исследуемые вторичные амины на основе аланина могут проявлять разнообразную биологическую активность с высокой вероятностью ($P_a > 0,75$): Saccharopepsin inhibitor, Mucositis treatment, Phobic disorders treatment, Antiseborrheic treatment, G-protein-coupled receptor kinase inhibitor, Beta-adrenergic receptor kinase inhibitor. Кроме этого, отсутствие цитотоксичности делает их перспективными для дальнейшей фармакологической апробации.

Литература

1. Predictiveservices PASS online [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.pharmaexpert.ru/PASSOnline/index.php>, свободный.

© К.С. Новикова, Н.А. Магдалинова, М.В. Ключев, 2022 г.

УДК 541.49

МОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА ФТАЛОЦИАНИНА В СРЕДЕ РАСТВОРИТЕЛЯ ПО ДАННЫМ КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИХ РАСЧЕТОВ

К.А. Шарова, Н.А. Магдалинова, М.В. Клюев

Ивановский государственный университет, Иваново, Россия

Красители с давних времен играют важную роль в различных областях промышленности. Интересным классом являются фталоцианиновые красители. Они имеют красивые яркие цвета, обладают исключительной химической стабильностью, а также светопрочностью.

В работе проведено изучение молекулярной структуры тетра-(4-*трет*-бутил-5-нитро)фталоцианина (рис.) в среде растворителя (этанол) с использованием поляризационной континуальной модели РСМ (Polarizable Continuum Model) методом DFT/B3LYP/6-31G(d) [1] и теории NBO [2].

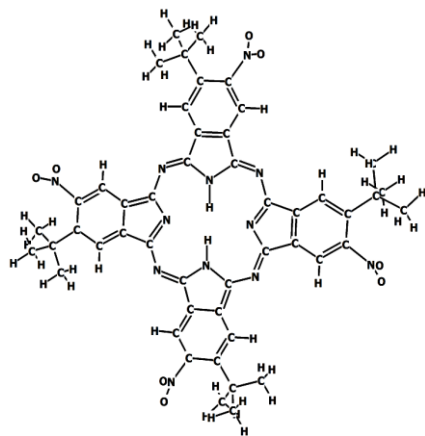


Рис. Структура молекулы тетра-(4-*трет*-бутил-5-нитро)фталоцианина

Также, в среде этанола наблюдается изменение значений заряда на атомах кислорода в нитрогруппах, они становятся более отрицательными, что отражается и на суммарном заряде нитрогрупп, он понижается.

Анализ результатов квантово-химического моделирования показал, что в среде этанола в молекуле тетра(4-*трет*-бутил-5-нитро)фталоцианина изменяются геометрические параметры, а также энергетические и электронные характеристики.

Дипольный момент, энергии ВЗМО и НСМО молекулы увеличиваются.

Длины связей, валентные и торсионные углы меняются незначительно, за исключением валентного угла O-N-O нитрогруппы и торсионного

угла O-N-C-C. Также, в среде этанола наблюдается изменение значений заряда на атомах кислорода в нитрогруппах, они становятся более отрицательными, что отражается и на суммарном заряде нитрогрупп, он понижается.

Литература

1. Granovsky A.A. // PCGAMESS version 7.1(Firefly)/<http://classic.chem.msu.su/gran/gamess/index.html>
2. NWChem/ http://www.nwchem-sw.org/index.php/Main_Page

© К.А. Шарова, Н.А. Магдалинова, М.В. Клюев, 2022 г.

УДК 547.8

ПОИСК НОВЫХ ПОТЕНЦИАЛЬНЫХ ИНГИБИТОРОВ EGFR С МУТАЦИЯМИ L858R/T790M МЕТОДОМ МОЛЕКУЛЯРНОГО ДОКИНГА

А.Б. Швецов, А.В. Семенов, О.И. Балакирева

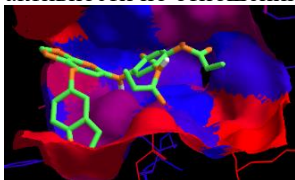
Мордовский государственный университет, Саранск, Россия

Онкологические заболевания в настоящее время являются одними из наиболее социально значимых патологий. В частности, наибольший процент смертности от онкологических заболеваний приходится на рак лёгкого. Подавляющее большинство (более 80 %) случаев рака легкого принадлежит к немелкоклеточному раку (НМРЛ). Установлено, что важнейшую роль в патогенезе НМРЛ играет рецептор эпидермального фактора роста человека EGFR, принадлежащий к семейству рецепторов тирозинкиназ ErbB. Исследования показали, что мутации в гене EGFR занимают ведущую роль в патогенезе НМРЛ, обуславливая повышенную активность EGFR.

Отметим, что одним из подходов в борьбе с НМРЛ является использование низкомолекулярных ингибиторов, способных воздействовать на мутантную тирозинкиназу и не действующих на тирозинкиназу дикого типа [1].

К настоящему времени известно четыре поколения ингибиторов EGFR, к которым относятся такие ингибиторы как Осимертиниб, Афатиниб, Дакомотиниб [2]. В связи с тем, что существующие ингибиторы имеют определенные недостатки, актуальной задачей является поиск новых структур.

В рамках данной работы были смоделированы 20 новых производных имидазопиридина и протестированы *in silico* на предмет ингибирующей активности по отношению к мутантной тирозинкиназе



Для проведения процедуры молекулярного докинга использовали рентгеноструктурные данные киназы (pdb:5HG7). Для 13 соединений показана более высокая энергия связывания по сравнению с прототипом Роцилетинибом. Наилучшими параметрами связывания обладает соединение (13).

Литература

1. Еникеев Р.Ф., Гордиев М.Г., Моммаева М.С. Тестирование EGFR-мутаций при раке лёгкого. Собственный опыт // Поволжский онкологический вестник. – 2012. - № 4, с. 33-38.
2. Yu H.A., Riely G.J. Second-Generation Epidermal Growth Factor Receptor Tyrosine Kinase Inhibitors in Lung Cancers. Journal of the National Comprehensive Cancer Network. - 2013. – V. 11. – P. 161–169.
3. Raymond M., Finlay V., Anderton M. Discovery of a Potent and Selective EGFR Inhibitor (AZD9291) of Both Sensitizing and T790M Resistance Mutations That Spares the Wild Type Form of the Receptor // Journal of Medicinal Chemistry. - 2014. - Vol. 57. - P. 8249–8267.

© А.Б. Швецов, А.В. Семенов, О.И. Балакирева, 2022 г.

КИНЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ НАПРАВЛЕННОЙ
ДЕСТРУКЦИИ ПОЛИОКСОМОЛИБДАТА КЕПЛЕРАТНОГО ТИПА
Д.А. Шиян¹, Я.Л. Люлинская¹, К.А. Терещенко¹, К.В. Гржегоржевский²,
Г.О. Охотников², Н.В. Улитин¹

¹Казанский национальный исследовательский технологический
университет, Казань, Россия

²Уральский федеральный университет им. первого Президента России
Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия

Полиоксомолибдаты представляют собой высокосимметрические многозарядные полианионы, перспективные с точки зрения их практического применения в областях катализа и медицины. Полиоксомолибдаты катализируют реакции селективного окисления, а также могут играть роль линкеров для адресной доставки лекарственных средств в организм человека или служить аналогами ферментативных комплексов для биовизуализации. Во всех этих случаях важно знать, насколько молекулы полиоксомолибдатов стабильны, каково их время жизни. Например, наноядра для адресной доставки лекарств не должны разрушаться (деструктурировать) до того момента, пока они не дойдут до необходимого органа. Однако физико-химические свойства, поведение и устойчивость полиоксомолибдатов в различных средах не были исследованы в полной мере. В связи с этим наибольший практический интерес для дальнейшего установления границ применения полиоксомолибдатов представляет исследование деструкции таких структур.

Процесс деструкции полиоксомолибдатов экспериментально исследовали в работе [1] на примере находящегося в водном растворе Кеплерата

$(\text{NH}_4)_{42}[\text{Mo}^{\text{VI}}_{72}\text{Mo}^{\text{V}}_{60}\text{O}_{372}(\text{CH}_3\text{COO})_{30}(\text{H}_2\text{O})_{72}] \cdot (\sim 300\text{H}_2\text{O}) \cdot (\sim 10\text{CH}_3\text{COONH}_4)$
(далее обозначен как $\{\text{Mo}_{132}\}$). В работе [1] показали, что оптическая плотность раствора, находящегося под действием облучения света с длиной волны 455 нм, в среднем снижается с течением времени. Однако это снижение немонотонное. Временная зависимость оптической плотности раствора содержит чередующиеся участки возрастания и падения этой характеристики, что свидетельствует о возможности протекания автоколебательного химического процесса в системе. Поэтому вопрос о механизме деструкции полиоксомолибдатов в настоящее время открыт, что является препятствием на пути разработки принципов управления их направленной деструкцией. Целью настоящей работы стало кинетическое моделирование процесса деструкции $\{\text{Mo}_{132}\}$, что предполагает поиск механизма и создание кинетической модели процесса и идентификацию

констант скоростей его реакций с применением математической теории устойчивости.

В результате исследования впервые предложен и обоснован с помощью кинетического моделирования механизм деструкции полиоксомолибдата $\{Mo_{132}\}$ в водном растворе. Механизм включает в себя 4 стадии: 1) некаталитическая деструкция связей между фрагментами полиоксомолибдата; 2) восстановление связей между фрагментами полиоксомолибдата; 3) каталитическая деструкция связей между фрагментами полиоксомолибдата; 4) увеличение концентрации O_2 как за счет окисления анион-радикалов $O_2^{\cdot-}$, так и за счет диффузии O_2 из газовой фазы в водный раствор полиоксомолибдата. Разработана кинетическая модель рассматриваемого процесса. Показано, что низкая остаточная концентрация O_2 в растворе приводит к преобладанию восстановления связей над деструкцией связей в полиоксомолибдате. В то же время подъем (возврат) концентрации O_2 в растворе до некоторого «критического» значения вновь запускает лавинообразную (за счет наличия автокаталитической реакции) деструкцию связей в полиоксомолибдате.

Работа выполнена при финансовой поддержке Академии наук Республики Татарстан (договор № 05-47-юГ от 28.04.2022).

Литература

1. Grzhegorzhevskii, K.V. Prerequisites and prospects for the development of novel systems based on the Keplerate type polyoxomolybdates for the controlled release of drugs and fluorescent molecules / K.V. Grzhegorzhevskii, N.S. Shevtsev, A.R. Abushaeva, D.S. Chezganov, A.A. Ostroushko // Russ. Chem. Bull. – 2020. – V. 69(4). – P. 804-814. <https://doi.org/10.1007/s11172-020-2836-1>.

© Д.А. Шиян, Я.Л. Люлинская, К.А. Терещенко, К.В. Гржегоржевский, Г.О. Охотников, Н.В. Улитин, 2022 г.

УДК 544.15

ВЛИЯНИЕ ДИАМЕТРА НАНОТРУБОК НА ЭНЕРГИЮ СТАБИЛИЗАЦИИ ПЕРЕХОДНОГО СОСТОЯНИЯ ОБРАЗОВАНИЯ 5-НОРБОРНЕН-2-КАРБОНОВОГО АНГИДРИДА

И.Ш. Якупов, Д.Ш. Фахретдинов, Ш.М. Охиров, Э.Р. Латыпова,
И.В. Вакулин, Р.Ф. Талипов

ФГБОУ ВО «Башкирский Государственный Университет», Уфа, Россия

Было рассмотрено влияние диаметра пор нанотрубок на энергию стабилизации переходного состояния (ПС) при образовании 5-норборнен-2-карбонowego ангидрида в результате взаимодействия циклопентадиена с малеиновым ангидридом, также на стереоселективность рассматриваемого процесса. Согласно расчетным данным энергия адсорбции (E_{ads} , кДж/моль),

которая соответствует энергии стабилизации ПС, наименьшая при значении диаметра нанотрубки 10,36 Å для эндо-НКА и 10,24 Å для экзо-НКА (рис. 1). Значения энергии адсорбции при этом равны -172,12 кДж/моль и -173,46 кДж/моль, соответственно, что свидетельствует об отсутствии эндо-экзо селективности процесса при использовании нанотрубок в вышеуказанной реакции.

Квантово-химические расчеты переходных состояний эндо/экзо изомеров 5-норборнен-2-карбонового ангидрида были проведены методом ВЗLYP/6-31G(d,p) в программе «FireFly». Энергия адсорбции рассчитана в программе Material Accelrys Studio 8.0.

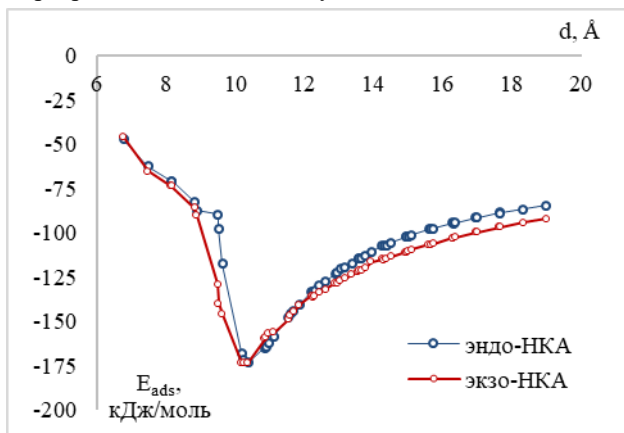


Рис. 1. Зависимость энергии адсорбции E_{ads} переходного состояния образования эндо- и экзо-5-норборнен-2-карбонового ангидрида от диаметра нанотрубок d .

© И.Ш. Якупов, Д.Ш. Фахретдинов, Ш.М. Охиров, Э.Р. Латыпова, И.В. Вакулин, Р.Ф. Талипов, 2022 г.

Секция IV. Химия глазами школьников

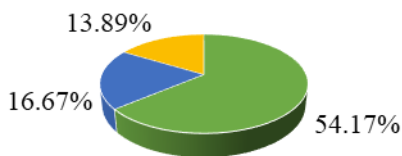
К сожалению, привычной ситуацией для научных сотрудников и преподавателей технических дисциплин является тот факт, что многие люди, чья деятельность не связана с наукой, относятся к опыту изучения химии в школе или университете, как правило, негативно. В целом в обществе можно наблюдать тенденцию к восприятию химии, как чего-то сложного, нерешаемого, создающего трудности. Кроме того, само слово «химия» часто наталкивает людей на мысли о чём-то токсичном, опасном или вредном для здоровья.

В связи с вышеперечисленными обнаруженными закономерностями для анализа уровня заинтересованности в познании естественных наук среди школьников, только что начавших изучение курса химии, был проведён опрос на тему «Ассоциации с химией».

По итогам опроса трёх восьмых классов, в которых суммарное количество обучающихся равно 72, получены следующие цифры:

Вариант ответа	«позитивные»	«негативные»	«нейтральные»
Количество человек	39	12	10
Всего опрошено	72		

Результаты опроса, %



■ позитивные ■ негативные ■ нейтральные

Таким образом, можно сделать вывод о том, что у молодого поколения более лояльное отношение к химии, как к науке и сформированы более положительные представления о ней, нежели у людей более старшего возраста. Данный факт может послужить темой для дальнейших исследований.

При переходе от неорганической к органической химии учитель должен обеспечить преемственность между этими курсами, что многократно осложняется ввиду того, что многие понятия, сформированные ранее, претерпевают значительные изменения. Например, химические свойства органических соединений зависят не только от класса соединений, но и от строения молекул, что ранее практически не рассматривается. Также при записи реакций в органической химии необходимо точно указывать условия их протекания (в неорганической химии учащиеся встречались лишь с малым перечнем каталитических и термических реакций), понятие «аллотропия» сменяется новым понятием «изомерия» и т.д. Соответственно, учителю при смене курсов необходимо дополнительно корректировать, дополнять и усложнять знания, полученные ранее по неорганической химии, что, несомненно, увеличивает информационную нагрузку на учащихся.

Таким образом, перед учителем возникает проблема качественного усвоения детьми большого объема теоретического материала. Единственный способ разрешения данной проблемы – это нахождение методики, дающей наиболее эффективный результат, выраженный в более полном и прочном усвоении учащимися знаний.

Одной из таких методик является «Конструктор задач» Илюшина Л.С. на основе таксономии полного усвоения знаний Б. Блума, состоящей из 6 ступеней. Предложенная нами схема для разработки ситуационных задач, а также работы с ними (рис.1) предоставляет возможность учителю оперативно конструировать с ее помощью различные комплексные задания, а положенная в их основу таксономия Б. Блума обеспечивает у учащихся наиболее полное усвоение и запоминание полученной информации. Также важно отметить исключительную роль ситуационных задач, способствующих не только развитию мыслительных операций обучающихся, но и приобретению ими жизненного опыта, формированию ключевых компетенций.

Рис.1. Структура ситуационной задачи



ВЛИЯНИЕ ИНГИБИРУЮЩЕЙ КОМПОЗИЦИИ
«АГИДОЛ-1 + ДИФЕНИЛФЕНИЛЕНДИАМИН» НА РЕАКЦИЮ
ОКИСЛЕНИЯ ЭТИЛБЕНЗОЛА

А.И. Гатиятуллина, Г.Г. Гарифуллина, Р.Н. Насретдинова
ФГБОУ ВО Башкирский государственный университет, г. Уфа, Россия

В практике торможения окислительных процессов большое значение имеет явление синергизма, состоящего во взаимном усилении эффективности действия антиоксидантов в их смеси. Синергизм наблюдается для пар ингибиторов, относящихся к ингибиторам разных типов, например для пары ингибиторов, из которых один тормозит окисление, реагируя с пероксидными радикалами, а другой разлагает образующийся гидропероксид гетеролитически без образования свободных радикалов. Известны случаи синергизма и для пар ингибиторов одного и того же типа.

Окисление углеводов, спиртов, кислот, жиров кислородом воздуха представляет собой цепной процесс. Цепи превращений осуществляются с участием активных свободных радикалов – перекисных (RO_2), алкоксильных (RO), алкильных (R). Механизм действия наиболее распространённых антиоксидантов состоит в обрыве реакционных цепей: молекулы антиоксиданта взаимодействуют с активными радикалами с образованием малоактивных радикалов ингибитора. Роль таких антиоксидантов состоит в уменьшении концентрации свободных радикалов в окисляющейся системе. Антиокислительную активность изученных соединений оценивали по степени снижения начальной скорости поглощения кислорода при окислении модельного субстрата в его присутствии. В качестве измерительного инструмента использовали универсальную манометрическую дифференциальную установку (УМД). Установка предназначена для прецизионного измерения в условиях агрессивных сред. Измерительная часть УМД выполнена в виде двух идентичных половин, одна из которых служит эталоном для рабочей половины, что способствует снижению физических шумов. УМД позволяет измерять перепады давления в диапазоне 0–50 мм.рт.ст. Динамика измерения давления фиксируется в виде аналогового сигнала на ленте самописца.

В качестве модельного субстрата окисления использовали этилбензол. Инициатором окисления служил азодиизобутиронитрил (АИБН), которого очищали перекристаллизацией из 96%-ого этилового спирта до достижения

кинетической степени чистоты. В качестве ингибиторов были изучены: 4-метил-2,6-дитретбутиллфенол (агидол-1) и дифенилфенилендиамин (ДФФД).

В отсутствии ингибирующих добавок кинетическая кривая поглощения кислорода этилбензола имеет линейный вид, порядок реакции по кислороду равен нулю, реакция протекает в кинетическом режиме, цепи окисления ведут пероксильные радикалы этилбензола.

Добавки как агидола-1, так и дифенилфенилендиамина приводят к снижению скорости поглощения кислорода. Совместное введение соединений 4-метил-2,6-дитретбутиллфенол и ДФФД в окисляющийся этилбензол приводит к экстремальному изменению скорости поглощения кислорода от состава добавленной ингибирующей композиции. При соотношении концентрации 1:1 наблюдается минимальное значение скорости поглощения кислорода. Таким образом, для системы 4-метил-2,6-дитретбутиллфенол и ДФФД проявляется синергизм совместного действия двух ингибиторов окисления. Исходя из литературных данных известно, что агидол-1 и ДФФД являются эффективными ингибиторами на пероксильные радикалы. По этой причине добавки обоих соединений усиливают эффект торможения радикально-цепного окисления этилбензола. Исследованная ингибирующая композиция может эффективно тормозить как нежелательные процессы жидкофазного окисления органических соединений, так и процессы деструкции полимерных изделий.

© А.И. Гатиятулина, Г.Г. Гарифуллина, Р.Н. Насретдинова, 2022 г.

АНТИОКИСЛИТЕЛЬНАЯ АКТИВНОСТЬ НОВЫХ ТЕРПЕНОИДОВ В
МОДЕЛЬНОЙ РЕАКЦИИ ЖИДКОФАЗНОГО ОКИСЛЕНИЯ
ЭТИЛБЕНЗОЛА

А.М. Гумерова, В.С. Шатрова, Г.Г. Гарифуллина, Р.Н. Насретдинова
ФГБОУ ВО Башкирский государственный университет, г. Уфа, Россия

В последние годы в медицине все больше используются синтетические лекарственные препараты, так как растительный мир является неиссякаемым источником высокоэффективных биологически активных веществ и прекрасным сырьем для фармацевтической промышленности. Наиболее перспективный путь поиска экологически безопасных физиологически активных соединений - это выделение их из растительного сырья, а также химический синтез аналогов и производных природных соединений.

В связи с этим в последние годы интерес к растительным препаратам возрос во всем мире. Об эффективном использовании производных бетулиновой кислоты известно из различных источников зарубежной и российской литературы. В настоящее время производные бетулиновой кислоты используют для лечения различных заболеваний. Из-за особенностей строения они обладают широким спектром биологических воздействий в фармации для создания новых лекарственных препаратов. Они являются носителями противовоспалительной, жаропонижающей и антиаллергической активности. Углеродные цепи ряда производных бетулиновой кислоты являются ключевыми промежуточными продуктами в биосинтезе стероидных гормонов, холестерина, убихинона, долихола, ферментов, витамина D.

Производные бетулиновой кислоты являются многочисленной группой веществ, которые превосходят по числу представителей все другие классы природных соединений, что позволяет осуществлять поиск новых биосинтетических путей их получения и изучения свойств этих соединений. Важнейшим свойством новых биологически активных соединений является их антиокислительное свойство.

Антиокислительную активность новых синтезированных в ИОХ производных бетулиновой кислоты оценивали на примере модельной реакции инициированного окисления этилбензола при температуре $T = 348$ К. Эффективность действия изученных соединений оценивали по снижению скорости поглощения кислорода в присутствии добавок изучаемых соединений.

В качестве измерительного инструмента использовали универсальную манометрическую дифференциальную установку. Антиокислительная активность оценивалась по степени снижения начальной скорости поглощения кислорода при окислении субстрата. В отсутствие ингибирующих добавок кинетическая кривая поглощения кислорода этилбензола имеет линейный вид, т.е. порядок реакции по кислороду нулевой, скорость реакции не зависит от концентрации кислорода, следовательно, реакция окисления этилбензола протекает в кинетическом режиме. Цепи окисления ведут пероксильные радикалы этилбензола.

В присутствии ингибиторов сохраняется радикально-цепной механизм окисления субстрата. Зависимости между величиной поглощения кислорода и концентрацией ингибитора показала, что с увеличением концентрации скорость процесса уменьшается. В режиме радикально-цепного процесса окисления справедливо следующее соотношение между скоростью поглощения кислорода и концентрацией добавленного соединения:

$$F = \frac{V_0^0}{V_0} - \frac{V_0}{V_0^0} = fk_{in}[\ln H] / \sqrt{2k_6 V_i}$$

где V_0 и V_0^0 – скорость поглощения кислорода этилбензолом без добавок и в присутствии добавок производных бетулиновой кислоты; k_6 и k_7 – константы скорости взаимодействия пероксильных радикалов этилбензола в реакциях квадратичного обрыва цепей и в реакции с молекулой ингибитора соответственно. V_i – скорость образования радикалов из инициатора; f – стехиометрический коэффициент ингибирования, показывает число радикалов, которые погибают на одной молекуле ингибитора.

Действительно, результаты эксперимента по поглощению кислорода этилбензолом удовлетворительно спрямляются в координатах данного уравнения, что позволило вычислить эффективную константу скорости ингибирования fk_7 для исследованных трех производных бетулиновой кислоты. Величины fk_7 для изученных производных бетулиновой кислоты находятся в интервале от $1,4 \cdot 10^2$ до $1,8 \cdot 10^3$ л/моль*с. Таким образом, производные бетулиновой кислоты проявляют ингибирующее действие на реакцию инициированного окисления этилбензола, их можно отнести к классу слабых ингибиторов.

© А.М. Гумерова, В.С. Шатрова, Г.Г. Гарифуллина, Р.Н. Насретдинова, 2022 г.

УДК 541.128:66.094.373

ЭФФЕКТ СИНЕРГИЗМА ДЛЯ ИНГИБИРУЮЩЕЙ КОМПОЗИЦИИ
«АГИДОЛ-2 + ФОСФИТ-168»

А.Е. Шумакова, Г.Г. Гарифуллина, Р.Н. Насретдинова
ФГБОУ ВО Башкирский государственный университет, г. Уфа, Россия

Ингибиторы окисления (антиоксиданты) широко используются для стабилизации пластмасс и синтетических волокон, каучуков и смазочных материалов, углеводородного топлива, растворителей, полупродуктов органического синтеза и пищевых продуктов.

Агидол-2 (метилен-бис(4-метил-6-третбутилфенол))- антиоксидант-стабилизатор широкого спектра действия. Используется при стабилизации резин каучуков, нефтепродуктов, пластмасс, волокон, в лакокрасочной промышленности.

Фосфит-168 (трис-(2,4-ди-tert-бутилфенил)- фосфит) это стабильный фосфит, действующий как стабилизатор переработки и являющийся вторичным антиоксидантом. Фосфит реагирует с гидроперекисями, образуя нерадикальные продукты, вызывая тем самым, разложение гидроперекисей. Применяется для стабилизации полиолефинов и олефиновых сополимеров, таких как полипропилен, поликарбонат и полиамид.

Механизм действия наиболее распространенных антиоксидантов состоит в обрыве реакционных цепей: молекулы антиоксиданта взаимодействуют с активными радикалами с образованием малоактивных радикалов. Роль таких антиоксидантов состоит в уменьшении скорости образования свободных радикалов. В практике торможения окислительных процессов большое значение имеет явление синергизма. Эффект синергизма состоит во взаимном усилении эффективности действия антиоксидантов в их смеси. Таким образом, практический интерес представляет выявление наличия эффекта синергизма для ингибирующей композиции «Агидол-2 + фосфит-168».

В качестве модельного субстрата окисления выбрали этилбензол. Окисление этилбензола проводили при температуре 75⁰С в присутствии азодиизобутиронитрила - инициатора окисления. В качестве измерительного инструмента использовали универсальную манометрическую дифференциальную установку. Антиокислительная активность оценивалась по степени снижения начальной скорости поглощения кислорода при окислении субстрата. В отсутствии ингибирующих добавок кинетическая кривая поглощения кислорода

этилбензола имеет линейный вид, т.е. порядок реакции по кислороду нулевой, скорость реакции не зависит от концентрации кислорода, следовательно, реакция протекает в кинетическом режиме.

Исследовали влияние агидола-2 и фосфита-168 на инициированное окисление этилбензола. С увеличением концентрации добавленных ингибиторов скорость окисления этилбензола снижается. В кинетическом режиме окисления получили зависимость скорости окисления этилбензола от концентрации как для агидола-2, так и для фосфита-168. Обработка результатов эксперимента в координатах уравнения

$$F = \frac{V_0^0}{V_0} - \frac{V_0}{V_0^0} = fk_{in}[InH] / \sqrt{2k_6V_i}$$

где V_0 и V_0^0 – скорость поглощения кислорода этилбензолом без добавок и в присутствии добавок ингибиторов; k_6 и k_7 - константы скорости взаимодействия пероксильных радикалов этилбензола в реакциях квадратичного обрыва цепей и в реакции с молекулой ингибитора соответственно. V_i – скорость образования радикалов из инициатора; f – стехиометрический коэффициент ингибирования, показывает число радикалов, которые погибают на одной молекуле ингибитора, позволила вычислить константу скорости реакции пероксильного радикала этилбензола с молекулой ингибитора. Для агидола-2: $fk_7 = 4,9 \cdot 10^4$ л/моль*с, для фосфита-168: $fk_7 = 1,1 \cdot 10^3$ л/моль*с.

Следующим этапом работы было исследование совместного влияния ингибиторов на окисление этилбензола. В данной серии опытов суммарная концентрация добавленных двух ингибиторов остается постоянной и равняется $4,25 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

Установлено, что скорость окисления этилбензола в зависимости от массовой доли агидола-2 в ингибирующей композиции снижается и достигает минимального значения для массовой доли агидола-2, равного 67%. Таким образом, для изученной ингибирующей композиции «агидол-2 + фосфит-168» наблюдается эффект синергизма. Скорость окисления этилбензола ингибирующей композицией «Агидол-2 + фосфит-168» снижается в 14 раз. Согласно литературным данным, агидол-2 является акцептором пероксильных радикалов этилбензола, фосфит-168 гетеролитически разрушает первичный молекулярный продукт окисления - гидроперекись – без образования радикальных фрагментов. Таким образом, исследованная ингибирующая композиция может быть использована для

стабилизации каучуков, смазочных масел. За счет наличия эффекта синергизма массы добавок ингибиторов можно снизить в 14 раз.

© А.Е. Шумакова, Г.Г. Гарифуллина, Р.Н. Насретдинова, 2022 г.

СОДЕРЖАНИЕ

Секция I

ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНАЯ ОКСАЦИКЛИЗАЦИЯ В АДДУКТЕ МИХАЭЛЯ ЛЕВОГЛЮКОЗЕНОНА И КАРБОЭТОКСИЦИКЛОДОДЕКАНОНА Р.Р. Абдуллин, Ю.С. Галимова, Л.Х. Файзулина, Ф.А. Валеев	4
ИЗУЧЕНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ 2,4,5-ТРИБРОМ-1-(1,1-ДИОКСОТИЕТАНИЛ-3)ИМИДАЗОЛА С ТИОГЛИКОЛЕВОЙ КИСЛОТОЙ Е.С. Акимова, И.М. Шарипов	6
ПОЛУЧЕНИЕ ДИСУЛЬФИДА NaS_2 НА ОСНОВЕ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ТИОЛОВ Ю.О. Албутова, Л.Г. Кузина, Т.В. Берестова	7
АРИЛМЕТИЛЕНБИС-4-ГИДРОКСИ-6-МЕТИЛ-2 <i>H</i> -ПИРАН-2-ОНЫ В РЕАКЦИИ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ С ХЛОРИДОМ ПАЛЛАДИЯ(II) Е.М. Арязмова, О.А. Мажукина, А.Ю. Егорова	8
СИНТЕЗ ХИНОЛИНОВ В ПРИСУТСТВИИ ДЕАЛЮМИЛИРОВАННЫХ ОБРАЗЦОВ ИЕРАРХИЧЕСКОГО ЦЕОЛИТА H-ZSM-5 А.С. Артемьева, Р.З. Куватова, Н.Г. Григорьева	10
IN SILICO ДИЗАЙН ИНГИБИТОРОВ ТИРОЗИНКИНАЗЫ VSR-AVL С МУТАЦИЕЙ T315I О.А. Белякова, И.А. Конушкин, Н.А. Малов, С.Г. Кострюков	11
ОСОБЕННОСТИ СИНТЕЗА НОВЫХ СПИРОЦИКЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ 11 <i>H</i> -ИНДЕНО[1,2- <i>B</i>]ХИНОКСАЛИН-11-ОНОВ С.В. Борисова, А.С. Кочуков, В.В. Сорокин	13

СИНТЕЗ ЭТИЛ(1-{ДИФЕНИЛФОСФОРИЛ})КАРБАМАТОВ А.В. Бородачѐв, В.В. Рагулин	14
3-ЗАМЕЩЕННЫЕ 1Н-ФОСФОЛАНОКСИДЫ В СИНТЕЗЕ 1-ГИДРОКСИФОСФОЛАН ОКСИДОВ Е.Ю. Булыкина, И.Е. Алехина, А.Л. Махаматханова	15
СОПОСТАВЛЕНИЕ НЕКОТОРЫХ ПОЛИСАХАРИДНЫХ МАТРИЦ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ИНКАПСУЛИРОВАННЫХ ФОРМ АНТОЦИАНОВА А.С. Бирюкова, Я.Ю. Саласина	16
ПРОТОННЫЕ ГУБКИ КАК ОСНОВА ДЛЯ СИНТЕЗА АЗОТСОДЕРЖАЩИХ 1,4-НАФТОХИНОНОВ М.П. Власенко, А.Ф. Пожарский, Т.С. Жиленко	18
КОНЬЮГАТ ГИАЛУРОНОВОЙ КИСЛОТЫ И ПЕПТИДА LL-37 В КАЧЕСТВЕ АНТИМИКРОБНОГО ПОКРЫТИЯ ДЛЯ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ИМПЛАНТАТОВ З.Р. Галимшина, Э.И. Алибаева, Г.У. Гильфанова, Л.В. Парфенова	19
ПЕРСУЛЬФАТНОЕ ОКИСЛЕНИЕ ПИРИДИНА А.А. Гилимханова, Ю.З. Хазимуллина, А.Р. Гимадиева	20
РАЗВИТИЕ МЕТОДОЛОГИИ СИНТЕЗА ФОСФИНОВЫХ ПЕПТИДОВ С.Р. Головаш, В.В. Рагулин	21
СИНТЕЗ η^6 -(АРЕН)ХРОМТРИКАРБОНИЛЬНЫХ КОМПЛЕКСОВ НА ОСНОВЕ О-ФЕНИЛЕНДИАМИНА А.В. Гришин, А.Н. Артемов, Е.В. Сазонова, Н.Ю. Гришина	23
СИНТЕЗ 4-АРИЛ-8,8-ДИМЕТИЛ-3-ФЕНИЛ-5,5А,8,9-ТЕТРАГИДРО-4Н-БЕНЗО[с]ДИАЗЕПИН-6(7Н)-ОНОВ В.А. Губкина, А.А. Барышева, Я.Г. Крылатова	24

СИНТЕЗ ВОДИРУ-МЕЧЕННЫХ ФЛУОРЕСЦЕНТНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ БЕТУЛИНОВОЙ КИСЛОТЫ С КОНЦЕВОЙ ТРИФЕНИЛФОСФОНИЕВОЙ ГРУППОЙ В С-28 БОКОВОЙ ЦЕПИ Э.В. Давлетшин, Д.А. Недопёкина, А.Ю. Спивак	26
СИНТЕЗ 1-(3-(2,2-ДИМЕТИЛ-4,6-ДИОКСО-1,3-ДИОКСАН-5-ИЛ)-3-(4-МЕТОКСИФЕНИЛ)-1-ФЕНИЛПРОПИЛИДЕН)ТИОМОЧЕВИНЫ – ПОТЕНЦИАЛЬНОГО ИНГИБИТОРА АСПУЛЬВИНОНДИМЕТИЛАЛЛИЛТРАНСФЕРАЗЫ Л.Б. Дзариева, Д.М. Мухомодьярова, Д.Н. Ибрагимова	28
5-(1-(4-МЕТОКСИФЕНИЛ)-3-ОКСО-3-ФЕНИЛПРОПИЛ)-2,2-ДИМЕТИЛ-1,3-ДИОКСАН-4,6-ДИОН: СИНТЕЗ И РЕАКЦИИ С НУКЛЕОФИЛЬНЫМИ РЕАГЕНТАМИ Л.Б. Дзариева, Д.М. Мухомодьярова, Д.Н. Ибрагимова	29
<i>ONE-POT</i> КОНДЕНСАЦИЯ 3,4-ДИГИДРОНАФТАЛЕНОНА, АЛЬДЕГИДОВ И 1,3-ИНДАНДИОНА В СИНТЕЗЕ ГИБРИДНЫХ СИСТЕМ А.Л. Иванова, И.В. Каневская, Н.В. Пчелинцева	30
СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ПРОДУКТОВ <i>N</i> -АЦИЛИРОВАНИЯ 2-(4- <i>R</i> -ФЕНИЛ)-1,2,3,4-ТЕТРАГИДРОХИНОЛИНОВ А.А. Измайлова, Ю.Ф. Иванова, М.Н. Земцова, Ю.Н. Климочкин	31
СИНТЕЗ ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИХ СИСТЕМ ХИНАЗОЛИНОВОГО РЯДА Т.В. Иншина	32
ОДНОФАКТОРНАЯ ОПТИМИЗАЦИЯ ПРОЦЕССА КОНДЕНСАЦИИ ТРЕТ-БУТАНОЛА И ФОРМАЛЬДЕГИДА В УСЛОВИЯХ КАТАЛИЗА ТЕКСТОЛИТОМ Р.Р. Исмагилов, А.А. Сайфутдияров, В.С. Тухватшин, Р.Ф. Талипов	33

СИНТЕЗ ПРОИЗВОДНЫХ ЛЕМБЕХИНА В СОДЕРЖАЩИХ В СВОЕЙ СТРУКТУРЕ ДВА ПРОПАРГИЛЬНЫХ ФРАГМЕНТА – ПОТЕНЦИАЛЬНЫХ ПРОТИВООПУХОЛЕВЫХ ПРЕПАРАТОВ И.В. Ишбулатов, Э.Х. Макарова, А.А. Макаров	34
РАЗРАБОТКА ГИДРОПЕРОКСИДНОГО СПОСОБА СОВМЕСТНОГО ПОЛУЧЕНИЯ ФЕНОЛА И МЕТИЛЭТИЛКЕТОНА В.С. Кабанова, Е.И. Баёв, Е.А. Курганова, А.С. Фролов, Г.Н. Кошель	35
ХЛОРИРОВАНИЕ ТРИЦИКЛИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДНЫХ АСИМ-ТРИАЗИНА А.А. Казаков, Г.В. Бурых	36
СИНТЕЗ НОВЫХ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ТРИТЕРПЕНОИДОВ СОЛОДКОВОГО КОРНЯ Э.Р. Каримова, Л.О. Галимьянова, Л.А. Балтина	39
<i>N,N,N',N'</i> -ТЕТРАМЕТИЛМЕТАНДИАМИН – НОВЫЙ РЕАГЕНТ В СИНТЕЗЕ ПЕРГИДРОГЕКСААЗАДИБЕНЗОТЕТРАЦЕНОВ В.Ю. Кирсанов, Э.А. Рахимова, Е.Б. Рахимова	40
СИНТЕЗ НОВОГО η^6 – (АРЕН)ХРОМТРИКАРБОНИЛЬНОГО КОМПЛЕКСА 1,4-БЕНЗОДИОКСАНА А.С. Колесова, А.Н. Артёмов, Е.В. Сазонова, Н.Ю. Гришина	41
СТЕРЕОСЕЛЕКТИВНЫЙ СИНТЕЗ (Z-) β -АМИНОАКРИЛОНИТРИЛОВ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ФРАГМЕНТАЦИЕЙ 3-ЛИТИОПИРАЗОЛОВ Д.С. Колтун, С.М. Иванов	43
IN SILICO ДИЗАЙН ПОТЕНЦИАЛЬНЫХ ИНГИБИТОРОВ ПРОТЕАЗЫ SARS-CoV-2 С.Г. Кострюков, И.А. Конушкин, Н.А. Малов, Д.В. Стульников	44
СИНТЕЗ <i>N'</i> -(5,7-ДИНИТРОХИНОЛИН-8-ИЛ)АЦЕТОГИДРАЗИДОВ М.А. Кравченко, И.И. Устинов	46

<p>СИНТЕЗ ПИРРОЛОАКРИДИНДИОНА – ПЕРСПЕКТИВНОГО СИНТОНА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ КОНДЕНСИРОВАННЫХ ГЕТЕРОЦИКЛОВ Т.А. Кудрявцев, В.Э. Мельниченко, Ж.В. Кудрявцева, И.Е. Пискурев, Т.Н. Кудрявцева</p>	47
<p>РАЗРАБОТКА МЕТОДА СИНТЕЗА НОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ 1,5- ДИАЗАБИЦИКЛО[3.3.1]НОНАНА Д.Р. Кузнецов, И.М. Нуриев, О.А. Япрынцева, М.Д. Яхваров, А.Р. Курбангалиева</p>	48
<p>РЕАКЦИЯ ХИНОИДНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ПИРИДО[1,2- А]БЕНЗИМИДАЗОЛА С N-АЦЕТИЛЦИСТЕИНОМ Г.А. Курбанова, О.Ю. Слабко</p>	49
<p>СИНТЕЗ 4,4-ДИМЕТИЛ-1,3-ДИОКСАНА В ПРИСУТСТВИИ МОДИФИЦИРОВАННОГО ЦЕОЛИТА МАРКИ NaA В ПРОТОЧНОМ РЕЖИМЕ А.Х. Латыпов, Э.М. Яфаев, Р.Ф. Хайртдинова, А.Х. Фаттахов, Р.Ф. Талипов</p>	51
<p>СИНТЕЗ 4,4-ДИМЕТИЛ-1,3-ДИОКСАНА В ПРИСУТСТВИИ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ЦЕОЛИТОВ В ПРОТОЧНОМ РЕЖИМЕ А.Х. Латыпов, Э.М. Яфаев, Р.Ф. Хайртдинова, А.Х. Фаттахов, Р.Ф. Талипов</p>	52
<p>ДИТИОКАРБАМИНОМЕТИЛИРОВАНИЕ ИНДОЛА Д.В. Леонтьев, В.Р. Ахметова</p>	53
<p>ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРНОГО РЕЖИМА НА РЕАКЦИИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ГИПСУРОВОЙ КИСЛОТЫ С ДИАМИНАМИ АЛИФАТИЧЕСКОГО РЯДА И С ЕЁ СОЛЯМИ А.А. Лобанкова, В.С. Гринёв</p>	54

ЭФФЕКТИВНЫЙ МАЛОСТАДИЙНЫЙ СИНТЕЗ ПРЕДШЕСТВЕННИКА CIS-SOLAMINE С ПРИМЕНЕНИЕМ НА КЛЮЧЕВОЙ СТАДИИ РЕАКЦИИ Ti-КАТАЛИЗИРУЕМОГО ПЕРЕКРЕСТНОГО ЦИКЛОМАГНИРОВАНИЯ 1,2-ДИЕНОВ	55
А.А. Макаров, И.В. Ишбулатов, Э.Х. Макарова	
СИНТЕЗ НОВЫХ МАКРОЦИКЛИЧЕСКИХ ТРИПЕРОКСИДОВ	57
Н.Н. Махмудиярова, И.Р. Ишмухаметова, Э.А. Ахметшина, Л.А. Гарипова, А.А. Хайруллина	
СИНТЕЗ НОВЫХ СПИРОЦИКЛИЧЕСКИХ ПИРИДО[1,2- А]ПИРИМИДИНОВ	58
А.А. Мещерякова, Д.В. Видлацкая, К.С. Неумоина, В.В. Сорокин	
ОРГАНОКАТАЛИЗИРУЕМАЯ РЕАКЦИЯ ТИОМЕТИЛИРОВАНИЯ В СИНТЕЗЕ ФЕНИЛ-2-(ГИДРОКСИЭТИЛСУЛЬФАНИЛ)МЕТИЛ- 2,4-ПЕНТАНДИОНОВ	59
Л.И. Миниярова, Н.С. Ахмадиев	
4-ЭТОКСИМЕТИЛЕН-2-ФЕНИЛ-5(4 <i>H</i>)-ОКСАЗОЛОН В РЕАКЦИЯХ С N-НУКЛЕОФИЛЬНЫМИ РЕАГЕНТАМИ	60
А.В. Мирошникова, А.С. Тихомолова, О.А. Майорова, А.Ю. Егорова	
АМИНОМЕТИЛИРОВАНИЕ АЦЕТОУКСУСНОГО ЭФИРА ВТОРИЧНЫМИ АМИНАМИ	62
А.И. Мусин, В.А. Воинов, Ю.Г. Борисова, Г.З. Раскильдина	
СИНТЕЗ КОМПЛЕКСА 5,5'-((4-НИТРОФЕНИЛ)МЕТИЛЕН)БИС(6- ГИДРОКСИ-2,2-ДИМЕТИЛ-4 <i>H</i> -1,3-ДИОКСИН-4-ОНА) С ХЛОРИДОМ ПАЛЛАДИЯ (II), ПОТЕНЦИАЛЬНО ОБЛАДАЮЩЕГО ПРОТИВООПУХОЛЕВОЙ АКТИВНОСТЬЮ	63
Д.М. Мухомодьярова, Л.Б. Дзариева, Д.Н. Ибрагимов	
ОПТИЧЕСКИ АКТИВНЫЕ СЕРОСОДЕРЖАЩИЕ ПРОИЗВОДНЫЕ 3-ПИРРОЛИН-2-ОНА НА ОСНОВЕ (<i>R</i>)- ИЛИ (<i>S</i>)- ФЕНИЛГЛИЦИНОЛА	

Н.Г. Мызин, Р.Г. Фаизова, Д.П. Герасимова, О.А. Лодочникова, А.Р. Курбангалиева	64
ОСНОВАНИЯ МАННИХА НА ОСНОВЕ ПРИРОДНЫХ МОНОТЕРПЕНОИДОВ С СОПРЯЖЕННОЙ ЕНОВОЙ СИСТЕМОЙ Ш.М. Охиров, Г.Н. Тимербулатова, Э.Р. Латыпова, Р.Ф. Талипов	65
5-АРИЛ-3- <i>R</i> -3 <i>H</i> -ФУРАН-2-ОНЫ В РЕАКЦИИ С 3,5-ДИАМИНО- 1,2,4-ТРИАЗОЛОМ Е.С. Преснова, О.А. Амальчиева, А.Ю. Егорова	66
ОКИСЛЕНИЕ ОПТИЧЕСКИ АКТИВНЫХ <i>БИС</i> -ТИОЭФИРОВ 5-МЕНТИЛОКСИ- И 5-БОРНИЛОКСИ-2(5 <i>H</i>)-ФУРАНОНОВ Э.С. Раббаниева, А.М. Хабибрахманова, Д.П. Герасимова, О.А. Лодочникова, А.Р. Курбангалиева	67
СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ ОКСАТИАМАКРОЦИКЛОВ НА ОСНОВЕ 2(5 <i>H</i>)-ФУРАНОНА, 2,2'-ОКСИДИЭТАНОЛА И ДИТИОЛОВ Э.С. Раббаниева, Л.Т. Хоанг, М.Ю. Кузьмичева, О.А. Лодочникова, А.Р. Курбангалиева	69
ЦИКВАЛОН В СИНТЕЗЕ АЗОТ- И КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИХ ГЕТЕРОЦИКЛОВ Д.А. Рогов, С.И. Ланина, А.П. Кривенько	70
НОВЫЕ <i>N</i> - И <i>O</i> -ГЕТЕРОЦИКЛЫ НА ОСНОВЕ ДИАЗИДОПРОИЗВОДНЫХ 2(5 <i>H</i>)-ФУРАНОНА: СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ Е.Ш. Сайгитбаталова, Е.В. Андреева, И.Д. Шутилов, Д.П. Герасимова, Д.Р. Исламов, О.А. Лодочникова, А.Р. Курбангалиева	72
ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ КАМФЕНА С ГАЛОГЕНИДАМИ БОРА, КАТАЛИЗИРУЕМОЕ Cp_2TiCl_2 Р.Р. Салахутдинов, Л.И. Тулябаева	73

ПРЕВРАЩЕНИЯ ЗАМЕЩЕННЫХ ЦИАНОИМИНОГИДРО- ХИНАЗОЛИНОВ В РЕАКЦИЯХ ОКИСЛЕНИЯ А.Е. Складар, Д.А. Пузанов, М.В. Коненкова, А.П. Кривенько	75
ТРЕХКОМПОНЕНТНАЯ КОНДЕНСАЦИЯ АУЭ, АРИЛАЛЬДЕГИДА И ГИДРОСИЛАМИН ГИДРОХЛОРИДА В СИНТЕЗЕ АРИЛИДЕНИЗОКСАЗОЛОНОВ А.К.Смирнов, М.Р.Алиева, Н.В. Пчелинцева, Я.Г.Крылатова	77
<i>ONE-POT</i> РЕАКЦИЯ АМИНОКАРБОНИЛИРОВАНИЯ 1,3- ДИКАРБОНИЛЬНЫХ СН-КИСЛОТ ГИДРОКАРБОНАТОМ НАТРИЯ И АМИНАМИ О.В. Смирнов, В.Р. Ахметова	78
МНОГОКОМПОНЕНТНАЯ РЕАКЦИЯ УГИ В СИНТЕЗЕ ДИТЕРПЕНОВЫХ ДИПЕПТИДНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ, ОБЛАДАЮЩИХ ПРОТИВОВИРУСНОЙ АКТИВНОСТЬЮ А.А. Смирнова, А.В. Терехова, Е.В. Третьякова	79
СИТНЕЗ ХЛОРПРОИЗВОДНЫХ ХЛОРОФИЛЛА А О.М. Старцева, В.В. Дикая, Д.В. Белых	80
СИНТЕЗ НОВЫХ КОНДЕНСИРОВАННЫХ ГЕТЕРОЦИКЛОВ ИЗ 2(5 <i>H</i>)-ФУРАНОНА, ЭТАН-1,2-ДИТИОЛА И АМИНОСПИРТОВ Д.С. Сульдина, Р.Г. Фаизова, Д.А. Козяков, О.А. Лодочникова, Л.З. Латыпова, А.Р. Курбангалиева	81
СИНТЕЗ N-ЗАМЕЩЕННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ПОЛИАНИЛИНА Г.С Усманова, К.А. Абрашкина, И.А. Мустафина, А. Р. Ягафарова, А.Б. Габитова	82
ГЕТЕРОГЕННЫЙ СОНОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ АДДУКТА ФУЛЛЕРЕНА C ₆₀ С АДРЕНАЛИНОМ З.Н.Фазлетдинова, З.С.Кинзябаева	83

ОСОБЕННОСТИ ДЕЗАЛКИЛИРОВАНИЯ МОСТИКОВЫХ «ПРОТОННЫХ ГУБОК» Д.О. Фомина, Е.В. Колупаева, В.А. Озерянский	84
СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ ОПТИЧЕСКИ АКТИВНЫХ СУЛЬФОКСИДОВ 5-МЕНТИЛОКСИ- И 5-БОРНИЛОКСИ-2(5H)- ФУРАНОНОВ А.М. Хабибрахманова, Р.Г. Фаизова, Д.П. Герасимова, О.А. Лодочникова, А.Р. Курбангалиева	85
СИНТЕЗ СЕРНИСТЫХ КОНДЕНСИРОВАННЫХ БИЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ НА ОСНОВЕ 5- МЕНТИЛОКСИ- И 5-БОРНИЛОКСИ-2(5H)-ФУРАНОНОВ А.М. Хабибрахманова, Д.Р. Исламов, Л.З. Латыпова, А.Р. Курбангалиева	86
НОВЫЕ ТЕТРАЗОЛСОДЕРЖАЩИЕ ПРОИЗВОДНЫЕ 2(5H)- ФУРАНОНА Н.С. Чарушин, Е.Ш. Сайгитбаталова, Д.П. Герасимова, О.А. Лодочникова, А.Р. Курбангалиева	87
СИНТЕЗ АРИЛМЕТИЛЕНБИС-4-ГИДРОКСИ-2Н-ХРОМЕН-2-ОНОВ В УСЛОВИЯХ КУЛЬТИВИРОВАНИЯ ПЕКАРСКИХ ДРОЖЖЕЙ Д.Е. Щербакова, М.В. Каневский, И.В. Каневская	88
N-1,3,5-ДИТИАЗИНИЛЗАМЕЩЕННЫЕ АМИНОКИСЛОТЫ: МУЛЬТИКОМПОНЕНТНЫЙ СИНТЕЗ В ВОДЕ И ИХ БАКТЕРИЦИДНЫЕ СВОЙСТВА Д.К. Япшарова, Л.Ю. Кузьмина, Г.Р. Хабибуллина, В.Р. Ахметова	89

Секция II

ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЭНАНТИОМЕРОВ НАПРОКСЕНА С ПРИМЕНЕНИЕМ ЭНАНТИОСЕЛЕКТИВНОГО СЕНСОРА НА ОСНОВЕ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ СТРУКТУР ГУАНИНА И ПОЛИАРИЛЕНФТАЛИДА Я.Р. Абдуллин	91
--	----

ИДЕНТИФИКАЦИЯ СТРУКТУРЫ МОНО- И БИЯДЕРНЫХ КАРБОКСИЛАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ КВАНТОВОХИМИЧЕСКИМ МОДЕЛИРОВАНИЕМ Д.Р. Абдуллина, М.Н. Галимов, Т.В. Берестова	93
ДЕСТРУКЦИЯ ФЕНОЛА ПРИ СОВМЕСТНОМ ВОЗДЕЙСТВИИ ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА И ВОЛНОВОГО УДАРА А.Р. Абдюшева, К.А. Ахметнабиева	95
СТРУКТУРИРОВАНИЕ ЧУВСТВИТЕЛЬНОГО СЛОЯ СЕНСОРА НА ОСНОВЕ ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫХ ФУЛЛИЕРЕНОВ И.А. Абрамов, С.И. Гайнанова	96
ИЗУЧЕНИЕ РЕОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ РАСТВОРОВ ПЕКТИНА М.А. Афанасьева, М.Ю. Лаздина	98
СИНТЕЗ НАНОСУЛЬФАТОВ ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ ПОЛИСУЛЬФИДОВ Б.С. Ахметшин, Р.И. Субханкулова, И.А. Массалимов	99
ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИХ СВОЙСТВ ГИДРОКСИПРОИЗВОДНОГО 2-СТИЛЬБАЗОЛА ПО ОТНОШЕНИЮ К ИОНАМ ЖЕЛЕЗА (II) О.И. Балакирева, Е.Д. Коянкина, А.В. Семенов	102
НАНОКОМПОЗИТНЫЕ ПРОВОДЯЩИЕ ПЛЕНОЧНЫЕ СТРУКТУРЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИАРИЛЕНФТАЛИДА С НАПОЛНИТЕЛЯМИ ИЗ ОДНОСЛОЙНЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК И ОКСИДА ГРАФЕНА Е.О. Бульшева, Р.А. Зильберг	103
АНАЛИТИЧЕСКИЕ ВОЗМОЖНОСТИ СЕНСОРА НА ОСНОВЕ ОКСИДА ГРАФЕНА И МОДИФИЦИРОВАННОГО ХИТОЗАНА ПРИ АНАЛИЗЕ ЭНАНТИОМЕРОВ НАПРОКСЕНА С.И. Гайнанова, И.А. Абрамов	104

НОВЫЕ КАПИЛЛЯРНЫЕ КОЛОНКИ В ХРОМАТОГРАФИИ Ю.Ю. Гайнуллина, И.И. Андреева, В.Г. Куликова	106
ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ПОЛУЧЕНИЯ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИЛАКТИДА И ПОЛИКАПРОЛАКТОНА НА ИХ РЕОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ Е.М. Гизбуллина, Э.А. Халиуллина, В.В. Чернова	108
АНАЛИТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОГО СЕНСОРА ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЭНАНТИОМЕРОВ НАПРОКСЕНА Р.М. Гиззатуллина, Ч.Р. Мухаметдинов	109
pH-ЗАВИСИМЫЕ ФЛУОРЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА КОМПЛЕКСА Sn(IV)-2,7,12,17-ТЕТРА-ТРЕТ.-БУТИЛ- 5,10,15,20ТЕТРААЗАПОРФИРИНА АКСИАЛЬНО СВЯЗАННОГО С МОЛЕКУЛАМИ ФЛУОРЕСЦЕИНА Е.С. Гнедина, А.Е. Лихонина, Н.Ж. Мамардашвили	110
ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ГАЛОГЕНА ФУНКЦИОНАЛИЗИРУЮЩЕГО СУБСТРАТА И МОЛЬНОГО СООТНОШЕНИЯ РЕАГИРУЮЩИХ ВЕЩЕСТВ НА РАСХОДОВАНИЕ ФУЛЛЕРЕНА В РЕАКЦИИ БИНГЕЛЯ Д.Н. Гордеев, А.Ф. Саттарова	111
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СЕНСОР НА ОСНОВЕ ПОЛИ(2- МЕТОКСИАНИЛИНА) С МОЛЕКУЛЯРНЫМИ ОТПЕЧАТКАМИ ДЛЯ РАСПОЗНАВАНИЯ АМОКСИЦИЛЛИНА Д.А. Дьмова, Ю.А. Яркаева	114
ХИМИЧЕСКАЯ ПЕРЕРАБОТКА ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВА ПОЛИСУЛЬФИДА КАЛЬЦИЯ В МИНЕРАЛЬНОЕ УДОБРЕНИЕ В.О. Евстигнеев, Р.Р. Ильясова, И.А. Массалимов	116
АДСОРБЦИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ НА НЕПОДВИЖНОЙ ФАЗЕ НА ОСНОВЕ γ - ГЛИЦИНА Е.К. Ермолаева, Ю.Ф. Шарафутдинова	117

ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКИЕ СЕНСОРЫ НА ОСНОВЕ СМЕШАННЫХ ФЕНИЛАЛАНИНОВЫХ/АЛАНИНОВЫХ КОМПЛЕКСОВ Cu (II) И Zn (II) ДЛЯ РАСПОЗНАВАНИЯ ЭНАНТИОМЕРОВ НАПРОКСЕНА А.М. Ионина, Е.О. Булышева	118
ХИРАЛЬНЫЕ СЕЛЕКТОРЫ В ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКИХ СЕНСОРАХ НА ОСНОВЕ АМИНОКИСЛОТНЫХ КОМПЛЕКСОВ Cu(II) И Zn(II) А.М. Ионина, Р.М. Гиззатуллина, Ч.Р. Мухаметдинов	120
ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОБЛАСТИ ЛИНЕЙНОЙ ВЯЗКОУПРУГОСТИ ДЛЯ РАСПЛАВОВ ПОЛИЛАКТИДА И ПОЛИКАПРОЛОКТОНА А.И. Казыргалин, М.Р. Якупов, Э.Р. Бакирова	121
ПЕРСПЕКТИВНЫЕ МЕТОДЫ ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИИ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК А.Р. Калашян, В.Ю. Орлов	122
ТЕРМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ ПЕРХЛОРАТА МАГНИЯ Д.И. Ключарева, Г.Л. Голубятникова, Л.В. Шеина, Е.В. Кузьмина	123
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРОЦЕССА КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ АЦЕТИЛСАЛИЦИЛОВОЙ КИСЛОТЫ НА МАКРОМОЛЕКУЛАХ ЯБЛОЧНОГО ПЕКТИНА Г.Г. Куглугильдина, Ю.А. Васильева	124
СТРУКТУРНО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЗАМЕНИТЕЛЕЙ СИНОВИАЛЬНЫХ ЖИДКОСТЕЙ Р.Ю. Лаздин, М.Ю. Лаздина	125
СОЗДАНИЕ МЯГКИХ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ФОРМ НА ОСНОВЕ ПЕКТИНА М.Ю. Лаздина, М.А. Афанасьева, Е.И. Кулиш	126

НОВЫЕ МОДЕЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ С СУПЕРКОРОТКИМИ [NHN] ВОДОРОДНЫМИ СВЯЗЯМИ НА ОСНОВЕ 1,8-БИС(ДИМЕТИЛАМИНО)НАФТАЛИНА А.В. Марченко, В.А. Озерянский, А.Ф. Пожарский, А.А. Якубенко	127
ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКИЕ СЕНСОРЫ НА ОСНОВЕ ХИРАЛЬНЫХ СЕЛЕКТОРОВ СМЕШАННЫХ ХЕЛАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ CU(II) И ZN(II) Л.Ф. Масалимова, Ю.Б. Терес	128
НАНОРАЗМЕРНЫЕ ПЛЕНКИ ИЗ СЕРЫ НА МАТЕРИАЛАХ РАЗЛИЧНОЙ ХИМИЧЕСКОЙ ПРИРОДЫ И.А. Массалимов, Б.С. Ахметшин, У.А. Хахимов	129
ПОЛУЧЕНИЕ ВЫСОКОДИСПЕРСНЫХ ЧАСТИЦ SiO ₂ ХИМИЧЕСКИМ ОСАЖДЕНИЕМ И.А. Массалимов, Ш.С. Мустафакулов, Р. Субханкулова, Б.С. Ахметшин	130
ПОЛУЧЕНИЕ НАНОДИСПЕРСНЫХ ЧАСТИЦ SiO ₂ ХИМИЧЕСКИМ ОСАЖДЕНИЕМ И.А. Массалимов, Ш.С. Мустафакулов, Р.И. Субханкулова	131
ВЛИЯНИЕ 5-[(2-ГИДРОКСИФЕНИЛ)МЕТИЛЕН]АМИНО]-6-МЕТИЛ-2,4(1 <i>H</i> ,3 <i>H</i>)-ПИРИМИДИНОНА НА СВОБодно-РАДИКАЛЬНОЕ ОКИСЛЕНИЕ 1,4-ДИОКСАНА А.Р. Мигранов, С.А. Толстошеева, Н.А. Галиакбаров, А.Р. Гимадиева, Р.Л. Сафиуллин	132
ХРОМОФОРНЫЕ СИСТЕМЫ В СТРУКТУРЕ ПРОДУКТОВ ТЕРМОДЕСТРУКЦИИ АСКОРБИНОВОЙ КИСЛОТЫ Э.Ш. Мухдарова, И.С. Черепанов	133

ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКИЕ СЕНСОРЫ НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ МЕЗОПОРИСТОЙ САЖЕЙ ЭЛЕКТРОДОВ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЭНАНТИОМЕРОВ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ М.И. Назыров	135
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТЕРМООБРАБОТАННОГО НЕФТЯНОГО КОКСА В АТМОСФЕРЕ АЗОТА ПРИ 1200 °С Р.Р. Насырова, Н.В. Чудова, В.Ю. Мишинкин, Е.В. Кузьмина	136
РЕЦЕПТОРНАЯ СПОСОБНОСТЬ ЛШ-ПЛЕНОК ПОРФИРИНАТОВ ЦИНКА И КОБАЛЬТА ПО ОТНОШЕНИЮ К ОРГАНИЧЕСКИМ ОСНОВАНИЯМ К.С. Никитин, О.В. Мальцева, А.В. Казак, Н.В. Усольцева, Н.Ж. Мамардашвили	137
ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА НА ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИ[2-(1-МЕТИЛБУТ-2-ЕН-1-ИЛ)АНИЛИНА] И.С. Петров, А.Г. Мустафин	140
ТЕРМИЧЕСКОЕ РАСШИРЕНИЕ ОБРАЗЦОВ ЧАСТИЧНО ОКИСЛЕННОГО (ВТОРИЧНОГО) ПОЛИПРОПИЛЕНА, НАПОЛНЕННОГО АЛЮМОСИЛИКАТНЫМИ МИКРОСФЕРАМИ А.А. Псянчин, Е.М. Захарова, В.П. Захаров	141
ИК-СПЕКТР 5-(1-ПЕНТИЛ-4-МЕТИЛ-1,2,3-ТРИАЗОЛ-4-ИЛ)-6- МЕТИЛУРАЦИЛА: ИНТЕРПРЕТАЦИЯ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬ- НЫМИ И РАСЧЕТНЫМИ МЕТОДАМИ А.А. Пышкин, Э.М. Хамитов, Н.М. Шишлов, С.П. Иванов	142
СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЙ КОМПЛЕКС ГЛИЦИРАМА С РУТИНОМ И ЕГО БИОЛОГИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ В.Д. Ратников, Л.А. Яковишин	143
ОСОБЕННОСТИ СОРБЦИИ ПРОИЗВОДНЫХ ХИНОЛИНА НА ССПС В УСЛОВИЯХ ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ С.А. Рыжкин, С.В. Курбатова	144

СОЗДАНИЕ ПЛЕНОЧНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ ПОКРЫТИЙ С ПРОЛОНГИРОВАННЫМ ВЫХОДОМ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ПРЕПАРАТОВ	
А.Р. Сахабугдинова, Г.А. Илембетова, А.С. Шуршина	145
ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКИЙ СЕНСОР МОДИФИЦИРОВАН- НЫЙ ХИРАЛЬНЫМ КОМПЛЕКСОМ КОБАЛЬТА (II) ДЛЯ РАСПОЗНАВАНИЯ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЭНАНТИОМЕРОВ ТРИПТОФАНА	
А.А. Селуянова	146
ВЛИЯНИЕ СООТНОШЕНИЯ УСКОРИТЕЛЯ И ОТВЕРДИТЕЛЯ НА ВРЕМЯ ГЕЛЕОБРАЗОВАНИЯ КОМПОЗИТНЫХ СОСТАВОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИЭФИРНЫХ СМОЛ	
Т.В. Семенова, А.Ю. Ковшов, В.П. Тимофеев	147
ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК НА ВРЕМЯ ГЕЛЕОБРАЗОВАНИЯ КОМПОЗИТНЫХ СОСТАВОВ	
Т.В. Семенова, В.П. Тимофеев, А.Ю. Ковшов	149
СОРБЦИЯ МЕТИЛОВОГО ОРАНЖЕВОГО КОМПОЗИТОМ ПОЛИАНИЛИН/ХИТОЗАН	
Р.С. Сякаев, Т.Т. Садыков, А.Г. Мустафин	150
КОМПОЗИТНЫЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКИЙ СЕНСОР ДЛЯ РАСПОЗНАВАНИЯ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЭНАНТИОМЕРОВ НАПРОКСЕНА	
Ю.Б. Терес, М.А. Сычева	151
КОНСТАНТА СКОРОСТИ РЕАКЦИИ ПЕРОКСИЛЬНОГО РАДИКАЛА ТЕТРАГИДРОФУРАНА С α -ТОКОФЕРОЛОМ	
С.А. Толстошеева, А.Р. Мигранов, Р.А. Насибуллина, Л.Р. Якупова, Р.Л. Сафиуллин	153

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ β -ЦИКЛОДЕКСТРИНА С АЦЕТИЛСАЛИЦИЛОВОЙ КИСЛОТОЙ
Ю.Е. Труфанова, Л.У. Хайбуллина, Г.Г. Кутлугильдина154

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ВЭЖХ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ КИНЕТИКИ РЕАКЦИИ БИНГЕЛЯ НА ПРИМЕРЕ МОДЕЛЬНОЙ РЕАКЦИИ
С.Н. Убайдзода, А.Ф. Саттарова155

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ПЕРОКСИДНОГО СУПЕРКОНЦЕНТРАТА НА ПОКАЗАТЕЛЬ ТЕКУЧЕСТИ РАСПЛАВА ПЕРВИЧНОГО И ВТОРИЧНОГО ПОЛИПРОПИЛЕНА
А.В. Файзрахманова, А.А. Псянчин, В.В. Чернова156

ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ 6-МЕТИЛУРАЦИЛА С АСПИРИНОМ СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ
Р.В. Хасанова, Г.Г. Кутлугильдина157

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ЭТИЛ 8-ФТОР-3Н,3АН,4Н,5Н, 9ВН-ЦИКЛОПЕНТАХИНОЛИН-4-КАРБОКСИЛАТА В КАЧЕСТВЕ ИНГИБИТОРА РАДИКАЛЬНО-ЦЕПНОГО ОКИСЛЕНИЯ 1,4-ДИОКСАНА
И.Р. Хурамшина, А.Д. Султанова, И.В. Сафарова158

КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ РАДИКАЛЬНО-ЦЕПНОГО ОКИСЛЕНИЯ 1,4-ДИОКСАНА В ПРИСУТСТВИИ ЭТИЛ-5Н,6Н,6АН,7Н, 9АН-ЦИКЛОПЕНТА-1,7-ФЕНАНТРОЛИН-6-КАРБОКСИЛАТА
И.Р. Хурамшина, И.В. Сафарова159

МЕТИЛ-(1S,4AS)-6-АМИНО-1,4А-ДИМЕТИЛ-7-(ПРОПАН-2-ИЛ)-1,2,3,4,4А,9,10,10А-ОКТАГИДРОФЕНАНТРЕН-1-КАРБОКСИЛАТ КАК ИНГИБИТОР РАДИКАЛЬНО-ЦЕПНОГО ОКИСЛЕНИЯ 1,4-ДИОКСАНА
И.Р. Хурамшина, И.В. Сафарова160

ИНГИБИРУЮЩЕЕ ВЛИЯНИЕ 4-(3-ХЛОРФЕНИЛ)-3Н,3АН,4Н,5Н, 9ВН-ЦИКЛОПЕНТА-ХИНОЛИНА НА ОКИСЛЕНИЕ 1,4- ДИОКСАНА	162
И.Р. Хурамшина, А.Д. Султанова, И.В. Сафарова	
РЕАКЦИЯ МОНОКАЛИЙ ЦИТРАТА С МЕТОКСИФЕ- НИЛХЛОРАЦЕТАТАМИ	163
А.У. Чориев, Г.О. Темирова, М.Ф. Каххарова, Б.Ш. Раупова	
ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА ДИАЛИЗА ЛЕКАРСТВЕННОГО ВЕЩЕСТВА ЧЕРЕЗ ПОЛУПРОНИЦАЕМУЮ МЕМБРАНУ	164
А.Р. Шабутдинова, Г. М.Гиндуллина, Е.И.Кулиш	
ИСПОЛЬЗОВАНИЕ 8-ОКСИХИНОЛИНА В ГРАВИМЕТРИЧЕСКОМ ОПРЕДЛЕНИИ ЦИНКА	165
Н.О. Шапошников, Е.И. Агеенко, Т.В. Батманова	
КИНЕТИКА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ АКРИЛОНИТРИЛА И ЦИКЛОПЕНТАДИЕНА В ПРИСУТСТВИИ СИНТЕТИЧЕСКОГО ЦЕОЛИТА КА	166
И.Ш. Якупов, Д.Ш. Фахретдинов, Я.Н. Аскарова, Э.Р. Латыпова, Р.Ф. Талипов	
КИНЕТИКА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ АКРИЛОНИТРИЛА И ЦИКЛОПЕНТАДИЕНА В ПРИСУТСТВИИ СИНТЕТИЧЕСКОГО ЦЕОЛИТА NaA	167
И.Ш. Якупов, Д.Ш. Фахретдинов, Ш.М. Охиров, Э.Р. Латыпова, Р.Ф. Талипов	

Секция III

ВЛИЯНИЕ ЛИГНОСУЛЬФОНАТА НА КИНЕТИКУ ВОССТАНОВЛЕНИЯ КАТИОНОВ МЕДИ ЦИНКОВОЙ ПЫЛЬЮ	170
Е.И. Агеенко, А.В. Колесников	

О РАЗМЕРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИКАХ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНЫХ КОМПЛЕКСОВ N-СУКЦИНИЛХИТОЗАНА С ПОЛИДИАЛЛИЛДИМЕТИЛАММОНИЙ ХЛОРИДОМ Б.Ф. Алмаев	171
ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОМ МОЛЕКУЛЯРНОГО ДОКИНГА КОМПЛЕКСОВ ВКЛЮЧЕНИЯ ЦИКЛОДЕКСТРИНОВ С КОНИФЕРИЛОВЫМ СПИРТОМ Д.А. Болвинова, Е.Г. Одинцова	172
ВЛИЯНИЕ ОПТИМИЗАЦИИ ГЕОМЕТРИИ НА ЭНЕРГИЮ АКТИВАЦИИ РЕАКЦИИ ПРИНСА В ПРИСУТСТВИИ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК И.В. Вакулин, Д.А. Рахманов	173
СИЛОВОЕ ПОЛЕ АДРЕНАЛИНА В КООРДИНАТАХ X_{δ}^0 В.А. Воронков, А.В. Белик	174
КОНФОРМАЦИОННЫЕ ИЗОМЕРЫ ХЕЛАТНЫХ БИС-ФЕНИЛАЛАНИНАТОВ Cu(II) М.Н. Галимов, Д.Р. Абдуллина, Т.В. Берестова	176
ЭНЕРГИЯ АДСОРБЦИИ КАК ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ ПАРАМЕТР ДЛЯ ПРОГНОЗИРОВАНИЯ ЭНАНТИОСЕЛЕКТИВНОСТИ ХИРАЛЬНОГО МОДИФИКАТОРА ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОГО СЕНСОРА И.И. Галимов	177
ОЦЕНКА СТАБИЛЬНОСТИ ПОЛИОКСОМОЛИБДАТА КЕПЛЕРАТНОГО ТИПА С ПРИМЕНЕНИЕМ МЕТОДА МОНТЕ-КАРЛО Я.Л. Люлинская, Д.А. Шиян, К.А. Терещенко, К.В. Гржегоржевский, Г.О. Охотников, Н.В. Улитин	179

ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗРАБОТКИ ИНГИБИТОРОВ 15-ЛИПОКСИ- ГЕНАЗЫ КАК ПОТЕНЦИАЛЬНЫХ ПРОТИВОВОСПАЛИ- ТЕЛЬНЫХ СРЕДСТВ Ю.З. Мартынова, А.А. Озер, Я.О. Рассказова, В.Р. Хайруллина, А.Г. Мустафин	181
МОЛЕКУЛЯРНЫЙ ДОКИНГ ПРОИЗВОДНЫХ УРАЦИЛА В АКТИВНЫЙ ЦЕНТР УРИДИНФОСФОРИЛАЗЫ Ю.З. Мартынова, Л.И. Шарафитдиновна, В.Р. Хайруллина, А.Г. Мустафин	182
МОЛЕКУЛЯРНЫЙ ДОКИНГ ПРОИЗВОДНЫХ УРАЦИЛА В АКТИВНЫЙ ЦЕНТР ДЕЗОКСИУРИДИНТРИФОСФАТАЗЫ Ю.З. Мартынова, А.Г. Шульц, В.Р. Хайруллина, А.Г. Мустафин	183
БИОЛОГИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ВТОРИЧНЫХ АМИНОВ НА ОСНОВЕ АЛАНИНА К.С. Новикова, Н.А. Магдалинова, М.В. Ключев	184
МОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА ФТАЛОЦИАНИНА В СРЕДЕ РАСТВОРИТЕЛЯ ПО ДАННЫМ КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИХ РАСЧЕТОВ К.А. Шарова, Н.А. Магдалинова, М.В. Ключев	185
ПОИСК НОВЫХ ПОТЕНЦИАЛЬНЫХ ИНГИБИТОРОВ EGFR С МУТАЦИЯМИ L858R/T790M МЕТОДОМ МОЛЕКУЛЯРНОГО ДОКИНГА А.Б. Швецов, А.В. Семенов, О.И. Балакирева	186
КИНЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ НАПРАВЛЕННОЙ ДЕСТРУКЦИИ ПОЛИОКСОМОЛИБДАТА КЕПЛЕРАТНОГО ТИПА Д.А. Шиян, Я.Л. Люлинская, К.А. Терещенко, К.В. Гржегоржевский, Г.О. Охотников, Н.В. Улитин	187

ВЛИЯНИЕ ДИАМЕТРА НАНОТРУБОК НА ЭНЕРГИЮ СТАБИЛИЗАЦИИ ПЕРЕХОДНОГО СОСТОЯНИЯ ОБРАЗОВАНИЯ 5-НОРБОРНЕН-2-КАРБОНОВОГО АНГИДРИДА И.Ш. Якупов, Д.Ш. Фахретдинов, Ш.М. Охиров, Э.Р. Латыпова, И.В. Вакулин, Р.Ф. Талипов	188
---	-----

Секция IV

РОСТ ИНТЕРЕСА К ХИМИИ, КАК НАУКЕ СРЕДИ ШКОЛЬНИКОВ М.С. Баранова	191
---	-----

РОЛЬ СИТУАЦИОННЫХ ЗАДАЧ В КУРСЕ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ И.А. Калугин, Т.В. Иншина	192
--	-----

ВЛИЯНИЕ ИНГИБИРУЮЩЕЙ КОМПОЗИЦИИ «АГИДОЛ-1 + ДИФЕНИЛФЕНИЛЕНДИАМИН» НА РЕАКЦИЮ ОКИСЛЕНИЯ ЭТИЛБЕНЗОЛА А.И. Гатиятуллина, Г.Г. Гарифуллина, Р.Н. Насретдинова	193
--	-----

АНТИОКИСЛИТЕЛЬНАЯ АКТИВНОСТЬ НОВЫХ ТЕРПЕНОИДОВ В МОДЕЛЬНОЙ РЕАКЦИИ ЖИДКОФАЗНОГО ОКИСЛЕНИЯ ЭТИЛБЕНЗОЛА А.М. Гумерова, В.С. Шатрова, Г.Г. Гарифуллина, Р.Н. Насретдинова	195
---	-----

ЭФФЕКТ СИНЕРГИЗМА ДЛЯ ИНГИБИРУЮЩЕЙ КОМПОЗИЦИИ «АГИДОЛ-2 + ФОСФИТ-168» А.Е. Шумакова, Г.Г. Гарифуллина, Р.Н. Насретдинова	197
--	-----