

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РФ
БАШКИРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ



ДОСТИЖЕНИЯ МОЛОДЫХ УЧЕНЫХ: ХИМИЧЕСКИЕ НАУКИ

*Всероссийская молодежная конференция
(г. Уфа, 24-27 мая 2015 г.)*

ТЕЗИСЫ ДОКЛАДОВ

УФА
РИЦ БашГУ
2015

УДК 54
ББК 24
Д

*Конференция проводится при финансовой поддержке Российского Фонда
Фундаментальных Исследований, проект № 15-33-10131*

Редакционная коллегия:

д-р хим. наук, профессор **Р.М. Ахметханов** (*отв. редактор*)
канд. хим. наук, доцент **В.Ю. Гуськов**
канд. хим. наук, доцент **Э.Р. Латыпова**

Д **Достижения молодых ученых: химические науки:** тезисы Всероссийской
молодежной конференции (г. Уфа, 24-27 мая 2015 г.,) / отв. ред. Р.М.
Ахметханов. – Уфа: РИЦ БашГУ, 2015. – 370 с.
ISBN 987-5-7477-3839-3

В сборнике представлены материалы Всероссийской молодежной
конференции «Достижения молодых ученых: химические науки», прошедшей
24-27 мая 2015 г. в Уфе.

УДК 54
ББК 24

ISBN 987-5-7477-3839-3

© БашГУ, 2015

СОДЕРЖАНИЕ

Секция «Неорганическая химия»	4
Секция «Органическая химия»	51
Секция «Аналитическая химия»	153
Секция «Физическая химия»	190
Секция «Химия высокомолекулярных соединений»	264

Секция «Неорганическая химия»

УДК. 631.811

НАНОМАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПЕРОКСИДА КАЛЬЦИЯ И ОКСИДА ЖЕЛЕЗА (3+) ДЛЯ СОРБЦИОННОЙ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ОТ ИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ

Абдуллина А.Р.

ФГБОУ ВПО «Башкирский государственный университет», Россия, г.
Уфа

Одним из источников загрязнения природных экосистем являются побочные продукты промышленных предприятий, содержащие значительное количество загрязняющих веществ, в состав которых входят различные вещества - спирты, кислоты, ПАВ и нефтепродукты, а также высокие концентрации ионов тяжелых металлов, из которых наиболее токсичными являются – Cd (2+), Hg (2+), Pb (2+), Cr (6+) и др. Состав загрязнителей изменяется в процессе появления новых производств и усовершенствования существующих.

Опасность попадания ионов тяжелых металлов в объекты окружающей среды заключается в том, что происходит накопление тяжелых металлов в организме человека и животных, что может привести к развитию тяжелых заболеваний.

Цель настоящей работы заключалась в изучении сорбционных свойств наноразмерного пероксида кальция по отношению к ионам свинца (2+), меди (2+), кадмия (2+) и никеля (2+) с целью разработки сорбента для очистки сточной воды промышленных предприятия, а также сравнительному анализу степеней извлечения вышеуказанных катионов металлов на таких материалах на основе наночастиц, как оксид железа (3+) и пероксид кальция.

Синтез пероксида кальция осуществлен на кафедре неорганической химии взаимодействием сухой гашеной извести и 50%-ного раствора пероксида водорода при комнатной температуре. Размер наночастиц при этом составил около 79 нм.

Синтез оксида железа также осуществлен ранее на кафедре неорганической химии реакцией взаимодействия нитрата железа (3+) с концентрированным аммиаком при нагревании. Для стабилизации размера наночастиц в процессе синтеза в реакционную смесь введен гидротартрат калия. Размер наночастиц при этом составил около 20 нм.

Для выбора рабочих условий сорбции указанных катионов на поверхности сорбентов изучены факторы, влияющие на установление

сорбционного равновесия, в частности, температура, время контакта фаз, также значение pH.

Исследованиями установлено, что оптимальными значениями сорбции ионов тяжелых металлов в статических условиях с применением пероксида кальция в качестве сорбента являются: температура -30°C ; pH $-5,5$; время контакта фаз-10 минут, масса сорбента – 1,5 г.

Оптимальные условия сорбции вышеуказанных катионов с применением оксида железа (3+) установлены ранее при выполнении выпускной квалификационной работы Назаровой Д.Ф.: pH 6,1-6,5; время контакта фаз-30 минут, температура – 30°C , масса сорбента -1 г.

По форме полученных изотерм сорбции в обоих случаях сделаны выводы, что они соответствуют изотермам сорбции Ленгмюра, т.е. сорбция протекает по мономолекулярному механизму.

По результатам исследований установлены степени извлечения изученных катионов на пероксиде кальция:

$\text{Cu (2+)} - 89\%$, $\text{Cd (2+)} - 91\%$, $\text{Ni (2+)} - 87\%$, $\text{Pb (2+)} - 98\%$

и с применением оксида железа (3+):

$\text{Cu (2+)} - 93\%$, $\text{Cd (2+)} - 78\%$, $\text{Ni (2+)} - 91\%$, $\text{Pb (2+)} - 96\%$.

Установлено, что значения степеней извлечения для указанных катионов металлов достаточно высоки и в случае применения пероксида кальция, и в случае применения оксида железа (3+).

Однако степени извлечения для ионов кадмия (2+) и свинца (2+) в случае использования пероксида кальция выше по сравнению с полученными ранее на кафедре неорганической химии степенями извлечения тех же катионов на оксиде железа (3+).

Приведенные значения степеней извлечения меди (2+) и никеля (2+) показывают, что в данном случае оптимальнее использовать в качестве сорбента наночастицы оксида железа (3+).

УДК. 631.811

ИССЛЕДОВАНИЕ СОРБЦИОННОГО МЕТОДА ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ОТ ИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ С ПРИМЕНЕНИЕМ НАНОЧАСТИЦ ПЕРОКСИДА КАЛЬЦИЯ

Гайнетдинова Ю.М.

ФГБОУ ВПО «Башкирский государственный университет»,
г. Уфа, Россия

С начала XXI в. человечество практически находится на грани экологической катастрофы, связанной с загрязнением окружающей среды отходами, выбросами всех видов промышленного производства. Загрязняющие вещества многочисленны и разнообразны. В частности,

тяжелые металлы и их соли известны как широко распространенные промышленные загрязнители.

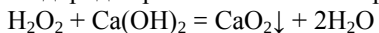
Тяжелые металлы опасны, потому что имеют тенденцию к аккумулярованию, в результате приводя к возникновению различных заболеваний: печени, пищеварительной системы, сердца и др.

В настоящее время наряду с кристаллизацией, коагуляцией и др. методами очистки воды применяется и сорбция с использованием в качестве сорбентов углеродных материалов, кремнеземов, оксидов металлов и т.д.

Несмотря на широкое практическое использование сорбционных методов очистки производственных сточных вод, в этой области существует ряд проблем, например, недостаточная сорбционная емкость материалов, отсутствие надежных способов регенерации сорбентов, ресурсосберегающих экологизированных технологий очистки с использованием сорбентов, способов утилизации тяжелых металлов из отходов. Поэтому изучение сорбционных свойств современных материалов с особыми свойствами (наноматериалов) представляет интерес и является весьма перспективным.

Цель работы заключалась в изучении сорбционных свойств пероксида кальция по отношению к катионам кадмия (II) и никеля (II) с целью разработки наносорбента нового поколения для очистки природных объектов. Пероксид кальция (CaO_2) – одно из немногих пероксидных соединений, которое находит широкое применение в народном хозяйстве.

Синтез пероксида кальция осуществлен на кафедре неорганической химии взаимодействием сухой гашеной извести и 50%-ного раствора пероксида водорода при комнатной температуре.



Выход по массе составил – 92 %. Измерениями установлено, что распределение частиц по размерам исходного порошка пероксида кальция соответствует 79 нм.

Авторами изучены и установлены факторы, влияющие на установление сорбционного равновесия катионов кадмия и никеля: температура, время контакта фаз, pH, масса сорбента.

Исследованиями установлено, что оптимальными значениями при сорбции изученных катионов металлов в статических условиях являются: температура – 30⁰С; масса сорбента – 1,5 г; pH 5,5; время контакта фаз - 10 минут.

По результатам исследований также установлено, что сорбция катионов металлов уменьшается с увеличением температуры, что свидетельствует о протекании физической и обратимой сорбции.

По полученным данным строили изотермы Ленгмюра. По форме полученных изотерм сорбции сделаны выводы, что они соответствуют изотермам сорбции Ленгмюра, т.е. сорбция протекает по мономолекулярному механизму.

Установлено, что полученный наносорбент на основе пероксида кальция обладает в оптимальных условиях высокими сорбционными свойствами: при этом степени извлечения катионов кадмия - 91% и никеля - 87%.

УДК 691:620.197

КОРРОЗИОННАЯ СТОЙКОСТЬ БЕТОНА, ПРОПИТАННОГО РАСТВОРОМ

ПОЛИСУЛЬФИДА КАЛЬЦИЯ

Диваев А. Р., Массалимов И.А.

Башкирский государственный университет, химический факультет,
Уфа, Россия

Бетон является самым распространенным строительным материалом и потому актуальна задача сохранения его эксплуатационных характеристик на необходимом уровне, так как он несмотря на стойкость к внешним воздействиям со временем «стареет», покрывается трещинами, рассыпается и погибает. Пагубное воздействие оказывают действие воды, солнечной радиации, знакопеременных температур и агрессивных химических сред. Находящаяся в порах бетона вода при замерзании увеличивается в объеме, создавая давление кристаллизации и провоцируя механическую деструкцию материала. Свободная известь вступает в химические реакции с углекислым газом воздуха (карбонизация), сернистым газом, оксидами азота, попадающими в атмосферу из выхлопных газов и промышленных выбросов, что приводит в условиях влаги к кислотному разрушению бетона. Гигроскопичные водорастворимые соли грунтовых вод разрушающе действуют на материал за счет давления кристаллизации и гидратации солей, а также за счет возможных химических реакций со свободной известью и составляющими цементного камня. Все органические и неорганические растворы кислого характера ($\text{pH} < 6$) в той или иной степени разрушают бетон, нейтрализуя свободную известь и повреждая цементный камень.

В связи с вышесказанным важно создать с помощью защитных покрытий условия препятствующие проникновению воды. Весьма перспективными в этом отношении являются пропитки на основе полисульфида кальция, в результате обработки которыми в порах образуется водоотталкивающее и химически инертное покрытие предохраняющее бетон от действия агрессивных химических элементов.

В данной работе приводятся результаты исследования влияния обработки полисульфидом кальция на защитные характеристики бетона, погруженного в кислые, магниевые, щелочные и солевые среды на срок один, три и шесть месяцев по методикам принятым в строительной индустрии. Всего проведены исследования для 18 видов сред. Оценка стойкости бетона марки М150 проводилась измерением прочности на сжатие и сравнением ее с соответствующими данными для исходных образцов бетона, бетон считался стойким в агрессивной среде, если после обработки потеря прочности не превышала 15%.

Выявлено, что уже кратковременная обработка полисульфидным раствором в течение одного часа методом полного погружения образцов увеличивает стойкость бетона ко всем рассмотренным агрессивным химическим средам и это проявляется на механических характеристиках бетона. Таким образом, установлено, что предложенный метод перспективен для защиты бетона в различных химических средах промышленных предприятий, для бетонных конструкций, находящихся в непосредственном соприкосновении с грунтовыми водами, а также с морской водой. Химическая инертность и минеральная природа защитного покрытия позволяет надеяться на долговечность защитных свойств, обеспечивающих безопасную эксплуатацию бетонных сооружений на протяжении многих десятков лет.

УДК. 631.811

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ПИТАТЕЛЬНОЙ СМЕСИ, СОДЕРЖАЩЕЙ НАНОРАЗМЕРНЫЙ ОКСИД ЖЕЛЕЗА (3+) НА СОДЕРЖАНИЕ ГЛУТАМИНОВОЙ КИСЛОТЫ В РАСТИТЕЛЬНЫХ ТКАНЯХ

Юнусова А.В.

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение «Башкирский государственный университет», Россия, г. Уфа

Производство удобрений является одной из важнейших отраслей химической промышленности. Это связано с тем, что выращивание высоких и устойчивых урожаев растений с высококачественной по питательным свойствам растительной продукции, без возмещения вымываемых из почвы естественным путем питательных веществ невозможно. Внесение удобрений, а также применение питательных смесей способствует восполнению запаса необходимых для роста и развития растений биогенных элементов в растительных тканях.

Семена фасоли зерновой содержат большое количество глутаминовой кислоты. Однако по мере роста и развития в процессе всхожести семян происходит изменение содержания аминокислоты в растительных тканях.

При этом уменьшение содержания глутаминовой кислоты приводит к потере всхожести семян, поэтому необходимо поддерживать высокую концентрацию указанного вещества особенно в период прорастания. Применение питательных смесей в процессе всхожести семян способствовало бы решению данной проблемы.

Цель настоящей работы состояла в изучении влияния питательной смеси, содержащей наноразмерный оксид железа (3+), стабилизированный аскорбатом натрия, дигидрофосфат кальция, мочевины в различных соотношениях на процессы всхожести семян фасоли зерновой, а также исследование содержания глутаминовой кислоты при этом.

В качестве объектов исследования были выбрана фасоль зерновая сорта «Инга», согласно описанию содержит 24% белка.

При приготовлении питательной смеси использован синтезированный на кафедре неорганической химии наноразмерный оксид железа (3+).

Методика синтеза наночастиц оксида железа (3+) основана на описанной в литературе по неорганической химии реакции взаимодействия солей железа (3+) с концентрированным аммиаком при нагревании. Исследования показали, что размер синтезированных наночастиц находится в интервале от 10 нм до 50 нм с максимумом - 20 нм.

Качественный и количественный анализ глутаминовой кислоты проведен методом двумерной восходящей тонкослойной хроматографии.

Результаты исследований показали, что наибольшее содержание глутаминовой кислоты наблюдалось в пророщенных семенах фасоли при соотношении мочевины : дигидрофосфат кальция : наноразмерный оксид железа (3+) - 1:1:100. При этом содержание глутаминовой кислоты достигло около 10 мг/л, что превысило содержание глутаминовой кислоты в контрольных опытах, при проведении которых использовались питательные смеси, не содержащие наноразмерный оксид железа (3+).

На основании результатов экспериментов можно рекомендовать использовать в качестве питательной смеси - смесь мочевины : дигидрофосфат кальция : наноразмерный оксид железа (3+) - 1:1:100 с целью создания более благоприятных условий для развития и прорастания семян фасоли, а также оптимизации аминокислотного состава по содержанию глутаминовой кислоты, которая выполняет особую роль при прорастании семян бобовых растений.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ СТАБИЛЬНОСТИ КАТИОНООБМЕННЫХ ФОРМ ЦЕОЛИТА ТИПА LSX

Гариева Г.Ф., Павлова И.Н.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт нефтехимии и катализа Российской академии наук

Наиболее широко используемыми адсорбентами для глубокой осушки и очистки от CO_2 различных по составу газовых и жидких сред, а также для адсорбционного разделения смесей углеводородов являются гранулированные цеолиты А ($\text{Si}/\text{Al}=1,0$) и X ($\text{Si}/\text{Al}=1,25-1,50$) в различных катионообменных формах[1-3]. В последнее время, для этих процессов предлагаются новые адсорбенты на основе обменных форм низкомодульного цеолита LSX ($\text{Si}/\text{Al}=1,1$) [4-9].

Для упомянутой технологии эффективность адсорбента во многом определяется размерами входных окон в полости цеолита, которые лимитируют скорости диффузии разделяемых молекул, а также химической природой и содержанием обменных катионов, обеспечивающих специфичность адсорбции. Преимущество цеолита LSX перед цеолитами А и X, объясняется тем, что в нем сочетается пористая структура, характерная для цеолита X и максимальное количество обменных катионов, присущее цеолиту А. Необходимо отметить, что в отличие от синтеза цеолитов А и X, когда в реакционной смеси содержатся только катионы Na^+ [10], при кристаллизации цеолита LSX в ней дополнительно присутствуют катионы K^+ [11]. В результате в цеолите LSX после синтеза содержатся оба указанных катиона.

В адсорбционных установках цеолит применяют в виде гранул, которые получают с использованием различных связующих веществ. Традиционная технология приготовления гранулированного цеолита включает три основные стадии: приготовление высокодисперсного цеолитного порошка, последующая его грануляция с применением связующего материала и термообработка при $600\div 650^\circ\text{C}$ в атмосфере воздуха в течение $4\div 8$ часов. Следовательно, обязательной стадией приготовления адсорбента на основе цеолита LSX является термообработка гранул в выше указанных условиях.

Таким образом, требуется знание не только условий синтеза, но и насколько термически стабильна та или иная обменная форма цеолита LSX в условиях приготовления адсорбента. Такие сведения весьма ограничены [12], поэтому данные исследования посвящены синтезу образцов цеолита LSX, содержащих катионы Li^+ , K^+ и Na^+ , и изучению

влияния термической обработки на фазовый состав и адсорбционные свойства синтезируемых адсорбентов.

Na-, Li- и K-формы порошкообразного цеолита LSX получали с помощью ионного обмена в растворах соответствующих хлоридов. Эксперименты по ионному обмену проводили в изотермическом реакторе периодического действия при 70°C, исходной концентрации соли в растворе 70 г/л (избыток второго обменного катиона).

По данным РФА степень кристалличности цеолита типа LSX в Na-форме, полученного ионным обменом из исходного цеолита NaKLSX, близка к 100%. При синтезе образцов цеолита типа LSX в Li- и K-формах непосредственно из исходной формы происходила частичная аморфизация его кристаллической решетки, поэтому указанные формы получали из более устойчивой Na-формы. В этом случае были приготовлены Li- и K-формы цеолита типа LSX высокой фазовой чистоты и степени кристалличности.

Для оценки термической стабильности полученных катионообменных форм порошкообразного цеолита типа LSX их подвергали термообработке при 550, 650 и 750°C в изотермическом режиме в атмосфере воздуха в течение 4 часов.

Результаты рентгенофазового анализа образца исходного цеолита LSX, а также образцов с максимальным содержанием катионов Na^+ , K^+ и Li^+ после термообработки при 450, 650 и 750°C в атмосфере воздуха в течение 4ч показали, что после термообработки при $\leq 650^\circ\text{C}$ степени кристалличности образцов цеолита LSX в NaK-, Na- и K – формах сохраняются, и только у образца LiNaLSX кристаллическая решетка аморфизуется уже при 650°C. При повышении температуры термообработки до 750°C уже наблюдается аморфизация и других исследованных форм цеолита LSX.

В таблице 1 приведены значения равновесных адсорбционных емкостей по парам воды, углекислому газу, н-гептану и бензолу катионообменных форм порошкообразного цеолита типа LSX, которые были получены до и после термообработки образцов при 450, 650 и 750°C в атмосфере воздуха в течение 4ч

Таблица 1. Влияние температуры термообработки на равновесные адсорбционные емкости $\text{A}(\text{H}_2\text{O})$, $\text{A}(\text{n-C}_7\text{H}_{16})$, $\text{A}(\text{C}_6\text{H}_6)$ и $\text{A}(\text{CO}_2)$ катионообменных форм цеолита LSX

Образец	$\text{A}(\text{H}_2\text{O})$, мг/г	$\text{A}(\text{C}_6\text{H}_6)$, мг/г	$\text{A}(\text{n-C}_7\text{H}_{16})$, мг/г	$\text{A}(\text{CO}_2)$, мг/г
ц				

	450 ⁰ С	650 ⁰ С	750 ⁰ С	450 ⁰ С	650 ⁰ С	750 ⁰ С	450 ⁰ С	650 ⁰ С	750 ⁰ С	450 ⁰ С	650 ⁰ С	750 ⁰ С
NaKLS X	280	280	150	246	246	97	190	190	95	137	135	94
NaLSX	290	290	140	255	255	97	197	197	95	136	135	88
LiNaLS X	300	40	20	264	26	9	204	27	7	143	9	5
KNaLS X	260	260	130	229	229	106	177	177	95	117	116	54

*-A(H₂O)(см³/г) при T=20-23⁰С, p/p₀=0,7, 48ч;

** -A(н-С₇H₁₆), A(С₆H₆)(мг/г) при T=20-23⁰С, p/p₀=0,7, 24ч

***-A(CO₂) (мг/г) при T=20-23⁰С, C(CO₂) – 10%об, 24ч

Установлено, что замена катионов Na⁺ на меньшие по размеру катионы Li⁺ приводит к увеличению значений адсорбционных емкостей по парам воды, углекислому газу, н-гептану и бензолу цеолита LSX до 10% из-за увеличения доступности адсорбционных полостей цеолита LSX и их объема. При замене катионов Na⁺ на более крупные катионы K⁺ наблюдается уменьшение этих значений на 10-15%.

Определено, что повышение температуры термообработки цеолита типа LSX с 450 до 650⁰С приводит к изменению значений равновесных адсорбционных емкостей по воде, бензолу, гептану и углекислому газу только у Li-формы. При 750⁰С наблюдается снижение значений равновесных адсорбционных емкостей по воде, бензолу, гептану и углекислому газу у всех катионообменных форм цеолита LSX.

Список литературы

1. Кельцев Н.В. Основы адсорбционной техники // М.: Химия. 1984. С. 592.
2. Шумяцкий Ю.И., Афанасьев Ю.М. Адсорбция: процесс с неограниченными возможностями. М.: Высш. Шк., 1998. 78с.
3. Мовсумадзе. Э.М. Павлов М.Л., Успенский Б.Г., Костина Н.Д.. //Природные и синтетические цеолиты, их получение и применение. Уфа: Реактив, 2000. 230с.
4. Ruthven D.M. Principles of Adsorption and Adsorption Processes // New Jersey.: Wiley and sons, 1984.P.433.

5. Ruthven D.M., Farooq S., Knaebel K. Pressure Swing Adsorption // N.Y.: VCH. 1994. Пат. 6261344, США. МКИ B01D 053/47. PSA process using a faujasite zeolite containing metal cations as adsorbent.
6. Yang, R.T. Adsorbents Fundamentals and applications.–New Jersey. : Wiley and sons, 2003. – 425 P.
7. G. Maurin, P. L. Llewellyn, R. G. Bell //Adsorption Mechanism of Carbon Dioxide in Faujasites: Grand Canonical Monte Carlo Simulations and Microcalorimetry Measurements// J. Phys. Chem. 2005, 109, P.16084-16091
8. Zhonglin Zhao, Xingyu Cui, Jinghong Ma, Ruifeng Li // Adsorption of carbon dioxide on alkali-modified zeolite 13X adsorbents // International journal of greenhouse gas control №1, 2007, P.355–359.
9. Nicholas R. Stuckert, Ralph T. Yang// CO₂ Capture from the Atmosphere and Simultaneous Concentration Using Zeolites and Amine-Grafted SBA-15// J.American Chemical Society, 2011, 45, P.10257–10264.
10. Брек Д. //Цеолитные молекулярные сита. М.: Мир, 1976.781с.
11. Gunter K. //Кристаллизация низкомолекулярного цеолита типа FAU. Zeolites. № 7. 1987. P.451-457.
12. М.Н. Fan, S.Y. Bai, B. Ren, J.H. Sun. //Влияние введения катионов лития на термическую стабильность кристаллической структуры низкомолекулярного цеолита LSX. 17-я международная цеолитная конференция. Москва. 2013. С.177.

УДК 546.05

ОПТИМИЗАЦИЯ СПОСОБА ПОЛУЧЕНИЯ BaFeO₄

Атангулов А.Б.

Башкирский государственный университет, химический факультет,
Уфа, Россия

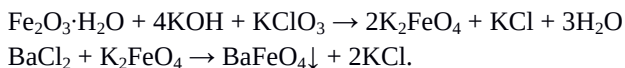
Известно, что ферраты являются сильнейшими окислителями после озона (O₃). Так, например, феррат-ион способен окислить аммиак до азота по реакции: $2K_2FeO_4 + 2NH_4OH \rightarrow N_2\uparrow + 2Fe(OH)_3\downarrow + 4KOH$. Кроме того, феррат-ион является отличным коагулянтом, поскольку при его восстановлении образуется труднорастворимый осадок Fe(OH)₃. При восстановлении такого коагулянта не образуются токсичных продуктов, в силу чего феррат-ион является одним из самых сильных и экологически

безопасных окислителей.

Современные разработки по очистке воды и её качественный анализ являются достаточно энергозатратными и трудоёмкими. Однако, существуют и альтернативные решения, в частности, технология качественного определения суммарной α -, β -активности с помощью BaFeO_4 , которая имеет огромное преимущество в своей области. В настоящее время, для проверки такого качества воды используются устаревшие технологии, применяющие муфельные печи, что приводит к потере некоторого количества летучих радионуклидов при прокаливании осадка. Помимо этого, нынешние технологии сталкиваются с проблемой проверки суммарной α -, β -активности в пробах вод с высокой степенью минерализации. При использовании BaFeO_4 муфельная печь не требуется, поскольку феррат-ион осаждает большое количество радионуклидов непосредственно в растворе [1].

Таким образом, поиск путей оптимизации с последующим применением ферратов является важной и актуальной задачей.

Известно, что ферраты можно получить окислением Fe_2O_3 с помощью Br_2 или I_2 в щелочной среде [2]. В качестве альтернативы, с целью снижения токсичности, изучена подобная реакция с KClO_3 с последующим добавлением хлорида бария для получения более стабильного BaFeO_4 :



Практический выход полученного после очистки BaFeO_4 составил $\eta\% = 38\%$. Анализ продукта проведен методом ИК-спектроскопии и согласуется с литературными данными [3].

Список литературы:

1. Пучкова Е.В., Ступин Д.Ю., Черкай З.Н., Чернов А.С. // *Вопросы нормативно-правового регулирования в ветеринарии*, 2010, №4, 241-243.
2. Брауер Г. Руководство по неорганическому синтезу, М.: Мир, 1985, том 5, с. 126.
3. Licht S. // *Energies* 2010, 3, 960-972.

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ГЕОМЕРИЧЕСКИХ ИЗОМЕРОВ
АМИНОКИСЛОТНЫХ КОМПЛЕКСОВ Cu(II)

Берестова Т.В.¹, Панкратьев Е.Ю.², Лобов А.Н.³, Кузина Л.Г.¹,
Аmineва Н.А.¹, Массалимов И.А.¹

¹Башкирский государственный университет, химический факультет,
Уфа, Россия

²Уфимский государственный университет экономики и сервиса, Уфа,
Россия

³Уфимский институт химии РАН, Уфа, Россия

Известно, что особенности структуры оптических и геометрических изомеров хелатных комплексов биогенных металлов с донорными лигандами различной природы обуславливают их первостепенную роль в организме и становятся определяющим фактором их функциональности в качестве активных интермедиатов ферментативных и других биологических процессах [1-2].

На примере бис- и разнолигандных аминокислотных комплексов состава $[Cu(bL_1^bL_2)]$ (где bL — бидентантный лиганд, $bL_1, bL_2 = gly, L\text{-}ala, DL\text{-}val, DL\text{-}thr, DL\text{-}phe$) изучена структура выделенных в кристаллическом виде *цис*- и *транс*-изомеров, образующихся в водных растворах в зависимости от pH среды.

Показано, что *цис*- и *транс*-изомеры $[Cu(bL_1^bL_2)]$ отличаются физико-химическими свойствами, а также способны проявлять различную биологическую активность. Кроме того, полученные стереоизомеры $[Cu(bL_1^bL_2)]$ обладали характерными отличиями в дифрактограммах РФА, а также в ИК- и ЯМР-спектрах.

Установлено, что одним из возможных критериев отнесения *цис*- и *транс*-изомеров $[Cu(bL_1^bL_2)]$ в ИК-спектрах могут являться не только характерные сдвиги полос поглощения и изменение интенсивности сигнала, но и величина $\Delta\nu_{as,s}(COO^-)$, которая оказалась наиболее чувствительной к латеральным взаимодействиям и, следовательно, к молекулярному окружению координации лигандов [3].

Методом квантовохимического моделирования (PBE/3 ζ ; PBE/A22, ПРИРОДА 11) структуры геометрических изомеров $[Cu(bL_1^bL_2)]$ рассчитаны относительные полные энергии между *цис*- и *транс*-изомерами комплексов.

Список литературы

1. Yamauchi O., Odani A., Takani M. // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2002, 3411.

2. Берестова Т.В., Амантаева Г.Ю., Кузина Л.Г., Аmineва Н.А., Массалимов И.А. // *Вестник Башкирск. ун-та*, 2014, 19, № 4. С.1182.

3. Берестова Т.В., Амантаева Г.Ю., Мифтахова Г.В., Кузина Л.Г., Массалимов И.А.// *Вестник ТвГУ. Серия «Химия»*, 2015, №1.

УДК: 661.143:546.221

ОПТИЧЕСКИЕ И СТРУКТУРНЫЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$ ($0 \leq x \leq 0,4$)

Самофалова Т.В., Нитута А.Н., Ребенок О.В.

Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия

Сульфиды металлов и твердые растворы на их основе являются востребованными полупроводниками с уникальным набором свойств, обеспечивающих широкий выбор соединений для изготовления инфракрасных детекторов, химических сенсоров, светодиодов, фототранзисторов, фотопотенциометров, полупроводниковых лазеров. В связи с этим актуальной задачей является синтез тонких пленок твердых растворов сульфида кадмия и цинка.

При получении пленок системы CdS-ZnS большими потенциальными возможностями обладает экономичный и простой в техническом оснащении метод пиролиза аэрозоля водных растворов тиомочевинных координационных соединений (ТКС). Таким методом возможно в одном технологическом режиме синтезировать не только смешанные пленки оксидов и халькогенидов, но и металлические и неметаллические покрытия, многослойные структуры (типа «сэндвич»-структур, гетероструктур). Кроме того, метод пиролиза аэрозоля предоставляет возможность направленного синтеза полупроводника с нужными характеристиками, варьируя концентрации реагентов, pH и другие параметры синтеза, а также осуществлять легирование синтезируемых соединений различными катионо- и анионообразователями.

В данной работе для синтеза пленок системы CdS-ZnS применяли растворы ТКС $[\text{Me}(\text{N}_2\text{H}_4\text{CS})_2\text{Br}_2]$. Для получения комплексов применяли соли $\text{CdBr}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и ZnBr_2 марки «х.ч.» ($C_{\text{Me}} = 0,05$ моль/л) и тиомочевину $\text{N}_2\text{H}_4\text{CS}$ (thio) марки «ос. ч.» ($C_{\text{thio}} = 0,2$ моль/л). В качестве растворителя использовали дистиллированную воду. Подложками служили пластины из кварца и ситалла. Температуру подложек поддерживали 400°C . Время напыления пленки составляло 2 мин.

Рентгенофазовый анализ (РФА) пленок, осажденных на кварцевых подложках, проводили на рентгеновском дифрактометре PANalytical Empyrean (излучение $\text{CuK}_{\alpha 1}$). Толщину пленок и морфологию их поверхности определяли методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) на приборе Jeol JSM-6510LV и атомно-силовой микроскопии (АСМ) – SOLVER P47.

Для определения ширины запрещенной зоны пленок были получены спектры поглощения, которые снимались на однолучевом спектрофотометре СФ-2000–02 в диапазоне от 190 до 1100 нм. Для оптических измерений использовались образцы, осажденные на кварце.

Спектры фотолюминесценции (ФЛ) пленок зарегистрированы на автоматической спектральной установке в диапазоне 400 – 800 нм. Для возбуждения ФЛ использован светодиод HPL-H77V1BA-V2 с $\lambda = 380$ нм. Люминесцентное свечение пленки фокусировалось с помощью системы линз на входную щель монохроматора МДР-4. Спектры люминесценции образцов были получены при помощи фотоумножителя ФЭУ R928P (Hamamatsu), работающего в режиме счета фотонов, и электронносчетного частотометра ЧЗ-35А. Интенсивность стационарной ФЛ слоев измерена при комнатной температуре.

Исследование оптических свойств показало, что для пленок $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$ ($0 \leq x \leq 0,4$) характерна ширина запрещенной зоны от 3,17 до 3,69 эВ (Таблица 1). С увеличением содержания сульфида цинка в осаждаемых образцах происходит смещения края поглощения в область более коротких длин волн. Результаты РФА показали, что все исследуемые слои твердых растворов $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$ ($0 \leq x \leq 0,4$) имеют структуру вюртцита (Таблица 2). При увеличении содержания сульфида цинка в исследуемых пленках происходит постепенное уменьшение межплоскостного расстояния. Согласно исследованиям методами РЭМ и АСМ, пленки являются сплошными, однородными и характеризуются матовой поверхностью, которая сформирована зернами со средними размерами от 30 до 100 нм. Толщина пленок составляет 900–1000 нм.

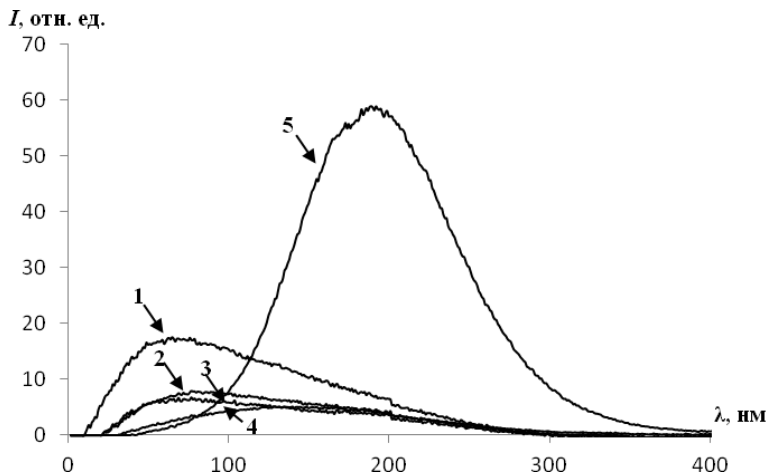


Рис. 1. Спектры фотолюминесценции пленок $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$:
1 – 100; 2 – 90; 3 – 80; 4 – 70; 5 – 60 мол. % ZnS.

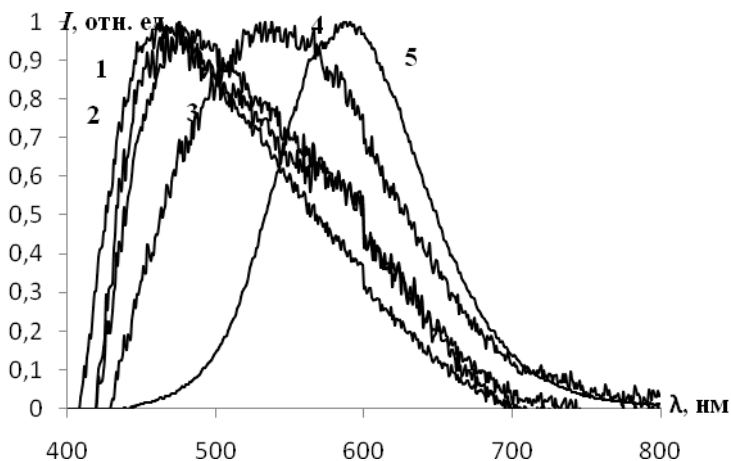


Рис. 2. Нормированные спектры люминесценции пленок $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$:
1 – 100; 2 – 90; 3 – 80; 4 – 70; 5 – 60 мол. % ZnS.

В спектрах фотолюминесценции исследуемых образцов наблюдается широкая сложная полоса, лежащая в области от 400 до 700 нм (Рис. 1, 2) в зависимости от содержания сульфида цинка. С увеличением доли сульфида цинка в пленках полоса люминесценции смещается в сторону более коротких длин волн. Кроме того, при более высокой концентрации ZnS интенсивность люминесценции уменьшается.

Установлено, что люминесценция нелегированных пленок активируется бромом и кислородом, замещающими анионные узлы. Обнаружено существование полос люминесценции, связанных с комплексами точечных дефектов $[V_{Zn}Br_S]'$, $[V_{Zn}O_S]''$, $[V_{Zn}O_i]''$, а также с участием междоузельных атомов кадмия Cd_i^{2+} или комплексов дефектов на их основе $[Cd_i V_{Cd}]^x$.

УДК 544.12

ИК-ХАРАКТЕРИСТИКИ ЦИС- И ТРАНС-ИЗОМЕРОВ РАЗНОЛИГАНДНЫХ КОМПЛЕКСОВ Cu(II) С АЛИФАТИЧЕСКИМИ АМИНОКИСЛОТАМИ

Амантаева Г.Ю., Мифтахова Г.В., Берестова Т.В.

Башкирский государственный университет,
химический факультет, Уфа, Россия

Одной из наиболее актуальных задач современной фармакологии является разработка методов получения стереоизомерно чистых веществ - наиболее эффективных соединений направленного действия.

Тем не менее, до сих пор большое количество лекарственных препаратов применяется в виде смесей различных изомеров. Так, например, известно, что хелатные комплексы Cu(II) обладают широким спектром биологической активности и способны проявлять антибактериальное и противоопухолевое действие [1].

На основе имеющихся в литературе данных получены *транс*-[Cu(DL-val)(gly)](**1a**), *транс*-[Cu(L-ala)(D,L-val)](**2a**), *транс*-[Cu(L-ala)(L-val)](**3a**), *транс*-[Cu(L-ala)(gly)](**4a**), *транс*-[Cu(L-ala)(DL-phe)](**5**), *транс*-[Cu(DL-val)(DL-phe)](**6**), *транс*-[Cu(gly)(DL-phe)](**7**) [2] и *цис*-[Cu(DL-val)(gly)](**1b**), *цис*-[Cu(L-ala)(D,L-val)](**2b**), *цис*-[Cu(L-ala)(L-val)](**3b**), *цис*-[Cu(L-ala)(gly)](**4b**) [3].

Комплексы **1-7** охарактеризованы методом ИК-спектроскопии (ИК-Фурье спектрометр FTIR-8400S, Shimadzu). Установлено, что наиболее информативные полосы поглощения аминокислотных хелатов Cu(II) **1-7** в ИК-спектрах находятся в области $3138-3395\text{ см}^{-1}$ и соответствуют валентным колебаниям аминогруппы $\nu_{as,s}(NH_2^-)$, а также в области $1587-1623\text{ см}^{-1}$ и $1352-1396\text{ см}^{-1}$ для асимметрических и симметрических валентных колебаний $\nu_{as}(COO^-)$ и $\nu_s(COO^-)$. Отличительной чертой для идентификации структурных изомеров **1-7** может служить разница валентных колебаний $\Delta\nu_{as,s}(COO^-)$, которая имеет несколько большее значение для изомеров с *цис*-конфигурацией лигандов по сравнению с *транс*-изомерами.

Список литературы

1. Стеценко А.И., Преснов М.А., Коновалова А.Л. // «Химия противоопухолевых комплексных соединений платины», Успехи химии, 50, 665 (1981).
2. В.В. Малинин, А.Н. Пушкарев, А.Н. Хромов. *Патент РФ* № 2430733.
3. М. Markovic, N. Judas, J. Sabolovic // *Inorg.Chem.* 2011. №50. P. 3632-3644.

УДК 542.943-92:661.882

СИНТЕЗ КАТАЛИТИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ТИТАНОСИЛИКАТОВ

Бикеева Л.Ф., Харрасов Р.У., Талипова Р.Р.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
«Институт нефтехимии и катализа РАН», г.Уфа, Россия

В современной нефтехимической промышленности с использованием каталитических окислительных процессов получают четверть основных химических продуктов. Основным промышленным способом получения кислородсодержащих продуктов до сих пор остается стехиометрическое окисление соединениями переходных металлов или азотной кислотой.

В последние 20 лет наметилась тенденция к замещению традиционных стехиометрических способов окисления гетерогенными каталитическими, которые более экологичны и экономичны [1].

Наибольший интерес представляют процессы, основанные на использовании экологически чистых окислителей – молекулярного кислорода и пероксида водорода. Особенно привлекательным представляется применение в этих процессах твердофазных катализаторов, которые могут быть легко отделены от продуктов реакций и использованы многократно. Титаносиликаты уже проявили себя как наиболее стабильные и активные катализаторы реакций окисления ароматических углеводородов и олефинов в присутствии в качестве окислителей различных органических и неорганических пероксидов [2,3].

Данная работа посвящена синтезу и исследованию физико-химических и каталитических свойств мезопористых аморфных титаносиликатов. Синтез титаносиликатов осуществляли золь-гель методом с использованием доступных и дешевых источников кремния и титана. Каталитические свойства синтезированных титаносиликатов исследовали в реакции окисления 4-трет-бутилфенола (ТБФ) водными растворами пероксида водорода. Следует отметить, что целевой продукт данной реакции - 4-трет-бутилпирокатехин находит широкое применение в качестве ингибитора полимеризации диеновых углеводородов,

стабилизатора полимерных материалов и непредельных альдегидов, этилцеллюлозных искусственных смол, антиоксиданта животных жиров, масел и восков.

Образцы микро-мезопористых титаносиликатов синтезировали путем смешения и гомогенизации смеси олигомерных эфиров ортокремниевой кислоты – этилсиликата-40 и спиртово-водного раствора соли титана TiCl_4 . Для полного гидролиза использовали молярное соотношение $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 4/1$; соотношение $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}/\text{H}_2\text{O} = 1$; молярное соотношение Ti/Si составляло $1/40$. В качестве катализаторов процессов гидролиза и конденсации использовали HNO_3 или NH_4OH . Известно [4], что основным параметром, влияющим на пористую структуру алюмосиликатов, получаемых золь-гель синтезом, является pH. Принимая во внимание данный факт синтез титаносиликатов в настоящей работе также осуществляли при различных значениях pH.

Синтез осуществляли при 60°C до точки гелеобразования. Образовавшиеся ксерогели сушили при $60\text{--}150^\circ\text{C}/6\text{--}8\text{ч}$ и подвергали термообработке при $550^\circ\text{C}/4\text{ч}$ в атмосфере воздуха. Прокалённые ксерогели размалывали до порошка фракционного состава $<100\text{ мкм}$.

Фазовый состав образцов определяли с использованием рентгеновского дифрактометра ДРОН-4-07 (MoK_α -излучение, 35 кВ , 30 мА). Для оценки внедрения атомов титана в силикатный каркас методом ИК-спектроскопии использовали ИК-Фурье-спектрометр Advance BRUKER Vertex 70V (KBr , $400\text{--}4000\text{ см}^{-1}$). Характеристики пористой структуры титаносиликатов определяли методом низкотемпературной адсорбции-десорбции азота (77 К) на сорбтометре ASAP-2020 (Micromeritics).

Эксперименты по превращению ТБФ осуществляли на лабораторной установке с изотермическим реактором периодического действия, снабженным мешалкой (200 об/мин), обратным холодильником и термометром. В реактор загружали 5 мл ацетонитрила, 0.09 г ТБФ, расчетное количество катализатора, при перемешивании термостатировали до заданной температуры 75°C , после чего в реактор дозировали требуемое количество 35% -го водного раствора H_2O_2 и фиксировали время начала реакции. Исходная концентрация ТБФ составляла 0.12 моль/л , молярное соотношение начальных концентраций $C^0_{\text{ТБФ}}/C^0_{\text{H}_2\text{O}_2} = 1/2$, продолжительность опытов 60 мин .

Показано, что мезопористый титаносиликат, синтезированный при переменном pH, проявил себя как наиболее активный и селективный катализатор в реакции окисления 4-трет-бутилфенола с образованием 4-третбутипирокатехина.

Список литературы

1. Sheldon R.A., Arends I.W.C.E., Lempers H.E.B. Liquid phase oxidation at metal ions and complexes in constrained environments // *Catal. Today.* – 1998. – N.41. P. 387-407.
2. M.G. Clerici, O.A. Kholdeeva Liquid Phase Oxidation via Heterogeneous Catalysis: Organic Synthesis and Industrial Applications. Canada, New Jersey: Wiley, 2013. 546 p.
3. Perego C., Carati A., Ingalina P., Mantegazza M.A., Bellussi G. Production of titanium containing molecular sieves and their application in catalysis // *Appl. Catal. A: General.* - 2001. – N.221. P. 63-72.
4. Brinker C.J., Scherer G.W. Sol-Gel Science - the Physics and Chemistry of Sol-gel Processing . - San Diego: Academic Press, 1990.

УДК 661.183.12

МОДИФИЦИРОВАНИЕ ЦЕОЛИТА Y ОБРАБОТКОЙ КИСЛОТАМИ

Раянова Р.Р., Хазипова А.Н.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
«Институт нефтехимии и катализа РАН», г.Уфа, Россия

Цеолиты Y являются эффективными катализаторами органического синтеза, с помощью которых могут быть осуществлены разнообразные химические превращения и нетрадиционные синтезы практически ценных продуктов [1]. Одним из способов модифицирования структуры цеолитов с целью придания им кислотных, а значит и каталитических свойств, является обработка растворами органических и неорганических кислот. Например, показано [2], что обработка кислотой цеолитов USY приводит к увеличению бренстедовской кислотности в результате удаления ближайших решеточных атомов алюминия и пентакоординированного нерешеточного алюминия. Кроме того, кислотная обработка способствует образованию мезо- и макропор, обеспечивающих эффективную диффузию реагентов и продуктов реакции.

Известно, что кристаллическая структура цеолитов Y с молярным отношением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 \leq 4$ при взаимодействии с растворами неорганических кислот подвергается значительному разрушению [2]. В настоящее время методом прямого синтеза могут быть получены цеолиты Y с $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 5 \dots 7,2$ [4].

В работе исследовано влияние концентрации соляной и лимонной кислоты на характеристики кристаллической структуры модифицированных образцов цеолита $\text{Y}_{5,5}$ ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 5,5$).

Обнаружено, что при увеличении концентрации раствора HCl с 0.1н до 0.5н степень деалюминирования цеолита Y_{5,5} возрастает с 0,46 до 15,47%, а при аналогичном увеличении концентрации лимонной кислоты степень деалюминирования возрастает с 4,20 до 23,91%.

По данным рентгеноструктурного анализа у всех образцов после кислотного деалюминирования сохраняется высокая степень кристалличности – 99,9...97,8% относительно эталонного цеолита NaY, степень кристалличности которого 100%.

Список литературы

1. Исаков Я.И. Использование цеолитных катализаторов в нефтехимии и органическом синтезе // Нефтехимия. 1998. Т.38. №6. С. 404-438.
2. Yan Z., Ma D., Zhuang J. et al. On the acid-dealumination of USY zeolite: a solid state NMR investigation. // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. 2003. V. 194. P. 153–167.
3. Жданов С.П., Хвощев С.С., Смулевич Н.Н. Синтетические цеолиты. М.: Химия, 1981. - 264 с.
4. Пат. 2151739 РФ, МКИ С 01В39/24. Способ получения высокомолекулярного цеолита типа Y.

УДК 661.152.3

ПРЕВРАЩЕНИЕ АМИДНОЙ ФОРМЫ АЗОТА В ХОДЕ СИНТЕЗА КАРБОАММОФОСФАТОВ

Раянова Ю.Р., Шарипов Т.В., Кинзябулатова Г.С.

Башкирский государственный университет, г. Уфа, Россия

Научно-обоснованное применение удобрений позволяет максимально повысить урожайность и плодородие почвы, а также улучшить качество и чистоту получаемой сельскохозяйственной продукции. Проблема состоит, прежде всего, в обеспечении сбалансированного питания растений с учетом биологических особенностей культур. Основные элементы питания, без которых растения не могут обойтись – азот, фосфор и калий. Только благодаря использованию широкого комплекса минеральных удобрений возможно ведение интенсивного земледелия, получение высоких и полноценных по качеству урожая. Данные удобрения имеют различные оптимальные соотношения питательных элементов. Данным требованиям в полной мере отвечают жидкие комплексные удобрения (ЖКУ), содержащие два или три основных питательных вещества – азот, фосфор и калий, а также микроэлементы [1,2].

Нами исследован процесс получения на основе фосфорной кислоты и водного раствор карбамида жидкого азотнофосфорного удобрения – карбоаммофосфатов (КАФ) при температуре 96-99°C.

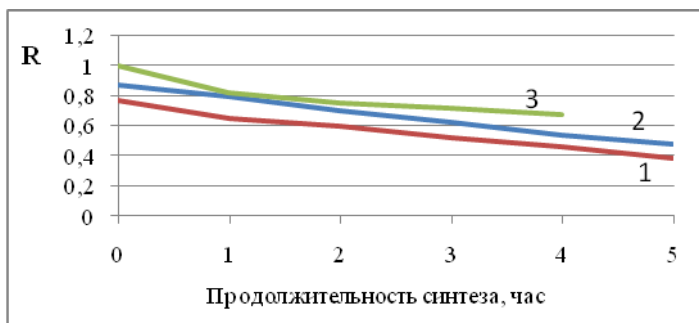


Рис. 1. Зависимость массового отношения содержания амидного азота к P_2O_5 (R) от продолжительности синтеза при мольном соотношении карбамида к фосфорной кислоте, равном: 2,0 (кривая 1), 2,25 (кривая 2) и 2,5 (кривая 3)

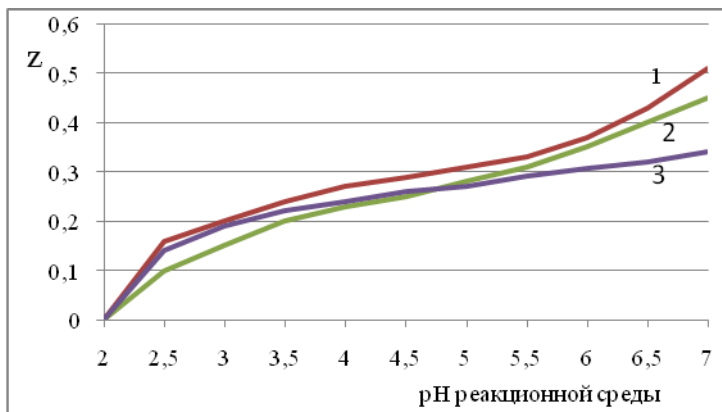
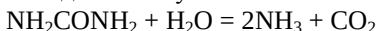
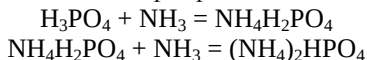


Рис. 2. Зависимость массового отношения содержания аммонийного азота к общему азоту (Z) от pH среды при м.о. карбамида к фосфорной кислоте, равном: 2,0 (кривая 1), 2,25 (2) и 2,5 (3).

При повышенной температуре в кислой водной среде, обусловленной присутствием фосфорной кислоты, происходит разложение карбамида с образованием аммиака и выделением углекислого газа:



Аммиак нейтрализует фосфорную кислоту с образованием моноаммонийфосфата и диаммонийфосфата.



При этом имеет место увеличение показателя pH реакционной среды до нейтрального и образование комплексных соединений – карбоаммофосфатов общей формулы $\text{O}=\text{P}(\text{OH})_3 \cdot n\text{NH}_3 \cdot (3-n)\text{NH}_2\text{CONH}_2$, где n меняется в пределах от 1 до 2.

Таким образом, в процессе синтеза карбоаммофосфата происходит переход некоторой части амидной формы азота в аммонийную. Установлено, что степень перехода амидной формы азота в аммонийную зависит от исходного соотношения реагентов, а именно, от мольного соотношения карбамида к фосфорной кислоте.

Нами проведены серии опытов синтеза карбоаммофосфатов при мольном соотношении карбамида к H_3PO_4 , равных 2,0:1, 2,25:1 и 2,5:1, которые являются оптимальными для получения ЖКУ уравновешенного состава по содержанию азота и фосфатов, а также обеспечивают нейтральность среды получаемого удобрения.

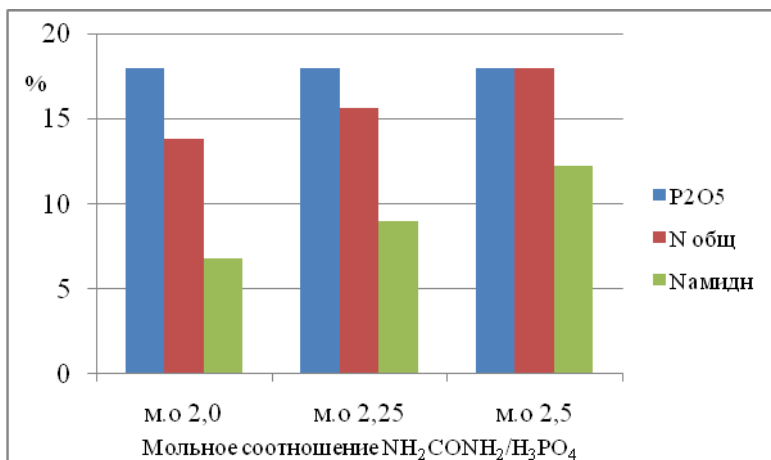


Рис. 3. Массовая доля фосфатов в пересчете на P_2O_5 и общего и амидного азота в карбоаммофосфате при разных мольных соотношениях карбамида к фосфорной кислоте.

Подтверждено, что в процессе синтеза карбоаммофосфата имеет место снижение содержания амидного азота. Например, в опыте 1 при мольном соотношении $\text{NH}_2\text{CONH}_2 / \text{H}_3\text{PO}_4$, равным 2,0, отношение Намидн / H_3PO_4 изменяется от начального 0,77 до конечного 0,38, в опыте 2 (м.о. = 2,25) от 0,87 до 0,48 и в опыте 3 (м.о.= 2,5) от 1,0 до 0,67.

Рассчитано, что степень разложения карбамида с образованием аммонийного азота составляет: в опыте 1 – 50%, в опыте 2 – 45%, в опыте 3 – 33%. Количество образованного аммонийного азота при разложении карбамида в опытах 1 и 2 составило 2,00-2,02 моль на 1 моль фосфорной кислоты, а в третьем опыте с повышенным расходом карбамида – всего 1,7 моль на моль H_3PO_4 . Можно предположить, что процесс синтеза протекает с образованием преимущественно карбодиаммонийфосфата.

В ИК-спектре сухого образца карбоаммофосфата присутствуют характерные полосы поглощения, такие как: $1155\text{--}925\text{ см}^{-1}$, указывающие на присутствие группы оксидов фосфора P=O , $\text{H}_2\text{PO}_4^{1-}$, HPO_4^{2-} , PO_4^{3-} ; аммония 1630 см^{-1} – NH_3 ; $3222\text{--}3440\text{ см}^{-1}$ – NH_4^+ ; амидной 1650 см^{-1} – NH-CO-NH .

Расход исходных реагентов на уровне мольного соотношения $\text{NH}_2\text{CONH}_2 / \text{H}_3\text{PO}_4$, равного 2,5:1, обеспечивает получение питательного раствора уравновешенного состава, содержащего 18% P_2O_5 и 18% общего азота.

Список литературы

- 1.Справочник по удобрениям. Под ред. Середы Н.А. Уфа. 2015. 156 с.
- 2.Патент РФ 2510626. Способ получения жидких комплексных удобрений. Шарипов Т.В., Мустафин А.Г., Кинзябулатова Г.С.и др.. Опубл. 10.04.2014. БИ № 10.

УДК 661.488+661.8...657

ПОЛУЧЕНИЕ КРЕМНЕФТОРИСТЫХ СОЛЕЙ НА ОСНОВЕ ОТХОДА АЛЮМИНИЕВОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Сафарьянова Э.Р., Шарипов Т.В., Кинзябулатова Г.С.

Башкирский государственный университет, г. Уфа, Россия

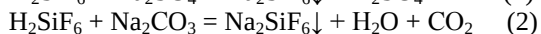
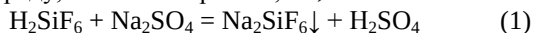
При производстве глинозема образуется отход – так называемая сульфатно-содовая смесь (ССС), содержащая карбонат и сульфат натрия, а также соединения алюминия. Состав СССР: Na_2SO_4 – 76,8%; Na_2CO_3 – 21%; Al_2O_3 – 1,9%; Fe_2O_3 – 0,0013%; нерастворимый остаток – 0,3%, влага до 7%.

При производстве экстракционной фосфорной кислоты путем сернокислотного разложения фосфатного сырья имеет место образование побочного продукта – фторокремниевой кислоты (ФКК) H_2SiF_6 . Выход фторокремниевой кислоты составляет до 50 кг в пересчете на 100% F на 1 т фосфорной кислоты в пересчете на 100% P_2O_5 при переработке апатитового концентрата, 20-30 кг – при переработке фосфоритов Каратау [1, 2]. Утилизация ФКК и натрийсодержащих отходов

алюминиевой промышленности с получением товарной продукции требуемого качества является актуальной задачей.

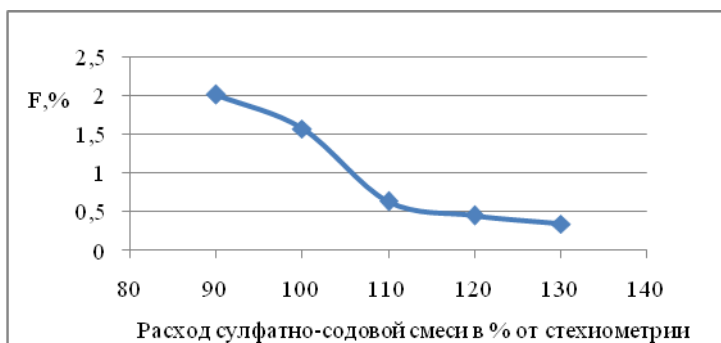
На основе результатов лабораторных исследований разработана технология получения фторосиликата натрия Na_2SiF_6 (ФСН) с использованием фторокремниевой кислоты и сульфатно-содовой смеси.

Образование фторосиликата натрия при взаимодействии ФКК с компонентами сульфатно-содовой смеси основано на протекании химических реакций обмена с сульфатом натрия и нейтрализации кислоты карбонатом натрия. В результате реакций выделяются серная кислота и углекислый газ. В связи с этим реакционная масса имеет сильноокислую среду, показатель $\text{pH} = 1,0-1,1$.



При приготовлении водного раствора ССС имело место выделение нерастворимого осадка, состоящего в основном из соединений алюминия.

Реакционная смесь после взаимодействия ФКК и сульфатно-содовой смеси, представляет собой суспензию, которая характеризуется низкой фильтруемостью. Данное свойство суспензии обусловлено тем, что в ходе взаимодействия реагентов выделяются коллоидные высокодисперсные осадки SiO_2 и $\text{Al}(\text{OH})_3$. В связи с этим, получаемая суспензия плохо отстаивается, при освещении отсутствует четкая граница раздела фаз. Однако, кристаллы ФСН размером частиц 25-60 мкм, обладают



значительной скоростью осаждения. Данное обстоятельство дает возможность применить декантацию для отделения продукта от маточного раствора, при которой коллоидные осадки SiO_2 и $\text{Al}(\text{OH})_3$ отводятся с маточным раствором.

Остаточное содержание фтора в маточном растворе определяется соотношением расхода ФКК и осадителя (рис. 1).

Установлено, что оптимальными для процесса получения ФСН на основе отхода глиноземного производства являются следующие условия:

- отделение нерастворимого осадка при приготовлении раствора сульфатно-содовой смеси, концентрация раствора 15-20%
- температура – 0-30°C, продолжительность перемешивания – 20-30 мин,
- декантация реакционной смеси с отделением маточника и получением пульпы продукта,
- разбавление пульпы ФСН водой в объемном соотношении 1:1, и ее фильтрация.

Полученный продукт содержит 98,5-99,3% Na_2SiF_6 и соответствует высшему сорту по ТУ 113-08-587-86.

Расходные нормы сырья на получение 1 т ФСН составляют:

- фторокремниевой кислоты
 - в пересчете на 100% F - 0,671 т
 - в пересчете на 100% H_2SiF_6 - 0,850 т
- сульфатно-содовой смеси (натура) - 0,921 т

Предложенный способ позволит квалифицированно утилизировать отход глиноземного производства, а также расширить сырьевую базу производства фторосиликата натрия.

Список литературы

1. Рысс И.Г. Химия фтора и его неорганических соединений. М.: ГНТИХЛ. 1956. с.401-403.
2. Патент РФ 2543172. Способ получения кремнефторида натрия. Шарипов Т.В., Мустафин А.Г., Кинзябулатова Г.С. и др. Опубл. 27.02.2015. БИ № 5.

УДК 665

ДЕЛИТЕЛЬНАЯ ВОРОНКА ДЛЯ РАЗДЕЛЕНИЯ НЕСМЕШИВАЮЩИХСЯ ЖИДКОСТЕЙ

Логинова Е.С., Никольский В.М.

Тверской государственный университет, Тверь, Россия

Разработанное нами устройство может быть использовано в химической промышленности в процессах экстракции, очистки органических соединений или разделения смесей на фракции при повышенной температуре.

Устройство состоит из воронки и внешнего нагревательного элемента (рис. 1). Воронка выполнена из термостойкого стекла, а нагревательный элемент выполнен в виде электрической спирали, размещенной на внешней цилиндрической поверхности воронки от ее верха до плоскости, находящейся на расстоянии 5-10 мм от нижнего края. Концы спирали соединены посредством проводов с реле-регулятором, а сама спираль с внешней стороны покрыта теплоизоляционным материалом. Верхнее коническое отверстие воронки снабжено резиновой пробкой с отверстием для контактного термометра. Контактный провод термометра соединен с реле-регулятором. Устройство отличается компактностью и малыми тепловыми потерями.

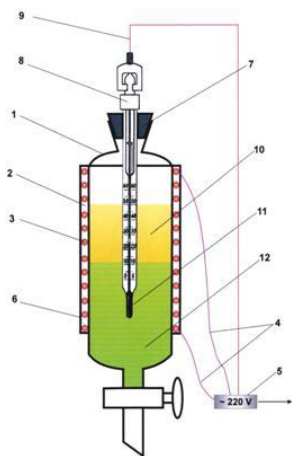


Рис. 1. Общий вид делительной воронки для разделения несмешивающихся жидкостей.

1. Делительная воронка.
2. Внешний нагревательный элемент.
3. Электрическая спираль.
4. Провода.
5. Реле-регулятор.
6. Теплоизоляционный материал.
7. Резиновая пробка.
8. Контактный термометр.
9. Контактный провод термометра.
10. Верхний слой.
11. Нижняя часть контактного термометра.
12. Нижний слой.

Контактный термометр 8, как правило, размещается внутри делительной воронки и проходит через верхний слой 10 так, что его нижняя часть 11 оказывается погруженной в нижний слой 12 разделяемых жидкостей.

Такая конструкция обеспечивает эффективное расслоение несмешивающихся жидкостей и дополнительный экономический эффект:

- в зависимости от свойств конкретной жирной кислоты, удается дифференцировать температуру нагрева в сторону уменьшения;
- из-за отсутствия нагретого теплоносителя устраняются тепловые потери;
- обеспечивается тонкий автоматический контроль и регулирование температуры нагрева за счет использования контактного термометра и реле-регулятора;

- упрощенная конструкции обогреваемой делительной воронки ввиду отсутствия хрупкой стеклянной наружной рубашки.

Устройство обеспечило разделение при температуре 32-35°C каприновой кислоты (верхний слой), имеющей $t_{пл}=31,6^{\circ}\text{C}$, а $t_{зам}=31,2^{\circ}\text{C}$, и водного раствора фосфористой кислоты (нижний слой). Нижний слой сливается из обогреваемой делительной воронки в емкость для раствора фосфористой кислоты. Для обеспечения визуального контроля полноты слива каждого слоя несмешивающихся жидкостей и своевременного перекрытия крана, нижняя часть нагревательного элемента отстоит от нижнего края делительной воронки на 10 мм. Верхний слой после отделения нижнего слоя сливается в емкость для каприновой кислоты.

ЛИТЕРАТУРА

1. Патент РФ на полезную модель №137767, опубл. 27.02.2014 Бюл. №6, Делительная воронка для разделения несмешивающихся жидкостей / Логинова Е.С., Никольский В.М.

УДК 544.02

ИЗУЧЕНИЕ ГЕОМЕТРИЧЕСКОГО СОСТАВА АМИНОКИСЛОТНЫХ КОМПЛЕКСОВ Cu(II)

Г.В. Мифтахова¹, Г.Ю. Амантаева¹, О.В. Мелюсева²

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

² *Уфимский государственный университет экономики и сервиса, г. Уфа, Россия*

С целью изучения геометрических изомеров аминокислотных комплексов меди (II) нами были синтезированы комплексы **1-3** на основе методик, описанных в литературе [1, 2]. Наибольший выход составил 98% (**2b**).

Полученные комплексы были идентифицированы методом ИК-спектроскопии (на Фурье-спектрометре FTIR-8400S (Shimadzu) в диапазоне 800-4000 cm^{-1}) (таблица 1).

Таблица 1

Комплекс	Выход %	Полосы поглощения функциональных групп, cm^{-1}			
		$\nu(-\text{COO})$		$\Delta\nu_{as,s}$ ($\text{COO}-$)	$\nu(-\text{NH}_2)$ (as, s)
		as	s		
глицин - (glyH)	-	1595	1412	183	3125, 3180
аланин - (L-alaH)	-	1593	1410	183	3078
валин – (DL-valH)	-	1594	1418	176	3126
<i>цис</i> -[Cu(gly) ₂] (1a)	94	1580,	1396	201	3267,

		1593, 1605	1404		3165, 3273
<i>цис</i> -[Cu((DL)-val) ₂] (2a)	58	1614	1373	241	3300, 3258, 3254, 3142
<i>транс</i> -[Cu((DL)-val) ₂] (2b)	98	1618	1389	229	
<i>цис</i> -[Cu(L-ala) ₂] (3a)	71	1618	1358	260	3240, 3141
<i>транс</i> -[Cu(L-ala) ₂] (3b)	87	1618	1394	224	

Выявлено что, для *цис*- и *транс*-изомеров наблюдается различие в интенсивности полос поглощения и сдвиг валентных колебаний карбоксильной группы геометрических изомеров относительно друг друга, а характеристичная величина $\Delta\nu_{as,s}(\text{COO-})$ для *цис*-изомеров больше, чем для *транс*-изомеров.

Список литературы

1. Малинин В.В., Пушкарев, А.Н. Хромов А.Н. Патент РФ № 2430733.
2. Markovic M., Judas N., Sabolovic J. // Inorg.Chem. – 2011. - 50. – P. 3632-3644

УДК: 661.143:546.221

СИНТЕЗ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК $\text{Cd}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}\text{S}$, ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ ТИОКАРБАМИДНЫХ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ И ЛЕГИРОВАННЫХ ИОНАМИ МЕДИ

Артемова Е.С., Нитута А.Н., Ребенок О.В., Звягин А.И.

Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия

Интерес к твердым растворам $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$ связан с возможностью создания на их основе различных устройств: светодиодов, фотоэлектрических преобразователей, электролюминесцентных экранов, лазеров и многих других приборов. В связи с этим актуальной задачей является синтез пленок системы CdS-ZnS , в том числе и легированных металлами, с контролируемыми оптическими, люминесцентными, электрофизическими свойствами и кристаллической структурой.

В ряде предыдущих исследований показано, что использование тиокарбамидных координационных соединений (ТКС) в качестве прекурсоров полупроводниковых сульфидов представляет возможности для управления их свойствами путем конструирования ТКС различного состава и строения. С этой точки зрения удобным для получения сульфидов является метод пиролиза аэрозоля тиокарбамидных координационных соединений.

Пленки $\text{Cd}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}\text{S}$ синтезировали методом пиролиза аэрозоля водных растворов тиокарбамидных координационных соединений $[\text{Me}(\text{N}_2\text{H}_4\text{CS})_2\text{Br}_2]$, образующихся при взаимодействии бромидов кадмия и цинка ($C_{\text{Me}}=0.05$ моль/л) и тиомочевины ($C_{\text{thio}}=0.2$ моль/л). Для получения комплексов применяли соли $\text{CdBr}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и ZnBr_2 марки «х.ч.» и тиомочевину $\text{N}_2\text{H}_4\text{CS}$ марки «ос.ч.». Для получения смешанных пленок $\text{Cd}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}\text{S}$ с неограниченной растворимостью компонентов готовили раствор, содержащий соли металлов в заданных молярных соотношениях.

В качестве легирующей добавки использован бромид меди (+2), концентрация которого в распыляемом растворе варьировалась в пределах $10^{-6} - 10^{-4}$ моль/л. Подложками служили пластины кварца и ситалла. Температуру подложки поддерживали равной 400°C . Время напыления пленки составляло 1-2 мин.

Рентгенофазный анализ (РФА) пленок, осажденных на кварцевых подложках, проведен на рентгеновском дифрактометре PANanalytical Empyrean (излучение $\text{CuK}\alpha 1$). Полученные из дифрактограмм значения межплоскостных расстояний сравнивались со справочными из базы данных.

Оптическая ширина запрещенной зоны E_g пленок определена по краю собственного поглощения из спектральной зависимости $D=f(h\nu)$ (D – оптическая плотность) в допущении прямых разрешенных переходов из спектров поглощения образцов, осажденных на кварце, зарегистрированных на однолучевом спектрофотометре СФ-2000–02 в диапазоне от 190 до 1100 нм.

Спектры фотолюминесценции (ФЛ) пленок (рис 1) зарегистрированы на автоматической спектральной установке в диапазоне 400 – 800 нм. Для возбуждения ФЛ использован светодиод HPL-H77V1BA-V2 с $\lambda = 380$ нм. Люминесцентное свечение пленки фокусировалось с помощью системы линз на входную щель монохроматора МДР-4. Спектры люминесценции образцов были получены при помощи фотоумножителя ФЭУ R928P (Hamamatsu), работающего в режиме счета фотонов, и электронносчетного частотометра ЧЗ-35А. Интенсивность ФЛ измерялась при комнатной температуре (25°C).

Фотопроводимость регистрировалась на установке позволяющей регистрировать малые фототоки $\sim 10^{-12}-10^{-6}$ А в режиме заданного напряжения 10 В, при некоторой постоянной температуре. Для возбуждения фотопроводимости использовался светодиод HPL-H77V1BA-V2 с $\lambda = 380$ нм (3,26 эВ) с фиксированной интенсивностью. При получении кинетик фотовозбужденной проводимости образцы возбуждались прямоугольными импульсами света с периодичностью 20 с, где время возбуждения 10 с, время темновой паузы 10 с. Предварительно на пленки магнетронным напылением наносились пленочные

алюминиевые контакты, ширина щели между контактами составляла 2 мм. Темновой ток на всех образцах составил $\sim 1,40$ нА.

Результаты РФА показали, что все исследуемые слои твердых растворов $\text{Cd}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}\text{S}$ имеют структуру вюрцита. На дифрактограммах пленок с содержанием меди $10^{-6} - 10^{-4}$ моль/л присутствуют дополнительные рефлексы, которые можно отнесены к CuS , Cu_2S , CuBr_2 , CuO .

Из спектров поглощения исследуемых пленок получено, что край собственного поглощения формируется в области 2.90-2.88 эВ. С увеличением содержания сульфида цинка в осаждаемых образцах происходит смещения края поглощения в область более коротких длин волн. При этом введение ионов меди в концентрациях $10^{-6} - 10^{-4}$ моль/л не оказывает сильного влияния на оптическую ширину пленок, что может быть связано с незначительными изменением их дефектной структуры (таблица).

Таблица. Значение ширины запрещенной зоны для $\text{Cd}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}\text{S}$ легированного ионами меди различной концентрацией

Структурная формула	$\text{Cd}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}\text{S}$	$\text{Cd}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}\text{S}:\text{Cu} \cdot 10^{-6}$	$\text{Cd}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}\text{S}:\text{Cu} \cdot 10^{-5}$	$\text{Cd}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}\text{S}:\text{Cu} \cdot 10^{-4}$
E_g , эВ	2.90	2.89	2.89	2.88

Синтез пленок методом пиролиза координационных соединений проводится в присутствии кислорода, содержащемся в воздухе. Присутствуя при синтезе атомы кислорода внедряются в решетку в качестве примеси и участвуют в формировании центров самоактивированной (SA) люминесценции, при этом ионы меди замещают междоузельные ионы металла в соответствующих центрах люминесценции. Располагаясь в узле решетки, кислород способствует смещению ближайшего атома металла (Zn или Cd), находящегося в

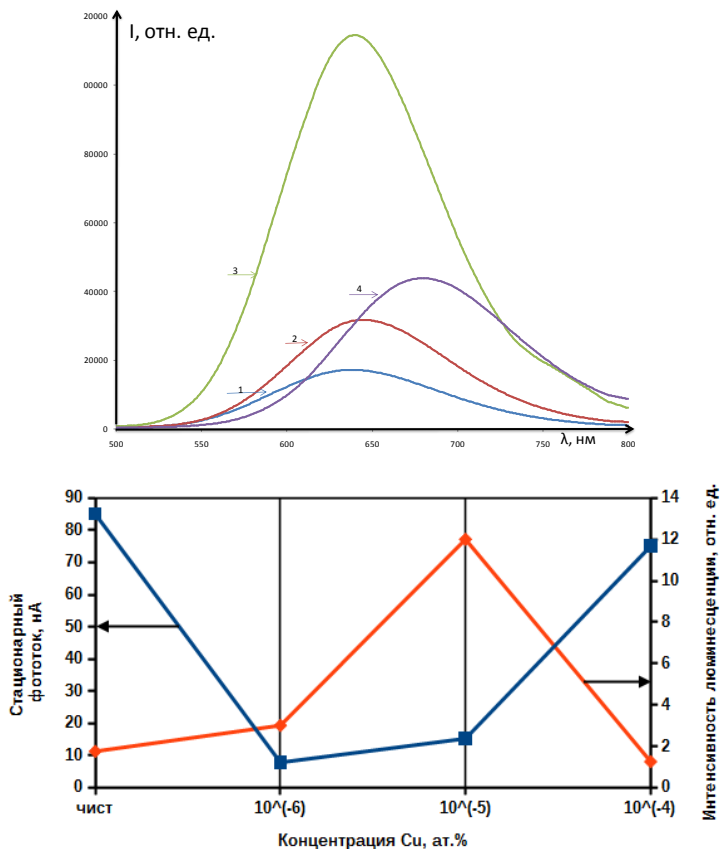


Рис.1. Спектры ФЛ пленок $\text{Cd}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}\text{S}$ легированных ионами меди (C_{Cu} , ат. %) концентрацией: 1 – $C_{\text{Cu}} = 0$ ат. %, 2 – $C_{\text{Cu}} = 10^{-6}$ ат. %, 3 – $C_{\text{Cu}} = 10^{-5}$ ат. %, 4 – $C_{\text{Cu}} = 10^{-4}$ ат. %

Рис. 2. Зависимость стационарной фотопроводимости и интенсивности ФЛ от концентрации легирования ионами меди концентрацией $10^{-6} - 10^{-4}$ ат. % Cu

центре тетраэдра и образуют три центра люминесценции $\{\text{O}_S^* \cdot \text{Me}_i^{2+} \cdot \text{V}_{\text{Me}}^{2-}\}^0$, $\{\text{O}_S^* \cdot \text{Me}_i^+ \cdot \text{V}_{\text{Me}}^{2-}\}^-$, $\{\text{O}_S^* \cdot \text{Me}_i^{2+} \cdot \text{V}_{\text{Me}}^-\}^+$, которые совместно образуют широкие полосы люминесценции пленочных соединений ZnS или CdS. Из рис 2 видно, что наличие примеси меди приводит к увеличению максимальной интенсивности

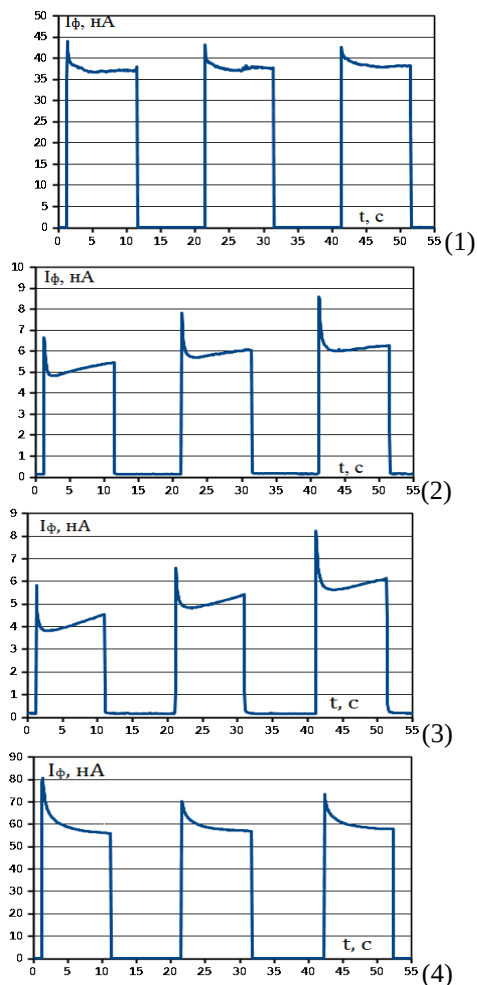


Рис. 3. Кинетика фотопроводимости пленок $Cd_{0.7}Zn_{0.3}S$, легированных ионами меди с концентрацией: 1 – $C_{Cu} = 0$ ат. %, 2 – $C_{Cu} = 10^{-6}$ ат. %, 3 – $C_{Cu} = 10^{-5}$ ат. %, 4 – $C_{Cu} = 10^{-4}$ ат. %

люминесценции пленок, что может быть использовано в оптоэлектронных системах. Экспериментально была определена зависимость стационарного фототока и интенсивности люминесценции от концентрации легирования для пленок $Cd_{0.7}Zn_{0.3}S$ медью в концентрации 10^{-6} ат.%, 10^{-5} ат.%, 10^{-4} ат.%. (рис 3). Из полученных результатов можно сделать вывод, что введение Cu уменьшает проводимость и увеличивает

интенсивность люминесценции, т. е. медь образует центры излучательной рекомбинации. Была получена кинетика нарастания и затухания фотопроводимости для каждого из образцов. Из экспериментальных данных видно, что при возбуждении длительностью 10 с медь в малых концентрациях (10^{-6} ат.%, 10^{-5} ат.%) гасит фотопроводимость, при концентрации меди 10^{-4} ат.% происходит незначительное увеличение абсолютного значения фототока.

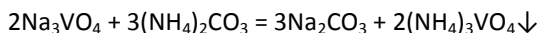
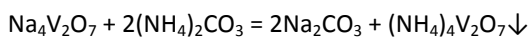
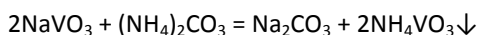
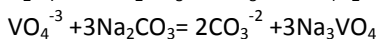
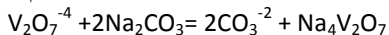
УДК 628.54-404.9

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ВАНАДИЯ ИЗ НЕФТЯНЫХ ШЛАКОВ

Базаргулова Р.К., Даутова А.Б., Файзрахманов И.С.,
Башкирский Государственный Университет г.Уфа, Россия

Одним из наиболее опасных загрязнителей практически всех компонентов природной среды, являются нефтесодержащие отходы – нефтяные шламы. В последние десятилетия появились данные о наличии в составе различных нефтяных шламов и более токсичных веществ, элементов, таких, как тяжелые металлы, галогены. Перечень тяжелых металлов и галогенов в составе нефтешламов достаточно обширен – это несколько десятков элементов[1].

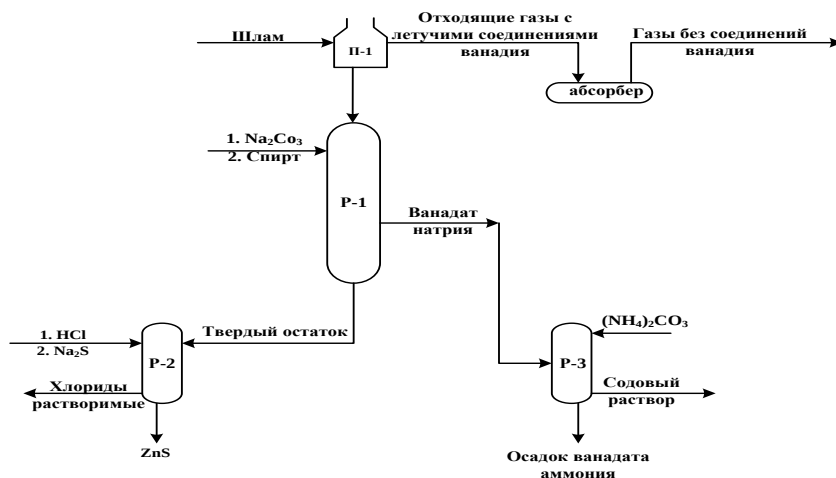
Целью нашей работы является разработка технологии извлечения ряда ценных тяжелых металлов из нефтешламового сырья[2].



В результате после промывки и осушки ванадаты аммония, содержащий основного компонента 98% можно отправить производителям ванадиевых сплавов.

Для получения тяжелых металлов из нефтешламов в лабораторных условиях мы собрали лабораторную установку:

Технологическая схема выделения тяжелых металлов



Список литературы:

1. Техника и технология утилизации нефтяных отходов/ Н. С. Минигазимов, В.А. Расветалов, И.Н. Минигазимов, А. Тарраф. - Уфа: АН РБ, Гилем, 2010. -316 с.
2. Справочник ВМР нефтеперерабатывающей и нехтехимической промышленности. - М.: Экономика, 1984. – 116 с.

УДК 622.276.72/665.7.038

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ИНГИБИТОРА АСПО С СИНЕРГИЧЕСКИМ ИНГИБИРУЮЩИМ ЭФФЕКТОМ

Базаргулова Р.К., Даутова А.Б., Файзрахманов И.С., *Башкирский
Государственный Университет г.Уфа, Россия*

В процессе добычи, сбора и транспорта нефти по магистральным трубопроводам возникают трудности, связанные с повышением вязкости транспортируемых смесей и выделением из них асфальтосмолопарафиновых веществ (АСПО) при снижении температуры потока, особенно в холодное время года. Эти образовавшиеся осадки приводят к снижению пропускной способности трубопроводов, тем самым увеличивают энергозатраты на перекачку сырой нефти, приводят к

сокращению межремонтного периода скважин, а образующийся при зачистке труб нефтяной шлам представляет серьезную экологическую опасность [1,2].

Для предотвращения образования асфальто-смолопарафиновых отложений (АСПО) в процессе добычи, сбора и подготовки нефти используют присадки с синергическим ингибирующим эффектом [1].

Целью нашей работы является разработка рецептуры и технологии получения ингибитора асфальто-смолопарафиновых отложений на основе нефтяных сульфоксидов и продуктов взаимодействия смоляных кислот с полиаминами, а также оценка их эффективности с учетом критериев ингибирующей способности, расхода и стоимости реагентов.

Разработанная нами композиция присадок содержит аминные и сульфоксидные группы. Аминные группы, увеличивают полярность присадок, что позволяет ей образовывать комплексы с твердыми углеводородными и асфальто-смолистыми веществами (АСВ) нефти, а сульфоксидные группы- эффективно сокристаллизуются с зародышами кристаллов АСПО и препятствуют их дальнейшему росту.

Схема получения депрессорной компоненты присадки:

Диспергирующей составляющей являются нефтяные сульфоксиды, полученные окислением сульфидов пероксидом водорода, выделенных из дизельной фракции нефти.

Эффективность ингибирующей способности разработанной нами композиции была изучена методом «холодного стержня» при содержании композиции 0,025 % мас. в 10 % масс. растворе АСПО в гексане согласно РД 39-3-1273-85 «Руководство по тестированию

химических реагентов для обработки призабойной зоны пласта добывающих и нагнетательных скважин»[2].

Эффективность ингибиторов парафиноотложения рассчитывалась по формуле 1.

$$\mathcal{E} = \frac{m_0 - m_p}{m_0} \times 100\% \quad (1)$$

где m_0 - масса АСПО, отложившихся на стержне в контрольном опыте без добавления ингибитора, г; m_p - масса АСПО, отложившихся на стержне в опытах с добавлением ингибиторов, г.

В результате проведенных исследований разработаны композиции присадок ингибитора АСПО, обладающего депрессорным и диспергирующим свойствами.

Список литературы

- 1.Иванова Л.В., Буров Я.А.,Комелев В.Н.
«Асфальтосмолотпарафиновые отложения в процессах добычи, транспорта и хранения».Электронный научный журнал «Нефтегазовое дело» 2011, № 1, с. 268-284.
- 2.Землянский Я.О., Гребнев А.Н.«Моделирование процесса образования парафиновых отложений нефти на холодном металлическом стержне».Материалы научно-технической конференции. Тюмень. ТюмГНТУ, 2005. т.1.с.2002-2003.

УДК 546.56

ПОЛУЧЕНИЕ ВЫСОКОДИСПЕРСНЫХ ЧАСТИЦ CuO (+2) И ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ПОЛУЧЕННЫХ ЧАСТИЦ НА ПРОЦЕСС ПРОРАСТАНИЯ ЗЕРЕН ПШЕНИЦЫ

Обухов А. А.

Башкирский государственный университет (г. Уфа), ИНК РАН

Авторами [1] Dr. Mohammed Suleiman и Dr. Amjad Hussein была предложена методика получения нанодисперсных частиц CuO , заключающаяся в следующем: 15.00 г $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ растворяли с 2.34 г противоагломерационной добавкой в 150 мл дистиллированной воды в круглодонной колбе на 250 мл, с установленным внутри колбы термометром, готовились три серии таких растворов. Далее нагревали эти растворы. Первую серию нагревали до 65°C , вторую до 75°C и третью 85°C , это позволяло получить различный размер полученных частиц. По достижению данной температуры, серии продолжают греть еще в течении 15 минут при соответствующей температуре с магнитной мешалкой при 150 об/мин. После этого добавляли 100 мл 2М раствор гидроксида натрия и мгновенно образовался черный порошок CuO (+2). Частички промывали

дистиллированной водой до удаления сульфат ионов, высушивали и прокаливали.

Полученный нанодисперсный порошок оксида меди перед измерением был измельчен в алюминиевой ступке. Размеры CuO (+2) определяли на лазерном анализаторе частиц.

В литературе существует неоднозначное мнение по поводу влияния, оказываемого мелкодисперсными частицами оксида меди на растения. Авторы [2] утверждают, что частички меди приводят к гибели растений. Ученые доказали, что наночастицы оксида меди обладают способностью проникать в клетки корней растений и вызывать повреждения ДНК. Другие авторы [3] утверждают, что наночастицы оксида меди повышают засухоустойчивость растений и способствуют их лучшему развитию.

Целью настоящей работы было изучение влияния суспензии оксида меди (+2) на прорастание семян пшеницы. Зерна пшеницы были помещены в чашки Петри и обработаны водными суспензиями оксида меди со средним размером частиц 0,5 мкм и различным содержанием препарата. Пшеницу выдерживали несколько дней в термостате при температуре 25°C и оценивали размеры проростков и их корней по сравнению с контрольным образцом.

Результаты эксперимента показали, что с увеличением содержания оксида меди в добавляемых суспензиях влияние на прорастание семян изменяется не монотонно. Так у зерен, обработанных водной суспензией с содержанием CuO 0,25г/, величина побегов была больше по сравнению с контрольными образцами на 38%, а величина корней - на 26%. Зерна, обработанные суспензией с содержанием CuO 0,5г/л, имели побеги больше контрольного образца на 32%, а корни - на 34%. Дальнейшее увеличение содержания оксида меди в суспензии до 2,5г/л понизило эффективность положительного влияния на величину побегов и корней пшеницы. Прирост побегов составил 23% к контрольным образцам, а корней - 12%. Следует отметить, что разные количества оксида меди (+2) оказывают разное влияние на пшеницу. При увеличении количества частиц оксида меди (+2), происходит уменьшение прироста побегов и корней пшеницы.

Список литературы

1. Dr. Mohammed Suleiman, Dr. Amjad Hussein «Wastewater Disinfection by Synthesized Copper Oxide Nanoparticles Stabilized with Surfactant». Thesis was defended successfully on 08/05/2013.
2. Дуднев А. Д. Токсикология наночастиц // Бюллетень экспериментальной биологии и медицины. – 2008. – Т. 145. - № 3. – С. 78-80.

3. Ларцев В.В. Способ электростимуляции жизнедеятельности растений.
// Патент РФ №2261588. 1997.

УДК 544.463

ПОЛУЧЕНИЕ НАНОДИСПЕРСНЫХ ЧАСТИЦ BaTiO_3
ИЗМЕЛЬЧЕНИЕМ В ЦЕНТРОБЕЖНОЙ МЕЛЬНИЦЕ И АНАЛИЗ
КРИВЫХ ДТА

Султанов Р.М.

Башкирский государственный университет, г. Уфа, Россия

Титанат бария (BaTiO_3) является важным материалом для современной электроники и широко используется для конструирования различных устройств. В последние годы в связи с развитием нанотехнологий интерес к нему существенно возрос, из-за возможности его использования в миниатюрных устройствах микроэлектроники. BaTiO_3 наносится на поверхности устройств в составе полимера, образуя наноразмерный слой с высокими значениями диэлектрической функции. В связи с этим актуальна задача получения наночастиц BaTiO_3 . В настоящее время широко используются различные методы получения наночастиц BaTiO_3 химическим осаждением. В данной работе предлагается метод получения наночастиц BaTiO_3 интенсивной обработкой в центробежной мельнице Alpine Z-160. Установлено, что многократная обработка в указанной мельнице позволяет получить до 70 % частиц BaTiO_3 с размерами меньше 100 нанометров (рис.1.). Крупно размерная и мелко размерные фракции разделяются в центрифуге. Предлагаемый метод в перспективе для получения наночастиц BaTiO_3 для использования его в устройствах современной электроники.

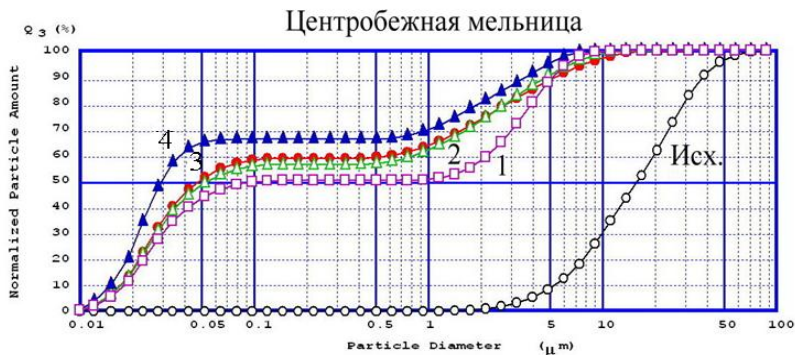


Рис. 1. BaTiO_3 , обработанный в центробежной мельнице.

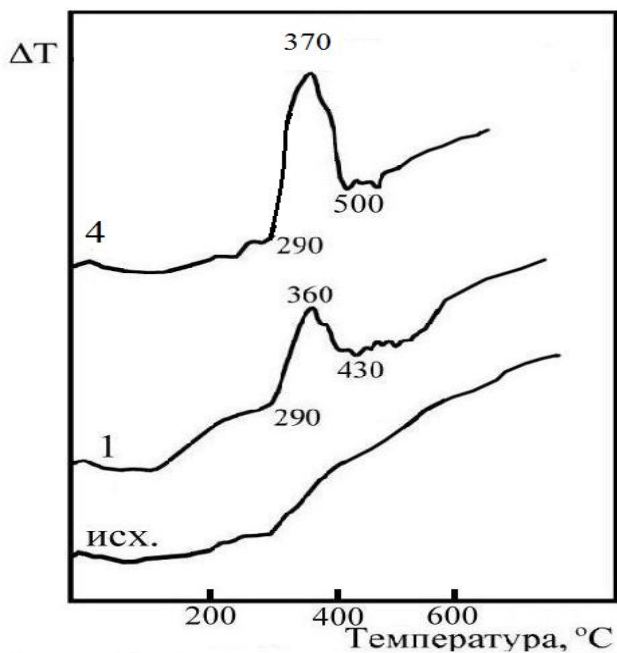


Рис.2. Тепловые эффекты на кривых ДТА BaTiO₃

Для всех исследуемых образцов BaTiO₃ сразу после измельчения был проведен термический анализ методами ДТА

На исходном графике пики не наблюдаются. Однако уже однократная обработка способствует появлению экзотермического пика в интервале температур 290-430 °С с максимумом при 360 °С. При увеличении кратности обработки образцов наблюдался постепенный рост пика.

Список литературы

1. Веневцев Ю. Н., Политова Е. Д., Иванов С. А., Сегнето- и антисегнетоэлектрики семейства титаната бария, М., 1985. В.М.Гармаш, А.А.Жашков.
2. Практическое руководство по термографии. Издательство Казанского университета, 1976. 223 с.

УДК 546.

ЦИС- И ТРАНС-КОМПЛЕКСЫ Co(II) С α -АМИНОКИСЛОТАМИ

Мухаметнурова А.А., Аминева Н.А., Берестова Т.В.

ФГБОУ ВПО "Башкирский государственный университет", г.Уфа, Россия

Из литературы известно, что октаэдрические комплексы Co(II) в кристаллической фазе склонны образовывать структурные изомеры [1].

Целью настоящей работы было получение и идентификация бис- и разнолигандных комплексов Co(II) с α -аминокислотами. В качестве α -аминокислот были выбраны глицин, *D,L*-валин и *L*-аланин.

Синтез комплексных соединений проводили по методикам [2,3]. Были получены и идентифицированы комплексные соединения Co(II) с глицином, *D,L*-валином и *L*-аланином (табл.1). ИК-спектроскопическое изучение порошков полученных комплексных соединений показало, что вещества, образующиеся по методике [3] являются более чистыми и их выход составляет более 74%. Сравнение спектров свободных аминокислот и полученных комплексов Co(II) показало, что в образовании комплекса участвуют и атомы кислорода карбоксильной группы, и атомы аминогруппы, т.е. образуются хелаты общей формулы $[Co(^bL_1^bL_2)*2H_2O]$, где $^bL_1, ^bL_2$ – аминокислотные анионы.

При сравнении ИК-спектров аминокислотных комплексов Co(II) выявили, что наиболее характеристичные полосы поглощения (COO⁻) - группы отличны для *цис*- и *транс*-изомеров. Так, полосы поглощения $\nu_{as}(COO^-)$ для *транс*-изомеров сдвигаются в более коротковолновую область 1647-1651 см⁻¹ по сравнению с валентными колебаниями $\nu_{as}(COO^-)$

Таблица 1

Формула полученного комплекса	Полосы поглощения, см ⁻¹			
	$\nu_{as}(COO^-)$	$\nu_s(COO^-)$	$\Delta_{as,s}(COO^-)$	$\nu_s(-NH_2)$
<i>транс</i> -[Co(gly)(<i>DL</i> -val)(H ₂ O) ₂]	1651	1369	292	3132
<i>цис</i> -[Co(gly)(<i>DL</i> -val)(H ₂ O) ₂]	1612	1351	258	3233
<i>транс</i> -[Co(L-ala) ₂ (H ₂ O) ₂]	1657	1385	266	3090
<i>цис</i> -[Co(L-ala) ₂ (H ₂ O) ₂]	1597	1354	243	3116
<i>транс</i> -[Co(<i>DL</i> -val) ₂ (H ₂ O) ₂]	1647	1381	266	3108
<i>цис</i> -[Co(<i>DL</i> -val) ₂ (H ₂ O) ₂]	1616	1358	258	3219

цис-изомеров 1592-1616 см⁻¹. Поэтому критерием для отнесения *цис*- и *транс*-изомеров может служить $\Delta_{as,s}(\text{COO}^-)$, которая для *цис*- изомеров оказалась большей, по сравнению с *транс*-изомерами.

Список литературы

1. Н.Н. Буков. Дис. на соискан уч. степ. д.х.н., Краснодар, 2007. - 324 с.
2. В.В. Малинин, А.Н. Пушкарев, А.Н. 2. 2. Хромов. *Патент РФ* № 2430733
3. М. Markovic, N. Judas, J. Sabolovic. //Inorg. Chem. 2011. №50. P. 3632-3644.

УДК 546.22-162.25

ВЛИЯНИЕ МИКРОЭМУЛЬСИЙ РАЗЛИЧНЫХ КОНЦЕНТРАЦИЙ НА СТЕПЕНЬ РАЗЛОЖЕНИЯ ПОЛИСУЛЬФИДА КАЛЬЦИЯ

Киселева Н.А.

Башкирский государственный университет, Уфа, Россия

Известно, что во многих отраслях человеческой жизнедеятельности наблюдается стремление к все более широкому применению наночастиц и наноматериалов. Внедрение нанотехнологий может в корне изменить ситуацию, связанную с использованием их в неорганическом синтезе, катализе, материаловедении, строительстве, медицине и сельском хозяйстве. В связи с этим, важное значение приобретает направление, связанное с получением, стабилизацией их размеров, а также с проблемами применения.

Одним из распространенных способов получения наночастиц является микроэмульсионный метод осаждения наночастиц требуемого размера. Данный метод включает в себя несколько стадий: к небольшому количеству микроэмульсии разных концентраций добавляют каплями определенное количество полисульфида кальция при постоянном перемешивании раствора. После того как смесь помутнеет, к ней по каплям приливают воду. Постепенно на дно коблы оседает осадок. Далее смесь, состоящую из частиц серы переносят на фильтр и промывают дистиллированной водой. Размеры частиц осадка измеряются с использованием лазерного анализатора SALD 7101 (Shimadzu). Установлена динамика изменения размеров частиц в режиме реального времени, зафиксированы процессы агломерации наночастиц и их разрушения, зависимость процессов изменения размеров частиц от применения функциональных добавок.

Установлено, что во всех случаях осаждения частиц из полисульфидов кальция, образуются первичные наночастицы серы со

средним размером 21 нм, которые впоследствии укрупняются сначала до размеров в 100-1000 нм, а затем до десятков мкм. Установлено, что введение спиртов (этилового или изопропилового) в количестве 3-5% позволяет стабилизировать размеры частиц в субмикронном диапазоне.

Список литературы

Сангалов Ю.А., Карчевский С.Г., Теляшев Р.Г. Элементная сера. Состояние проблемы и направления развития. Сера, высокосернистые соединения и ком- позиции на их основе. – Уфа: Издательство ГУП ИНХП РБ, 2010. – 136 с.

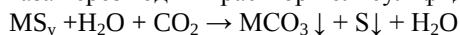
УДК 546.41; 546.22-162.25

ОДНОВРЕМЕННЫЙ СИНТЕЗ НАНОЧАСТИЦ КАРБОНАТОВ КАЛЬЦИЯ, СТРОНЦИЯ И БАРИЯ ИЗ РАСТВОРОВ ПОЛИСУЛЬФИДОВ

Мусавирова Л.Р.
БашГУ, Уфа, Россия.

Путем пропускания углекислого газа через раствор полисульфида установлена возможность одновременного осаждения двух видов наночастиц серы и солей карбонатов, имеющих важное практическое применение.

В связи с вышесказанным в данной работе поставлена цель получения наночастиц с применением метода пропускания углекислого газа через водный раствор полисульфида:



(1)

В результате образовывалась дисперсия, содержащая смесь частиц соли карбоната и серы, которая выпадала в осадок. Далее осадок отделяли на фильтре и высушивали. Для выделения частиц карбоната из смеси, осадок смешивали, со смесью гидразингидрата с моноэтаноламинном, которая растворяла серу при комнатной температуре. Впоследствии частицы карбоната были отфильтрованы и выделены в виде сухого порошка. Далее растворенная в смеси гидразингидрата и моноэтаноламина сера была также выделена смешиванием с раствором соляной кислоты, отфильтрована и высушена.

Измерения размеров частиц осуществлялись лазерным анализатором Shimadzu SALT 7101, форма и размеры частиц анализировались зондовым микроскопом Solver PRO-M, анализ структурных характеристик проводился на рентгеновском дифрактометре Rigaku Ultima IV, анализ спектров инфракрасного излучения проводился на спектрометре Bruker-Optic GmbH Vector 22, а также проведены

исследования рост стимулирующего воздействия смеси наночастиц серы и карбоната кальция.

Для каждого вещества были измерены интегральные и дифференциальные распределения частиц по размерам. Ранее было установлено, что из растворов полисульфидов при смешивании с растворами кислот осаждаются первичные наночастицы серы со средним размером 20 нм, которые затем в две стадии укрупняются до частиц микронных размеров. Интегральные и дифференциальные распределения частиц по размерам для карбоната кальция, карбоната стронция и карбоната бария, измеренные в разные моменты времени представлены на рис. 1, рис. 2 и рис. 3 соответственно.

Особенность предлагаемого нами метода состоит в получении двух целевых продуктов. Разработанный метод получения отличается от описанных в литературе методов и имеет массу преимуществ: доступность, экономичность и простоту выполнения. Было установлено, что регулировать размер частиц можно путем добавления различных стабилизаторов.

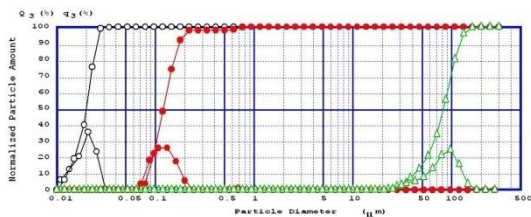


Рис. 1 Интегральные и дифференциальные распределения частиц карбоната кальция, полученные из полисульфида кальция пропусканием через раствор углекислого газа с соляной кислотой, наблюдаемые сразу после образования частиц (кривая ○), после первого укрупнения (кривая ●) и после второго укрупнения (кривая Δ).

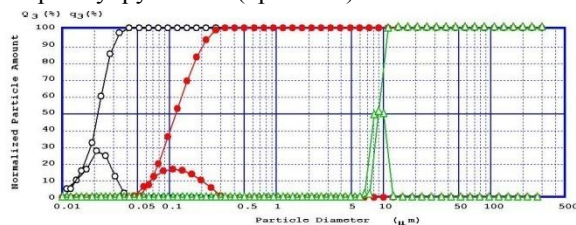


Рис. 2 Интегральные и дифференциальные распределения частиц карбоната бария, полученные из полисульфида бария пропусканием через раствор углекислого газа с соляной кислотой, наблюдаемые сразу после образования частиц (кривая ○), после первого укрупнения (кривая ●) и после второго укрупнения (кривая Δ).

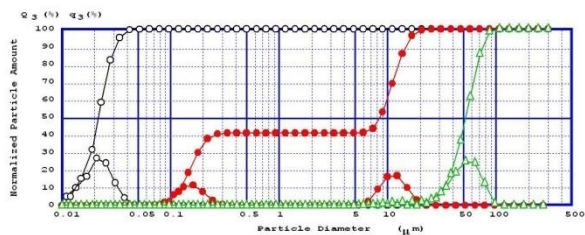


Рис. 3 Интегральные и дифференциальные распределения частиц карбоната стронция, полученные из полисульфида стронция пропусканием через раствор углекислого газа с соляной кислотой, наблюдаемые сразу после образования частиц (кривая ○), после первого укрупнения (кривая ●) и после второго укрупнения (кривая Δ).

УДК546.05

СИНТЕЗ НАНОЧАСТИЦ ОКСИДОВ ЖЕЛЕЗА(III) – ЭФФЕКТИВНЫХ СОРБЕНТОВ ИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ

Самсонов М.Р. Ильясова Р.Р. Массолимов И.А.

Башкирский государственный университет г. Уфа. Р.Ф.

В настоящее время пристальное внимание с точки зрения использования в наноразмерном состоянии привлекают оксиды железа, в частности, гематит, гетит и магнетит. Они представляют интерес для исследователей и технологов возможностью использования наноматериалов на основе оксидов железа для решения широкого круга задач: применения в качестве пигментов, биосенсоров, средств доставки лекарственных препаратов и др. а также в связи с его относительно невысокой токсичностью и доступностью по стоимости [1]. Указанные качества делают их особенно перспективными для очистки сточных вод от присутствия ионов тяжелых металлов.

Авторами работы проведен синтез различных форм наноксидов железа с целью исследования их сорбционных свойств по отношению к ионам тяжелых металлов, присутствующих в сточной воде промышленных предприятий. Для синтеза наноразмерных форм оксидов железа (III) использованы реакции, известные в неорганической химии, доступные и экономичные по наличию оборудованию и реактивов, простые по выполнению операций.

Синтез оксидов железа (III) осуществлён по следующим методикам:

Методика 1: Оксид железа (III) получен реакцией взаимодействия водного раствора нитрата железа (III) ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) с добавлением 1М и 2М водным раствором аммиака, 1М раствора гидроксида калия и добавлением стабилизатора гидротартрата калия ($\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$). Смесь

перемешивают в течение 2 -2,5 ч на водяной бане при температуре 60°-70°С. При этом выпадает аморфный осадок светло-коричневого цвета. Полученное вещество отфильтровывают, промывают 25% водным раствором хлорида аммония. [2]

Методика 2: Оксид железа (III) получен реакцией взаимодействия водного раствора хлорида железа (II) $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ с гексаметилентетрамином (уротропин $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$). К смеси прибавляют раствор нитрита натрия и нагревают до 60°С. В результате выпадает осадок светло-жёлтого цвета. Полученное вещество отфильтровывают и промывают дистиллированной водой.[2]

Методика 3: Синтез образцов наночастиц оксида железа (III) осуществляли взаимодействием водного раствора нитрата железа(III) ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) с концентрированным аммиаком и добавлением различных стабилизаторов (гидротартрат калия ($\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$), ацетат натрия (CH_3COONa), цитрат натрия ($\text{NaOOC}(\text{OH})(\text{CH}_2\text{COONa})_2$) * nH_2O) в течение 2.5 ч при температуре 115°-120°С. Полученное вещество темно-коричневого цвета отфильтровывают и промывают 25% водным раствором хлорида аммония. Условия синтеза по методике 3 разработаны на кафедре неорганической химии.

В следующей таблице приведены размеры частиц, снятые на лазерном анализаторе «Шимадзу»

Распределение частиц оксида железа (III) по размерам		
Образцы оксидов железа (III)	Диапазон размеров частиц	Средний размер
По методике 1		
1M NH_3 * nH_2O	1-20 микрон	6,9 микрон
1M NH_3 * nH_2O с $\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$	1-20 микрон	12 микрон
2M NH_3 * nH_2O с $\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$	10 нм. -50 микрон	57 нм.
По методике 2		
С добавлением $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$ и	2-100	11,5

NaNO ₂	микрон	микрон
По методике 3		
Конц. NH ₃ * nH ₂ OKHC ₄ H ₄ O ₆	10-45 нм.	20 нм.
Конц. NH ₃ * nH ₂ OCH ₃ COONa	1-20 микрон	6,4 микрон
Конц. NH ₃ * nH ₂ O NaOOC (OH) (CH ₂ COONa) ₂ * nH ₂ O	2-50 микрон	12,9 микрон

Результаты приведенные в таблице показали что по методикам 1 и 3 можно получить наночастицы оксида железа (III) из водных растворов солей железа которые являются доступными для применения на практике. Как было показано в [3] наночастицы оксидов железа являются эффективными сорбентами ионов тяжелых металлов, потому и методы синтеза наночастиц, представленные в данной работе, могут быть использованы в качестве сорбентов при очистке сточных вод промышленных предприятий

Литература

- [1] Некрасов Б.Н. «Основы общей химии» 2 том М.; Химия 1973г
 [2] Н.Г.Ключников «Практикум по неорганическому синтезу» М.; Просвещение 1979г. 229-230стр
 [3] И.А.Массалимов, Р.Р.Ильясова, Л.Р.Мусавирова, М.Р.Самсонов, А.Г.Мустафин. Журнал прикладной химии. 2014. Т. 87. Вып. 10 «Применение микрометровых частиц гематита и нанодисперсного гетита в качестве сорбента тяжелых металлов» стр. 1457-1465

УДК 546.04

ИССЛЕДОВАНИЕ РАЗНОЛИГАНДНЫХ КОМПЛЕКСОВ МЕДИ (II) С α-АМИНОКИСЛОТАМИ ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Зарипова А.Р., Хабибуллина И.Р. Кузина Л.Г.,

Башкирский государственный университет, г. Уфа, Россия

Большинство биометаллов присутствует в организме в виде сложных разнолигандных биоккомплексов с аминокислотами, пептидами и другими макромолекулами. Изучение таких систем, содержащих многофункциональные лиганды, входящие в состав многих жизненно важных объектов, и ионы переходных металлов дают возможность

объяснять процессы, протекающие в организме. Поэтому моделирование в бионеорганической химии играет большую роль, так как такие сложные бионеорганические системы удается моделировать путем построения более простых моделей, что возможно благодаря применению вычислительной техники и современных методов исследования.

Комплексы меди (II) с аминокислотами принимают участие во многих жизненно важных процессах. Медь входит в состав многочисленных металлоферментов, катализирующих ряд окислительно-восстановительных биохимических процессов, а также осуществляет перенос кислорода в жидкостях организма. В связи с этим, изучение процессов разнолигандного комплексообразования ионов меди (II) с разными аминокислотами является важной и актуальной задачей.

В настоящей работе исследовались реакции комплексообразования меди с глицином, валином, аланином, фенилаланином. Равновесия в растворах изучали методом потенциометрического титрования. В качестве фонового электролита использовали 0,1 М раствор KNO_3 . Полученные рН-метрические кривые анализировали с помощью специализированной программы расчета химических равновесий New DALSFEK (KCM Soft, 2000, <http://sinisha.chat.ru>).

Программа моделирует кривые титрования и рассчитывает константы образования указанных нами соединений по известным константам образования других частиц. С помощью данной программы были обработаны более 30 кривых титрования как для однороднолигандных, так и для разнолигандных комплексов меди (II). Получены удовлетворительные совпадения с литературными данными значений констант образования для однороднолигандных комплексов. Рассчитаны константы образования для разнолигандных комплексов медь (II) – глицин – валин, медь (II) – глицин – аланин, медь (II) – глицин – фенилаланин.

Секция «Органическая химия»

УДК 547.333+544.473+546.723

Fe-КАТАЛИЗИРУЕМОЕ КРОСС-СОЧЕТАНИЕ 3-ХЛОРПРОП-2-ЕН-1-ИЛАМИНОВ С PhMgBr В ПРИСУТСТВИИ ТМЭДА

Абдуллина Э.А., Алиева Р.М., Сунагатуллина А.Ш.,
Шахмаев Р.Н., Зорин В.В.

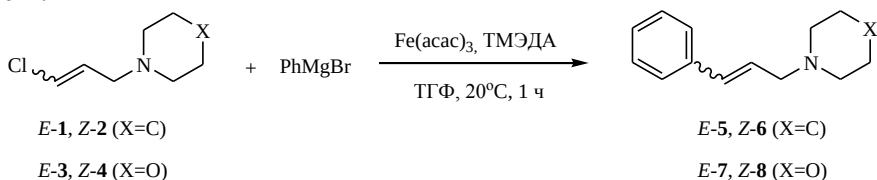
Уфимский государственный нефтяной технический университет,
г. Уфа, Россия

Аллиламины привлекают повышенное внимание исследователей в связи с их распространенностью в природе, высоким синтетическим потенциалом и широким использованием в качестве лекарственных препаратов. Аллиламинный фрагмент входит в структуру многих алкалоидов, цитозинина, габакулина, валиенамина и других природных соединений [1-3]. Аллиламины используются в синтезе аминокислот, алкалоидов, аминоксахаров и других биологически активных веществ [4,5]. Большое практическое значение имеют промышленные лекарственные препараты аллиламинной группы. Тербинафин и нафтифин применяются в медицине как противогрибковые средства при лечении различных микозов [6]. Блокаторы кальциевых каналов циннаризин и флунаризин используются при атеросклерозе сосудов головного мозга, ишемическом инсульте, черепно-мозговых травмах, головокружении, морской болезни, мигрени, эпилепсии и других заболеваниях [7].

Ранее нами был разработан общий метод синтеза (E)- и (Z)-аллиламинов на основе кросс-сочетания стереохимически чистых 3-хлорпроп-2-ен-1-иламинов [8,9] с реагентами Гриньяра с использованием каталитической системы $\text{Fe}(\text{acac})_3/\text{NMP}$ [7,10]. В отличие от алифатических магнийорганических соединений при взаимодействии PhMgBr с 3-хлорпроп-2-ен-1-иламинами для достижения максимального выхода 3-фенилпроп-2-ен-1-иламинов требуется увеличение загрузки реагента Гриньяра (1.8 экв), часть которого расходуется на протекание побочного гомосочетания PhMgBr с образованием дифенила [11]. Кроме того, используемый в эквимольных количествах *N*-метилпирролидон не вполне толерантен в изученных условиях к нуклеофильной атаке высоко реакционноспособного PhMgBr по амидной группе.

С целью оптимизации синтеза 3-фенилпроп-2-ен-1-иламинов нами осуществлен поиск более эффективной каталитической системы для кросс-сочетания 3-хлорпроп-2-ен-1-иламинов с PhMgBr . Установлено,

что при взаимодействии фенилмагнийбромидом со стереохимически чистыми (*E*)- и (*Z*)-изомерами 1-(3-хлорпроп-2-ен-1-ил)пиперидина (**1**, **2**) и 4-(3-хлорпроп-2-ен-1-ил)морфолина (**3**, **4**) в присутствии 1 мол % Fe(acac)₃ и 5 мол % ТМЭДА в тетрагидрофуране образуются соответствующие изомеры 1-(3-фенилпроп-2-ен-1-ил)пиперидина (**5**, **6**) и 4-(3-фенилпроп-2-ен-1-ил)морфолина (**7**, **8**). При этом (*E*)-аллиламины (**5** и **7**) образуются стереоспецифично с высокими выходами (92-93 %), для (*Z*)-аллиламинов (**6** и **8**) наблюдается некоторое снижение выходов (82-84 %) и стереоселективности (*Z*/*E* 95:5). Существенным преимуществом использования ТМЭДА в качестве лиганда является заметное снижение образования дифенила, что позволило уменьшить загрузку PhMgBr до 1.3 экв.



Структура, стереохимическая чистота и конфигурация заместителей при двойной связи полученных соединений была подтверждена ГЖХ-анализом, данными ИК-, ЯМР-спектроскопии и хромато-масс-спектрометрии. КССВ винильных атомов водорода (*E*)-3-фенилпроп-2-ен-1-иламинов (**5**, **7**) составляет 15.8-15.9 Гц, в отличие от их (*Z*)-аналогов (**6**, **8**), КССВ которых находится в пределах 11.6-11.8 Гц.

Список литературы

1. Bonjoch J., Sole D. // Chem. Rev. – 2000. – V. 100. – P. 3455-3482.
2. Otake N., Takeuchi S., Endo T., Yonehara H. // Tetrahedron Lett. – 1965. – V. 6. – P. 1405-1409.
3. Kobayashi K., Miyazawa S., Terahara A., Mishima H., Kurihara H. // Tetrahedron Lett. – 1976. – V. 17. – P. 537-540.
4. Spangenberg T., Schoenfelder A., Breit B., Mann A. // Org. Lett. – 2007. – V. 9. – P. 3881-3884.
5. Martin D.B.C., Nguyen L.Q., Vanderwal C.D. // J. Org. Chem. – 2012. – V. 77. – P. 17-46.
6. Шахмаев Р.Н., Сунагатуллина А.Ш., Зорин В.В. // ЖОрХ. – 2014. – Т. 50, №3. – С. 334-343.
7. Шахмаев Р.Н., Сунагатуллина А.Ш., Зорин В.В. // ЖОрХ. – 2015. – Т. 51, №1. – С. 98-100.
8. Тахаутдинова А.У., Миндиярова Э.Р., Шахмаев Р.Н., Зорин В.В. // ЖПХ. – 2011. – Т. 84, №3. – С. 513-515.

9. Тахаутдинова А.У., Ишбаева А.У., Сунагатуллина А.Ш., Шахмаев Р.Н., Зорин В.В. // Башкирский химический журнал. – 2010. – Т. 17. – № 3. – С. 39-41.

10. Шахмаев Р.Н., Сунагатуллина А.Ш., Зорин В.В. // ЖОХ. – 2014. – Т. 84, №8. – С. 1394-1396.

11. Шахмаев Р.Н., Сунагатуллина А.Ш., Зорин В.В. // ЖОХ. – 2013. – Т. 83. – № 11. – С. 1819-1821.

УДК 547

НОВАЯ СТРАТЕГИЯ В ОДНОРЕАКТОРНОМ СИНТЕЗЕ ВАЖНЫХ ЦИКЛИЧЕСКИХ ФОСФОРОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Аглиуллина Р.А., Дьяконов В.А., Махаматханова А.Л.,

Дильмухаметова Л.К., Джемилев У.М.

Институт нефтехимии и катализа РАН, г. Уфа, Россия

В настоящее время активно исследуют во всех основных научных центрах мира, что определяется их химическими достоинствами, важностью для жизнедеятельности организмов и широкими возможностями практического применения. Фосфорорганические соединения (ФОС) являются сильными биологически активными соединениями, поэтому среди них много медицинских препаратов и пестицидов, также они широко используются в качестве реагентов для органического синтеза. Особое внимание исследователей, работающих в области металлокомплексного катализа, органические соединения фосфора, в частности циклические ФОС, привлекают в качестве лигандов.¹

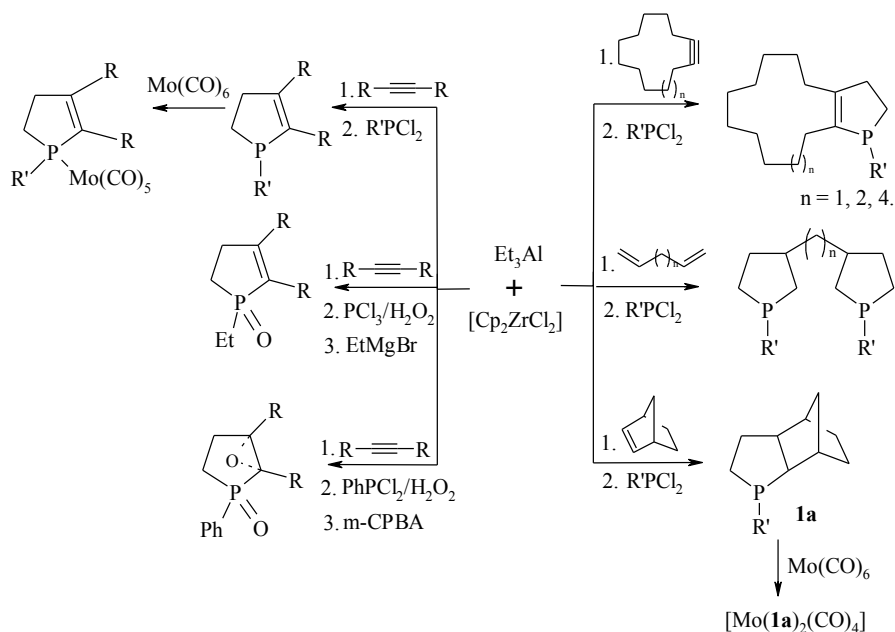
В последнее время новым направлением в синтезе циклических ФОС стало прямое превращение металлокарбоциклов в соответствующие фосфолены и фосфолы.² Ранее³⁻⁵ нами было показано, что при взаимодействии простейших пятичленных алуминакарбоциклов, синтезированных каталитическим циклоалюминированием б-олефинов и ацетиленов с помощью алкилгалогеналанов в присутствии комплексных катализаторов на основе Zr, с диалогенидами фосфора, образуются соответствующие замещенные циклические ФОС.

Данный подход позволяет в одну препаративную стадию синтезировать труднодоступные, практически важные циклические фосфорорганические соединения – 3-замещенные, полициклические и бис-фосфоланы, 2,3-дизамещенных и 1-хлор-2,3-дизамещенных фосфоленов, и 2,3-дизамещенных фосфаоксиранов, а также фосфоленов с аннелированным циклическим фрагментом – основанный на реакции циклометаллирования непредельных соединений (Et_3Al , 10%мол

Cp_2ZrCl_2 , толуол) в пятичленные Al-органические соединения с последующим замещением на атом P ($\text{R}'\text{PCl}_2$, где $\text{R}'=\text{Me}$, Bu, *t*-Bu, Ph).

В развитие этих исследований впервые синтезированы молибденовые комплексы, содержащие в своей структуре один фосфолоновый фрагмент. А в случае, 3-фенил-3-фосфатрицикло[5.2.1.0^{2,6}]декана **1a** с гексакарбонилем молибдена $\text{Mo}(\text{CO})_6$ (65 °C, 5h, THF) синтезирован ранее неописанный комплекс вида $\text{Mo}(\mathbf{1a})_2(\text{CO})_4$ в виде бесцветных кристаллов.

При замене $\text{R}'\text{PCl}_2$ на PCl_3 образуется 1-хлор-2,3-диалкилфосфолен с активной P-Cl связью, что открывает широкие возможности для их дальнейшей модификации.



Структура непредельных циклических фосфорорганических соединений установлена с применением ЯМР ^1H , ^{13}C , ^{31}P , а также двумерных гомо- и гетероядерных корреляционных экспериментов (COSYHN, HSQC, HMBC).

Таким образом, изученная реакция замены атома алюминия на атом фосфора в пятичленных алуминакарбодикалах – алуминациклопентанах и алуминациклопент-2-енах – является эффективным инструментом для однореакторного конструирования циклических фосфорорганических соединений.

Список литературы

1. Kollar, L.; Keglevich, G. Chem. Rev. 2010, 4257–4302;
2. Zhou, Y.; Yan, X.; Xi, C. Tetrahedron Lett. 2010, 51, 6136–6138;
3. D'yakonov, V. A.; Makhamatkhanova, A. L.; Tyumkina, T. V.; Dzhemilev, U. M. Rus. Chem. Bull. 2012, 61, 1556–1559;
4. D'yakonov, V. A.; Makhamatkhanova, A. L.; Agliullina, R. A.; Tyumkina, T. V.; Dzhemilev, U. M. Tetrahedron Lett. 2014, 55, 3913–3915;
5. V.A. D'yakonov, A.L. Makhamatkhanova, L.K. Dilmukhametova, R.A. Agliullina, T.V. Tyumkina, U.M. Dzhemilev. Catalytic cycloalumination for the synthesis of norbornane-annulated phospholanes // Organometallics, **2015**, 34(1), 221-228.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты 13-03-12027, 15-03-20043) и ведущих научных школ РФ (НШ-14.120.14.2136).

УДК: 542.951.4

НОВЫЙ МЕТОД СИНТЕЗА БЕНЗИЛБУТИЛОВОГО ЭФИРА МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОЙ ДЕГИДРАТАЦИЕЙ БЕНЗИЛОВОГО И Н- БУТИЛОВОГО СПИРТОВ ПОД ДЕЙСТВИЕМ СОЕДИНЕНИЙ И КОМПЛЕКСОВ МЕДИ

А.Р. Байгузина, к.х.н., с.н.с. ИНК РАН, baiguzina@mail.ru;
Л.И. Гималетдинова, аспирант 2-го года обучения, ИНК РАН;
Х.Ф. Сагитдинова, к.х.н., доцент кафедры органической и
биоорганической химии, БашГУ химический факультет;
Ф.К. Шагабалов, студент 4-го курса, БашГУ химический факультет

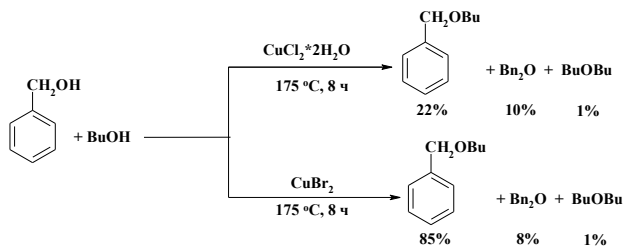
Одним из важнейших классов кислородосодержащих органических соединений являются простые эфиры. Простые эфиры широко используются в качестве душистых веществ, моющих, косметических средств и растворителей. Среди эфиров особое место занимают бензилалкиловые эфиры, обладающие фруктовым и цветочным запахом. Наиболее ценным в ряду бензилалкиловых эфиров является бензилбутиловый эфир. Благодаря приятному фруктовому запаху он разрешен во многих странах для применения в качестве ароматизатора пищевых продуктов.[1].

Бензилалкиловые эфиры обычно получают взаимодействием бензилбромидом или бензилхлоридом с алкоголями щелочных металлов, синтезируемых по реакции спиртов с металлическим натрием или калием, с гидридами или гидроксидами щелочных металлов [2,3]. Другим распространенным методом получения

бензилалкиловых эфиров является реакция бензилового спирта с алкилгалогенидами в условиях межфазного катализа в присутствии гидроксида калия[4]. Бензилалкиловые эфиры можно получить из бензилового спирта и алифатических спиртов под действием ренийсодержащих катализаторов [5].

Известные методы бензилалкиловых эфиров обладают рядом недостатков: применение агрессивных щелочей, большое количество сточных вод, использование в качестве катализаторов труднодоступных и дорогостоящих исходных соединений. Кроме того, исходный бензилбромид является лакриматором, что осложняет эксперимент.

Нами экспериментально установлено, что межмолекулярную дегидратацию бензилового и бутилового спиртов с образованием бензилбутилового эфира катализируют соединения меди CuBr_2 и $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Побочными продуктами являются дибензиловый и дибутиловые эфиры. Наибольший выход бензилбутилового эфира (85%) достигается при использовании в качестве катализатора CuBr_2 , при следующих условиях: 175°C , 10 ч, при мольном соотношении $[\text{CuBr}_2] : [\text{BnOH}] : [\text{Bu}^n\text{OH}] = 1:100:400$.



$[\text{Cu}] : [\text{BnOH}] : [\text{BuOH}] = 1:100:400$

Таким образом, разработан новый каталитический, селективный метод получения практически востребованного бензилбутилового эфира.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Войткевич С.А. 865 Душистых веществ для парфюмерии и бытовой химии, М.: Пищевая промышленность, 1994, 594.
2. O. Sirkecioglu, B. Karliga, N. Talinli. // Tetrahedron Lett., 2003, 44(46), 8483.
3. G. Jin, T. Ido, S. Goto // Catalysis Today, 2001, 64(3-4), 279.
4. G. He, L. Guo, F. Li, H. Zeng // Huaxue Yanjiu Yu Yingyong, 2009, 21(1), 135.

5. Y. Liu, R. Hua, H.-B. Sun, X. Qiu. // *Organometallics*, 2005, 24(11), 2819.

УДК 547.596.4+542.943.5

ПРОДУКТ ОЗОНОЛИЗА (R)-4-МЕНТЕН-3-ОНА В СИНТЕЗЕ (S)-(+)-ГИДРОПРЕНА

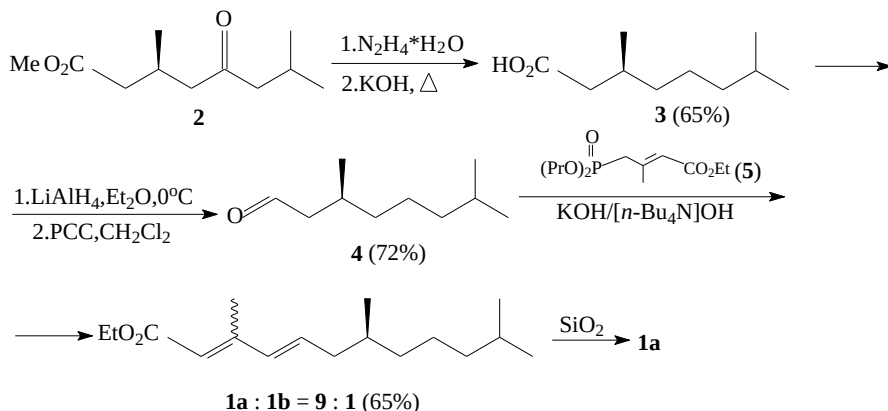
Ишмуратов Г.Ю.², Тухватшин В.С.¹,

Андрянов В.В.¹, Латыпова Э.Р.¹, Талипов Р.Ф.¹.

¹Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Башкирский государственный университет», Уфа, Россия

²Уфимский Институт химии Российской академии наук, Уфа, Россия

Разработан новый путь синтеза оптически чистого (S)-(+)-гидропрена (**1a**) (биологически активного аналога ювенильного гормона насекомых) из метил (3S)-3,7-диметил-5-оксооктаноата (**2**) - продукта озонлиза (R)-4-ментен-3-она в присутствии пиридина или триэтиламина в среде смеси (1 : 1) хлористого метилена и метанола [1]. Последовательно проведенные дезоксигенирование по Хуанг-Миллону, реакции гидридного восстановления и окисления по Кори, конденсация с фосфонатом (**5**) в присутствии KOH и [n-Bu₄N]OH привели к образованию диеноата (**1**) в виде смеси стереомеров (**1a:1b**). Индивидуальный требуемый изомер (**1a**) был выделен колоночной хроматографией.



Список литературы

1. Ишмуратов Г.Ю., Баннова А.В., Латыпова Э.Р., Тухватшин В.С., Куковинец О.С., Муслухов Р.Р., Толстиков Г.А. Превращения перекисных продуктов озонлиза (*R*)-4-ментен-3-она в присутствии азотсодержащих органических соединений // Журн. орг. химии. – 2013. – Т. 49. – Вып. 1. – С. 52-55.

УДК 574.4:1.1.

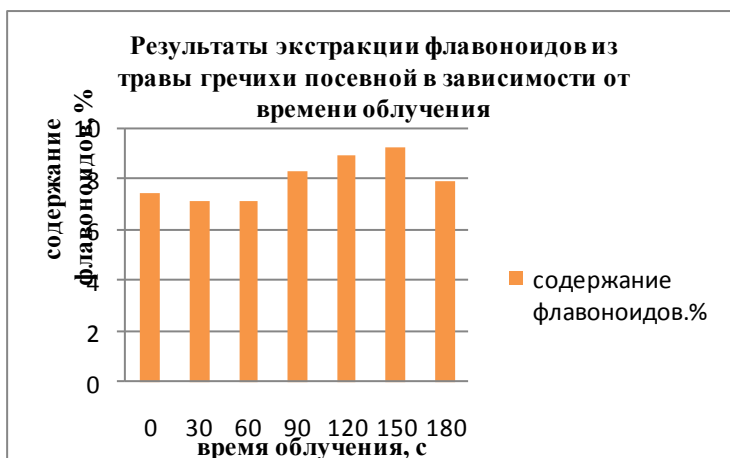
ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ УЛЬТРАЗВУКОВОГО ОБЛУЧЕНИЯ НА ЭКСТРАКЦИЮ ФЛАВОНОИДОВ ИЗ ЗЕЛЕННОЙ МАССЫ ГРЕЧИХИ

Апаева А. В., Ямансарова Э.Т., Куковинец О.С., Абдуллин М.И.

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего профессионального образования «Башкирский государственный
университет», Уфа, Россия

Промышленным источником флавоноидных препаратов, в том числе рутина является зеленая масса гречихи посевной (*Fagopyrum sagittatum* Gilib.), широко культивируемой в Российской Федерации. В настоящее время реализуется способ экстракции рутина из нее с помощью 70%-ного водного этанола с последующей кристаллизацией тригидрата рутина из водного раствора [1-2].

Целью данной работы являлся подбор оптимальных условий выделения флавоноидов из зеленой массы гречихи при облучении ультразвуком. В качестве экстрагента использовали 70%-ный водный этанол. Генерирование





ультразвука осуществляли на приборе «Ультразвуковой генератор И10-1.5» (рабочая частота 22 КГц, насадка – цилиндрический волновод).

Изучали зависимость содержания флавоноидов в экстракте от времени облучения и от соотношения сырье-экстрагент. Содержание флавоноидов определяли фотокалориметрически по реакции образования комплекса с хлористым алюминием в пересчете на рутин.

Установлено, что максимальный выход флавоноидов наблюдается при облучении в течение 120-150 секунд. Это в 100 раз быстрее, чем при традиционном способе экстракции. Кроме этого оказалось, что облучение ультразвуком позволяет повысить содержание флавоноидов с 7,5 до 9%.

Далее было определено оптимальное соотношение сырья к экстрагенту (т. н. гидромодуль). Было показано, что оптимальным является гидромодуль 1:30. Использование этого фактора позволяет повысить выход до 22%.

Таким образом, установлено, что проведение экстракции флавоноидов из зеленой массы гречихи 70%-ным водным этанолом в соотношении сырье-экстрагент 1:30 при облучении ультразвуком в течение 120-150 секунд позволяет повысить выход в 2,5 раза и в 100 раз сократить время обработки.

Список литературы

1. Анисимова М.М. Качественный и количественный анализ флавоноидов травы гречихи посевной / М.М. Анисимова, В.А. Куркин, В.Н.Ежков // Известия Самарского научного центра РАН. – 2010. - № 12 (33), № 1 (8). – С. 2011- 2014.

2. Rutin and flavonoid contents in three buckwheat species *Fagopyrum esculentum*, *F. Tataricum*, and *F. Homotropicum* and their protective effects against lipid peroxidation. // P. Jiang, F. Burczynski, C. Campbell et al. // Food Res. Int. 2007.-V. 40. – P. 356 – 364.

УДК 547. 575

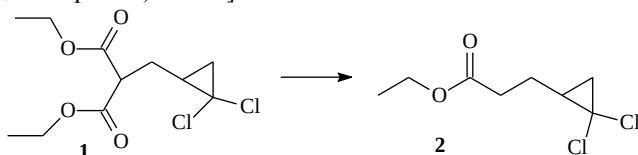
СИНТЕЗ ЭТИЛ-3-(2,2-ДИХЛОРЦИКЛОПРОПИЛ)ПРОПАНАТА

Борисова Ю.Г., Латыпова Л.Ф., Андреева М. Д., Раскильдина Г.З.

ФГБОУ ВПО «Уфимский Государственный Нефтяной
Технический Университет», Уфа, Россия

Этиловые эфиры циклопропанкарбоновых кислот и их производные представляют значительный интерес, поскольку обладают высокой биологической активностью, и применяются в качестве пестицидов и гербицидов [1, 2].

Нами предложен синтез этил-3-(2,2-дихлорциклопропил)пропана-2-та, основанный на декарбоксилировании диэтил-2-[(2,2-дихлороциклопропил)метил]малоната **1**.



Исходный реагент диэтил-2-[(2,2-дихлороциклопропил)метил]малонат **1** был получен по ранее известной методике [3].

В результате проведенного исследования установлено, что диэтил-2-[(2,2-дихлороциклопропил)метил]малонат **1** легко декарбоксилируется в присутствии хлорида лития в ДМСО при $T=145^{\circ}\text{C}$ за 7 часов. Выход целевого продукта **2** составил более 75%.

Количественный анализ реакционной массы осуществляли методом газожидкостной хроматографии. Идентификацию продукта осуществляли методами хроматомасс-спектрометрии, ^1H и ^{13}C -ЯМР-спектроскопии.

Исследования выполнены в рамках программы фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере «У.М.Н.И.К – 2015 г.» (Участник молодежного научно-инновационного конкурса).

Список литературы

1. Мельников Н.Н. Пестициды. Химия, технология и применение. М.:Химия, 1987. 712 с.

2. Богомазова А.А., Михайлова Н.Н., Злотский С.С. Успехи химии гем-дихлорциклопропанов. Саамбрюккен: LAPLAMBERD Academic Publishing, 2011, С.-89.

3. Борисова Ю.Г., Раскильдина Г.З., Казакова А.Н., Злотский С.С. Синтез гем-дихлорциклопропилметилмалонатов //ЖОХ, 2015. Т. 85

УДК 547.8.057

СИНТЕЗ НОВОГО ПРОИЗВОДНОГО 1,4-ДИОКСИДА ХИНОКСАЛИН-2-КАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ

Борунов А.М., Буравченко Г.И., Щекотихин А.Е.

ФГБОУ ВПО «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», Москва, Российская Федерация

Ципрофлоксацин – антибактериальный препарат из группы фторхинолонов первого поколения. Благодаря широкому спектру действия и высокому профилю безопасности ципрофлоксацин активно используется в клинике, в том числе для лечения сибирской язвы и туберкулеза. Вместе с тем, при его применении возможно формирование резистентных (устойчивых) к фторхинолонам штаммов микроорганизмов [1]. Поиск в этом классе новых антибактериальных агентов с улучшенными химиотерапевтическими свойствами является актуальной задачей.

Целью работы ставился синтез и изучение биологических свойств новых структурных аналогов антибактериального препарата ципрофлоксацина в ряду производных 1,4-диоксида хиноксалин-2-карбоновой кислоты **1**. Структура целевого соединения **1** генерирована с использованием концепции «скаффолд-хоппинга» («scaffold-hopping»), путем гибридизации фармакофорных групп молекул ципрофлоксацина и другого

Рис. 1. Дизайн целевого производного 1,4-диоксида 7-фторхиноксалин-2-карбоновой кислоты **1**.

антибактериального агента – олаквиндокса, являющегося производным 1,4-диоксида хиноксалин-2-карбоновой кислоты. Выбор хиноксалин-1,4-диоксидного фрагмента обусловлен, тем, что производные этого ряда, проявляют высокую биологическую активность, в частности антибактериальную, антифунгицидную, антипротозойную, противоопухолевую, а также применяются в ветеринарной практике [2]. Для получения целевого соединения разработана трехстадийная схема синтеза (схема 1). На первой стадии по реакции Бейрута 5,6-дифторбензофуроксана (2) [3] с *трет*-бутилацетоацетатом получен 1,4-диоксид *трет*-бутилового эфира 3-метил-6,7-дифторхиноксалин-2-карбоновой кислоты (3).

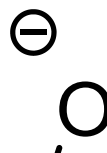


Схема 1. Схема синтеза целевого хиноксалин-1,4-диоксида **1**.

Замещение атома фтора в положении 6 эфира **3** на *N*-Вос-пиперазин с последующим удалением защитных групп (Вос- и *t*-Bu) действием соляной кислоты получена целевая структура **1**.

Строение ранее неизвестных соединений **1**, **3** подтверждено методами ЯМР-спектроскопии и масс-спектроскопии высокого разрешения (HRMS ESI).

В настоящее время ведется поиск методов получения производных и аналогов кислоты **1**, а также изучение ее биологической активности.

Список литературы

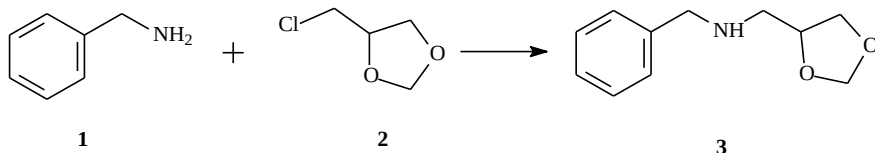
1. Tenhagen B.A. et al. // Berl Munch Tierarztl Wochenschr. 2014. – Vol. 127, № 11-12. – P. 428-434.
2. Carta A. et al. // Current Medicinal Chemistry. 2005. – Vol. 12. – P. 2259-2272.
3. Глушков Р.Г. и др. // Хим.-фарм. журнал. 1994. – Т. 28, № 1. – С. 17-20.

УДК 547. 525

СИНТЕЗ *N*-БЕНЗИЛ-(1,3-ДИОКСОЛАН-4-ИЛ)-МЕТИЛАМИНА
Валиев В.Ф., Мавлеткулова Р.Р., Мукминов Ф.Х., Раскильдина Г.З.
ФГБОУ ВПО «Уфимский Государственный Нефтяной
Технический Университет», г.Уфа, Россия

Амины, содержащие гетероциклический фрагмент, широко используются в органическом синтезе и находят применение в различных областях науки и техники. Оказалось, что циклические ацетали, содержащие аминоалкильные группы, имеют ряд преимуществ при использовании в качестве ингибиторов, ПАВ и флотореагентов [1, 2].

Нами предложен синтез *N*-бензил-(1,3-диоксолан-4-ил)-метиламина **3**, основанный на *N*-алкилировании бензиламина **1** 4-хлорметил-1,3-диоксоланом **2**.



Исходный реагент 4-хлорметил-1,3-диоксолан **2** был получен по ранее известной методике [3].

В результате проведенного исследования установлено, что бензиламин **1** легко *N*-алкилируется 4-хлорметил-1,3-диоксоланом **2** в присутствии катализатора триэтилбензиламмоний бромистый, растворитель – ДМСО. Синтез проводился при микроволновом излучении в течение 2 часов. Выход целевого продукта **3** составил более 85%.

Количественный анализ реакционной массы осуществляли методом газожидкостной хроматографии. Идентификацию продукта осуществляли методами хроматомасс-спектрометрии, ¹H и ¹³C-ЯМР-спектроскопии.

Исследования выполнены при поддержке Президента РФ (стипендия Президента РФ молодым ученым и аспирантам на 2015-2017 гг., приказ от 10 марта 2015 г. № 184).

Список литературы

1. Рахманкулов Д.Л., Злотский С.С., Рольник Л.З., Клявлин М.С., Бахтегареева Э.С. Синтез и свойства аминов и аммониевых солей на основе 4-галогид-1,3-диоксоланов / "Перспективные процессы и продукты малотоннажной химии". – 2000. – Уфа: ГИНТЛ «Реактив» - С. 159-167.
2. Иванский В.И. Химия гетероциклических соединений. – М.: Высшая школа. – 1978. – 365 с.

3. Казакова А.Н., Тимофеева С.А., Юмакаева Ю.М., Хайруллина А.Ф., Злотский С.С. // Башкирский химический журнал – 2010. – Т.17. – №. 4. – С. 19-23.

УДК 547.785

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ 1,2-ДИАМИНОИМИДАЗОЛОВ С 3-ДИМЕТИЛАМИНО-1-АРИЛ-2-ПРОПЕН-1-ОНАМИ

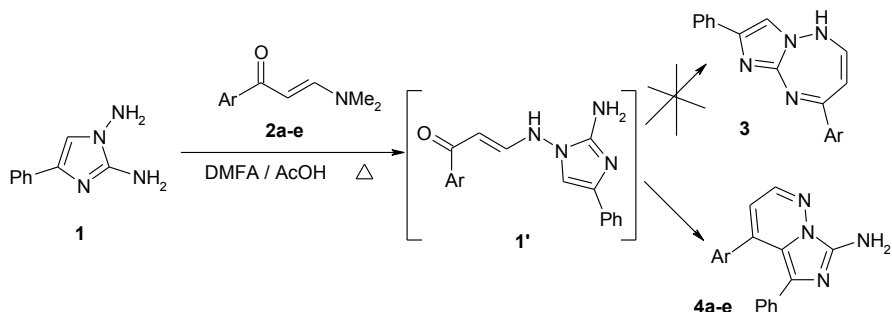
Вандышев Д.Ю., Шихалиев Х.С., Потапов А.Ю.

Воронежский государственный университет,
Воронеж, Российская Федерация.

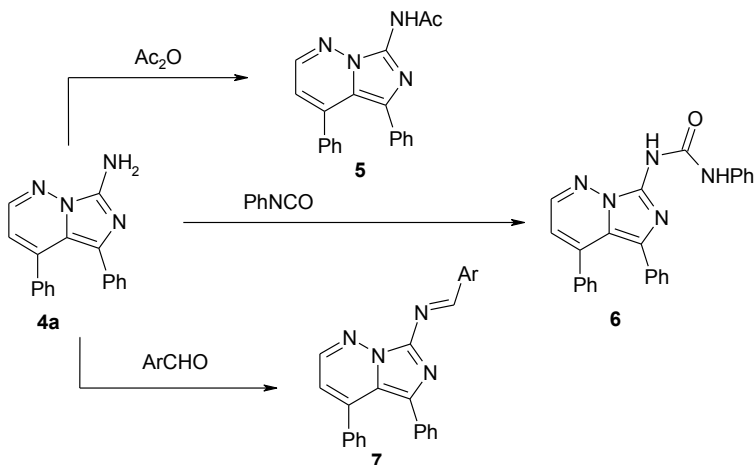
В настоящее время имидазопиридазины привлекают значительное внимание вследствие разнообразной биологической активности. Для данных соединений выявлено противораковое, противоэпилептическое, антималярийное действие, активность в отношении вирусов иммунодефицита человека и гриппа.

Среди возможных вариантов сочленения имидазольного и пиридазинового циклов наибольший интерес с точки зрения биологической активности представляет имидазо[1,5-*b*]пиридазин. Но на сегодняшний день он исследован в существенно меньшей степени, чем его аналог - имидазо[1,2-*b*]пиридазин.

Нами было изучено взаимодействие 1,2-диаминоимидазолов с 3-диметиламино-1-арил-2-пропен-1-онами, которое позволило селективно получить производные имидазо[1,5-*b*]пиридазина. Для проведения этого процесса были найдены оптимальные условия: кипячение в диметилформамиде эквимольных количеств имидазола и енамина в течение 1-2 ч в присутствии каталитических количеств уксусной кислоты. На схеме приведен предположительный механизм этой реакции. Вначале протекает переаминирование исходного енамина **2**, приводящее к образованию промежуточного соединения **1'**. Внутримолекулярная циклизация интермедиата **1'**, может протекать по двум маршрутам: по



Ar = **a** Ph; **b** 4-F-C₆H₄; **c** 4-MeO-C₆H₄; **d** 4-NO₂-C₆H₄; **e** 2-naphthyl



направлению образования имидазо[1,5-*b*]пиридазинов **4**, или -имидазо[1,2-*b*][1,2,4]триазепинов **3**. Образование соединений **4**, доказанное при помощи ЯМР ¹H и РСА, вероятно связано с большей нуклеофильностью атома углерода С⁵ имидазола и полностью ароматическим характером получающейся гетероциклической системы. Наличие достаточно нуклеофильной экзоциклической аминогруппы позволяет провести дальнейшую функционализацию имидазопиридазинов **4** с использованием различных электрофильных агентов. Это было доказано на примере соединения **4a** в реакциях с уксусным ангидридом, фенилизотиоцианатом и альдегидами.

Соответствующие N-ацетиламинопроизводное **5**, гетарилфенилмочевина **6** и основание Шиффа **7** были получены с хорошими выходами и также представляют интерес как потенциальные кандидаты для испытаний на биологическую активность.

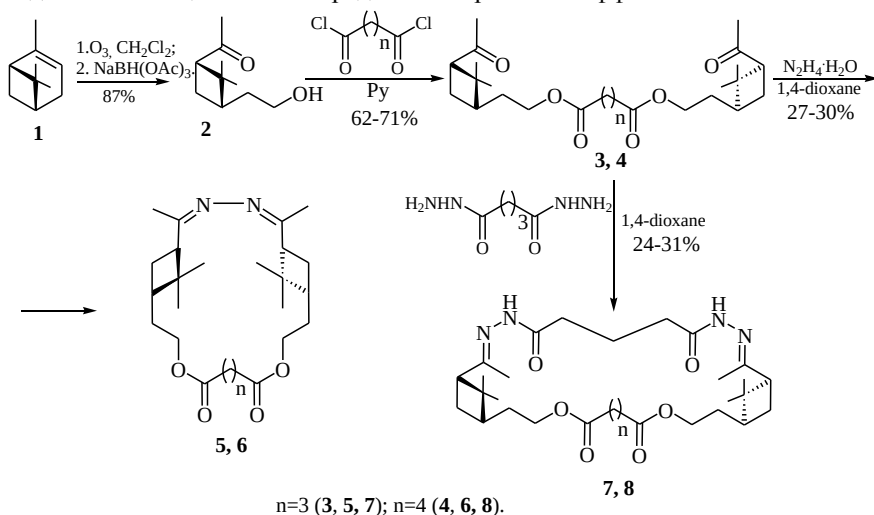
УДК 547.447+547.455+547.598.5

(+)- α -ПИНЕН В СИНТЕЗЕ ОПТИЧЕСКИ АКТИВНЫХ О- И N-СОДЕРЖАЩИХ МАКРОЦИКЛОВ

Вильданова Р.Р., Выдрина В.А., Яковлева М.П., Ишмуратов Г.Ю.,
Талипова Г.Р.

Учреждение Российской академии наук Институт органической химии
Уфимского научного центра Российской академии наук, Уфа, Россия.

В данном сообщении нами предложен короткий и эффективный синтез



23- (5), 24- (6), 30- (7) и 31- (8) – членных потенциально биологически и фармакологически активных энантимерно обогащенных макроциклических соединений, содержащих циклобутановые, сложнэфирные, азинный или гидразидные фрагменты, в три стадии, исходя из доступного монотерпена - (+)-α-пинена (1) (*de* 50%). Схема синтеза включает озонолитическое расщепление исходного циклоолефина (1) до кетоспирта (2), его [2+1]-конденсацию с полными хлорангидридами глутаровой или адипиновой кислот и заключительную циклизацию промежуточных дикетодиэфиров (3, 4) гидразингидратом или дигидразидом глутаровой кислоты в 1,4-диоксане при комнатной температуре в условиях высокого разбавления.

Строение полученных соединений (5-8) установлено методами ИК-, ПМР и ЯМР ^{13}C спектроскопии и хроматомасс-спектрометрии.

УДК 58.01/07

УГЛЕВОДЫ КАК ОСНОВНЫЕ КОМПОНЕНТЫ МЕДА

Владимирец Е. С.

Башкирский государственный университет, г.Уфа, Россия

Химический состав у разных сортов меда различен и зависит от вида растения, с которого собран нектар, от почвенных и климатических условий.

В мёде содержится около 60 различных веществ. Главной составной частью всех сортов мёда являются углеводы: глюкоза (виноградный сахар) и фруктоза (фруктовый сахар). Количество этих веществ зависит от сорта мёда. Так, например, в акациевом мёде содержится глюкозы 35,98%, фруктозы - 40,35%, в гречишном - глюкозы 36,75%, фруктозы - 40,29%. Липовый мёд содержит 36,05% глюкозы и 39,27% фруктозы. Хлопковый мёд включает в себя 36,1% глюкозы и 39,40% фруктозы.

Кроме фруктозы и глюкозы в мёде содержится и около 3% более сложного сахара - сахарозы. В нектаре растений сахарозы гораздо больше (до 20%). В процессе превращения нектара в мёд под влиянием ферментов происходит расщепление сложного углевода сахарозы на более простые углеводы - глюкозу и фруктозу.

Основными потребителями глюкозы являются нервная система и скелетные мышцы. Для нормальной деятельности мышцы сердца, восстановления её работоспособности нужны и глюкоза и фруктоза.

При хранении мёда не подвергавшегося тепловой обработке ферменты сохраняют свою активность и процент сахарозы постепенно снижается. Повышенный процент сахарозы является указанием на недоброкачественность мёда. Это может быть следствием того, что мёд получен от пчёл, подкармливаемых сахарным сиропом или фальсифицирован неинвертированным или искусственным инвертированным сахаром. В таком мёде недостаточно ферментов, нужных для расщепления сахарозы, вследствие чего он содержит много сахарозы, иногда даже больше 25%. Процент сахарозы иногда повышается при большом медосборе, когда у пчёл нарушается способность ферментной переработки из-за большого взятка нектара или пади.

Пчелиный мёд содержит также декстрины. По структуре молекулы декстрины мёда близки трисахаридам. Декстрины мёда хорошо усваиваются, замедляют кристаллизацию, увеличивают густоту (вязкость) мёда. В цветочном мёде их сравнительно немного - не более 2%, в падевом - не более 5%. Декстрины мёда не окрашиваются йодом, растворяются в воде, в водных растворах осаждаются спиртом.

УДК 547.596.2+547.473.41-314

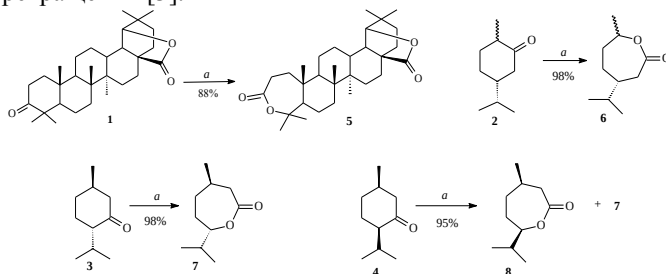
СИНТЕЗ И НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЕ ГИДРИДНОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ СЕМИЧЛЕННЫХ ТЕРПЕНОВЫХ ЛАКТОНОВ

Выдрин В.А., Яковлева М.П., Кравченко А.А., Хисматуллина Л.А.,
Муслухов Р.Р., Ишмуратов Г.Ю.

Уфимский институт химии Российской академии наук
450054, Уфа, пр. Октября, 71; e-mail: insect@anrb.ru

Для окисления кетонов по Байеру-Виллигеру реакционноспособным, дешевым и доступным реагентом представляется надмуравьиная кислота, мало используемая в химии терпеновых циклических кетонов - только при окислении изокаранона [1] и аллобетулона [2].

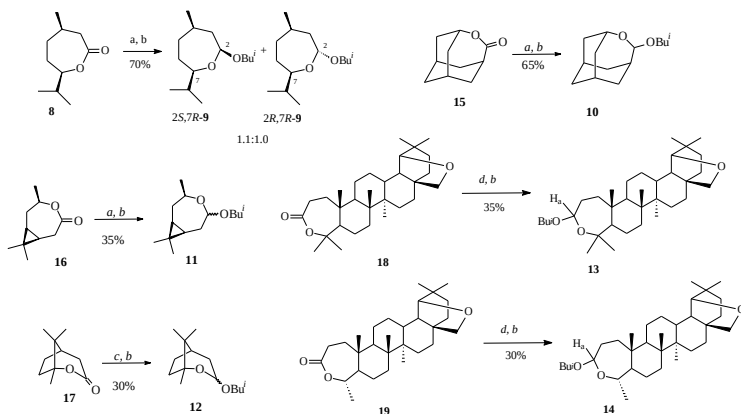
Нами установлено, что реакция Байера-Виллигера 28-оксоаллобетулона (**1**), карвоментона (**2**) и ментона (**3**) надмуравьиной кислотой протекает регио- и стереоспецифично с образованием лактонов (**5-7**), соответственно. Следует отметить, что окисление изоментона (**4**) системой H_2O_2 - HCOOH сопровождается рацемизацией асимметрического центра с изопропильным заместителем (вероятно, за счет кето-енольной таутомерии в кислых условиях) с образованием смеси (1:1) диастереомерных лактонов (**7**) и (**8**), в отличие от известного диастереоспецифичного реагента *мета*-хлорнадбензойной кислоты в этом же превращении [3].



a) HCOOH , H_2O_2 (30%), CH_2Cl_2 .

Ранее нами была обнаружена новая реакция в химии алюминийорганических соединений – образование *O*-изобутиловых ацеталей при низкотемпературной (-70°C) обработке семичленных монотерпеновых лактонов двукратным (и более) мольным количеством ДИБАГ в хлористом метиле [4].

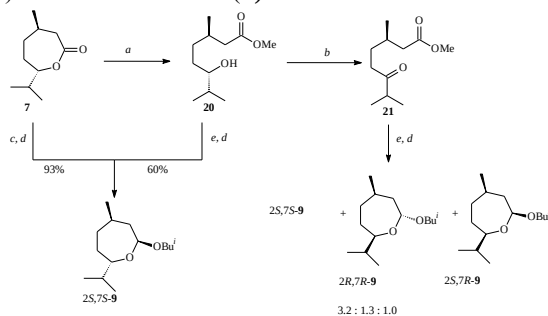
Найдены шесть примеров новой реакции в химии алюминийорганических соединений – образование *O*-изобутильных производных лактолов (**9-14**) в процессе низкотемпературного восстановления в хлористом метиле избытком диизобутилалюминийгидрида семичленных лактонов: изоментолактона (**8**), адамантолактона (**15**), *в*-камфолида (**16**), (1*R*,5*R*,7*S*)-5,8,8-триметил-3-оксабицикло[5.1.0]октан-4-она (**17**) и лактонов 19*в*,28-эпокси-4-гидрокси-3,4-секо-18*б*-олеан-3-овой, (4*S*)-19*в*,28-эпокси-4-гидрокси-3,4-секо-24-норолеан-3-овой кислот (**18**, **19**).



a. 2 экв. ДИБАГ, CH_2Cl_2 , -70°C ; b. H_2O ; c. 6 экв. ДИБАГ, CH_2Cl_2 , -70°C ;

d. 4 экв. ДИБАГ, CH_2Cl_2 , -70°C .

Установлено, что новая реакция в химии алюминийорганических соединений характерна и для ациклических производных (-)-ментолактона, причем метиловый эфир 6-гидрокси-3,7-диметилгектановой кислоты (**20**) ведет себя в реакции низкотемпературного восстановления как (-)-ментолактон (**7**), а его 6-оксо-аналог (**21**) двояко: как (-)-ментолактон (**7**) и изоментолактон (**8**).



a. MeOH , TsOH ; b. PCC , CH_2Cl_2 ; c. 2 экв. ДИБАГ, CH_2Cl_2 , -70°C ;

d. H_2O ; e. 4 экв. ДИБАГ, CH_2Cl_2 , -70°C .

1. S.R. Dhillon, K.V. Gautam, S. Singh, J. Singh, *Ind. J. Chem.*, **30B**, 574 (1991)

2. J. Sejbál, J. Klinot, D. Hrnčířová, A. Vystřil, *Collection Czechoslovak Chem. Commun.*, **50**, 2753 (1985)

3. D.J. Marell, S.J. Emond, A. Kulshershta, R. Thomas, *J. Org. Chem.*, **79**, 752, (2014)

4. Ишмуратов Г.Ю., Выдрина В.А., Яковлева М.П. и др. *Ж. орган. химии.*, **47**, 471 (2011)

УДК 661.17

КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ГИДРИРОВАНИЕ ЖИДКИХ ПРОДУКТОВ ПИРОЛИЗА

Галиев В.Ф., Железнов П.П.,

Путенихин О.А., Исламутдинова А.А.

ФГБОУ ВПО Уфимский государственный нефтяной технический
университет, г. Стерлитамак, e-mail: Aygul_ru@mail.ru

В работе представлены результаты экспериментальных и теоретических исследований получения бензола методом каталитического гидрирования пирооконденсата. Разработана модельная установка гидрирования, подобран катализатор и оптимальные параметры процесса, наработаны опытные образцы.

Каталитические способы гидрирования являются наиболее подходящими технологиями для удаления таких примесей как диолефины, олефины, сера и получение чистых ароматических углеводородов. Технологии процессов каталитического гидрирования жидких продуктов пиролиза многократно претерпевали изменения и развитие. Оптимизировались параметры процессов и технологические схемы, совершенствовалось оборудование. Одним из перспективных направлений совершенствования процесса гидрогенизации пиролизной фракции оказалось применение различных катализаторов, позволяющих при переработке легкого и тяжелого сырья увеличить выход ценных ароматических углеводородов, снизить образование побочных продуктов. Правильный подбор современных, более эффективных катализаторов ведет к существенному улучшению технологических процессов, повышению рентабельности и безотходности производства. Необходимо отметить, как правило, затраты на катализаторы составляют лишь доли процента в себестоимости целевого продукта производства, поэтому определяющей характеристикой катализаторов является не стоимость, а активность и устойчивость в работе.

Технологическая схема первой ступени гидрогенизационной переработки, является частью технологического процесса производства бензола и заключается в гидростабилизации бензол-толуол-ксилольной фракции (БТК-фракции).

Технологическая схема первой ступени гидрогенизационной переработки рассмотрена в Сборнике «Актуальные проблемы науки в студенческих исследованиях (биология, экология и химия)» [8].

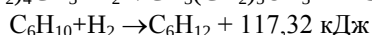
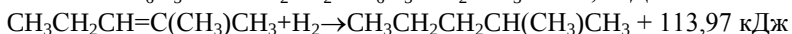
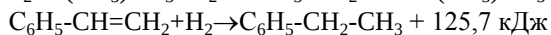
На первой стадии БТК-фракции подвергаются гидрированию в присутствии палладиевого катализатора. В процессе гидрирования селективно удаляются наиболее нестабильные реакционноспособные непредельные углеводороды. Происходит насыщение диеновых и на 90% винильных групп стирола, олефиновых и циклоолефиновых углеводородов с образованием соответствующих углеводородов: олефинов, этилбензола, парафинов, нафтен. Процесс гидрирования происходит в жидкой фазе, с ростом температуры процесса происходит увеличение скорости полимеризации реакционноспособных непредельных углеводородов и снижение конверсии.

Использование в процессе гидрирования гидрогенизата для разбавления исходного жидкого сырья снижает скорость реакций полимеризации в реакционной смеси и позволяет хорошо регулировать температуру в реакторе первой ступени, в пределах заданных параметров.

Реакции полимеризации являются реакциями высшего порядка и их скорость сильно зависит от концентрации реагирующих веществ.

Реакция гидрирования двойной связи - равновесная, но при низких температурах она сдвигается в сторону образования насыщенных углеводородов. Реакционное тепло при гидрировании диеновых углеводородов составляет 100-130 кДж и зависит от положения двойной связи.

Гидрирование двойных связей протекает по экзотермическим реакциям первого порядка:



Проблемы, возникающие в процессе:

- снижение эффективности работы катализатора, вследствие образования полимерных соединений в слое катализатора и повышенной доли содержания серы в БТК-фракции – пиролизном конденсате;

- ежегодные остановки и вскрытие реактора, по причине короткого срока службы катализатора (межрегенерационный пробег составляет 1 год), механические повреждения.

В связи с возрастающими требованиями к качеству нефтехимической продукции предлагаем провести замену существующего катализатора гидрирования («Катализатор А») на катализатор марки OleMax-601 [3,6,7]. Сравнительный анализ по характеристикам физико-химических

свойств катализаторов для реактора гидрирования первой ступени, представлен в таблице.

Таблица – Сравнительные характеристики физико-химических свойств катализаторов

Марка катализатора	OleMax-601	«Катализатор А»	«Катализатор Б»
Внешний вид	Сферы	Сферы	Экструдаты светло - или темно-коричневого цвета
Компонентный состав, % а) активный компонент - палладий	0,4	0,3	0,3
б) носитель - оксид алюминия	Al ₂ O ₃ - остальное	Al ₂ O ₃ - остальное	Al ₂ O ₃ - остальное
Форма гранул	Сферы 1,2 – 2,8 мм	Сферы 0,2 мм	Экструдаты 2-3 мм
Насыпная плотность, т/м ³	0,670	0,844	0,900
Цикл меду регенерациями, мес.	24-36	24	6

В ходе работы были проведены исследования эксплуатационных характеристик катализаторов, такие как стойкость к истиранию и стабильность каталитических показателей и фракционного состава, которые в значительной степени определяются свойствами алюмооксидных носителей. Согласно известных методик результаты испытаний, проведенные в кипящем слое катализатора на модельных лабораторных установках представлены на рисунках 1-3.

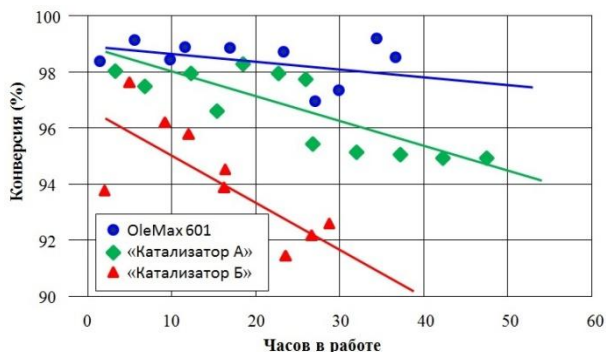


Рисунок 1. Конверсия диенов.

Условия проведения теста:

Температура $T = 110 - 120$ ($^{\circ}\text{C}$); Давление $P = 50$ кг/см^2 ; Часовая объёмная скорость потока жидкости $Q = 4,1$ ч^{-1} ; Диеновое число = 14.

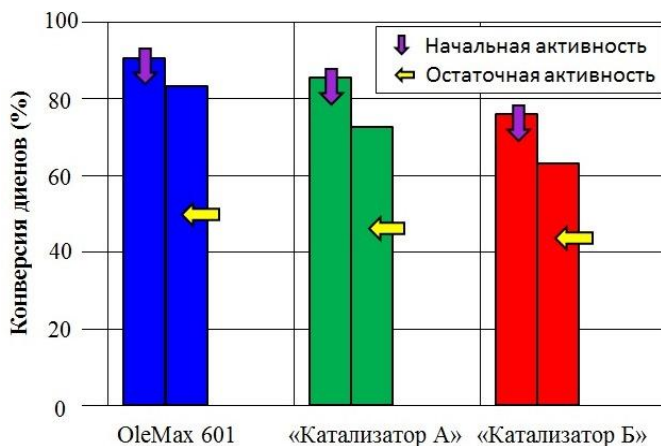


Рисунок 2. Ускоренное старение. Диеновое число.

Условия проведения теста:

Температура $T = 35 - 100 - 35$ ($^{\circ}\text{C}$); Давление $P = 30$ кг/см^2 ; Часовая объёмная скорость потока жидкости $Q = 8$ ч^{-1} ; Диеновое число = 14.

Износ катализатора определяли с использованием стандартного испытания на износ, следуя методике Katalistiks attrition test.

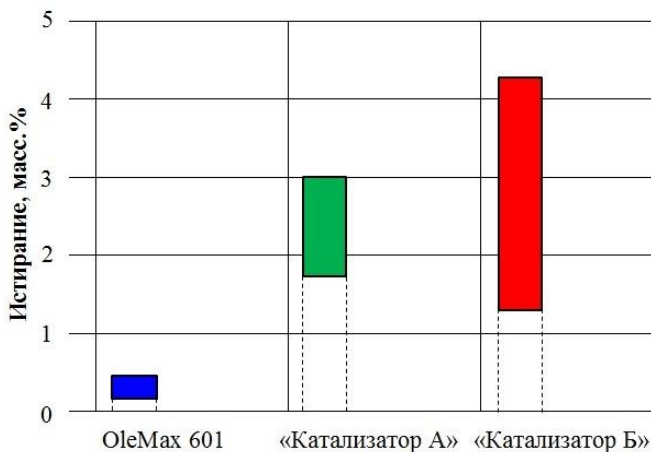


Рисунок 3. Тест на истирание.

Анализ проведенных экспериментальных и представленных в таблице данных по катализаторам гидрирования первой ступени показывает ряд преимуществ катализатора OleMax-601:

- меньшая масса катализатора при одинаковом объеме загрузки реактора (за счет более низкой насыпной плотности), что снижает его расходные нормы;
- гранулометрический состав катализатора (сферы) при загрузке реактора обеспечит более высокую плотность каталитического слоя, что благоприятно для проведения процесса гидрирования;
- устойчивость к истиранию;
- низкая температура зажигания (35°C), что позволит снизить энергозатраты;
- длительный цикл регенерации и срок службы катализатора, заявленный производителем - 12 лет, что при более высокой стоимости в долгосрочном периоде выгодно отразится на технико-экономических показателях процесса.

Список литературы

1. Беренц А.Д. Переработка жидких продуктов пиролиза. – М: Химия, 1985. – 216., ил.
2. Беренц А.Д. Опыт переработки пироконденсата на крупнотоннажной этиленовой установке. – М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1983. – 159 с.
3. Defining the Future. 24-26 September 2007, Munich, Germany.
4. Открытия и изобретения, 1985-1995 гг.
5. Изобретения стран мира, 1985-1992 г.

6. Исламутдинова А.А., Касьянова Л.З., Морозов Ю.В. Дезактивация алюмоплатиновых катализаторов изомеризации и их регенерация. ISBN 978-5-902159-24-7. Нефтегазопереработка-2010: Международная научно-практическая конференция: Материалы конференции.- Уфа. Издательство ГУП ИНХП РБ, 2010. – 194-195 с.194-195.

7. Исламутдинова А.А. Файзуллина З.Р. Платиновый катализатор на стеклотканном носителе в производстве винилацетата. 61-я научно-техническая конференция студентов, аспирантов и молодых ученых УГНТУ: материалы конф. - Кн.2./ редкол.: Ю.Г.Матвеев и др. – Уфа: Изд-во УГНТУ, 2010– с.389

8. Галиев В.Ф., Исламутдинова А.А. Получение бензола на катализаторах селективного гидрирования Сборник «Актуальные проблемы науки в студенческих исследованиях (биология, экология и химия) II всероссийской заочной студенческой научно-практической конференции с международным участием. Республика Мордовия, г.Саранск, ФГБОУ ВПО «Мордовский государственный педагогический институт имени М.Е. Евсевеева».

УДК 547.914.4+577.161.3

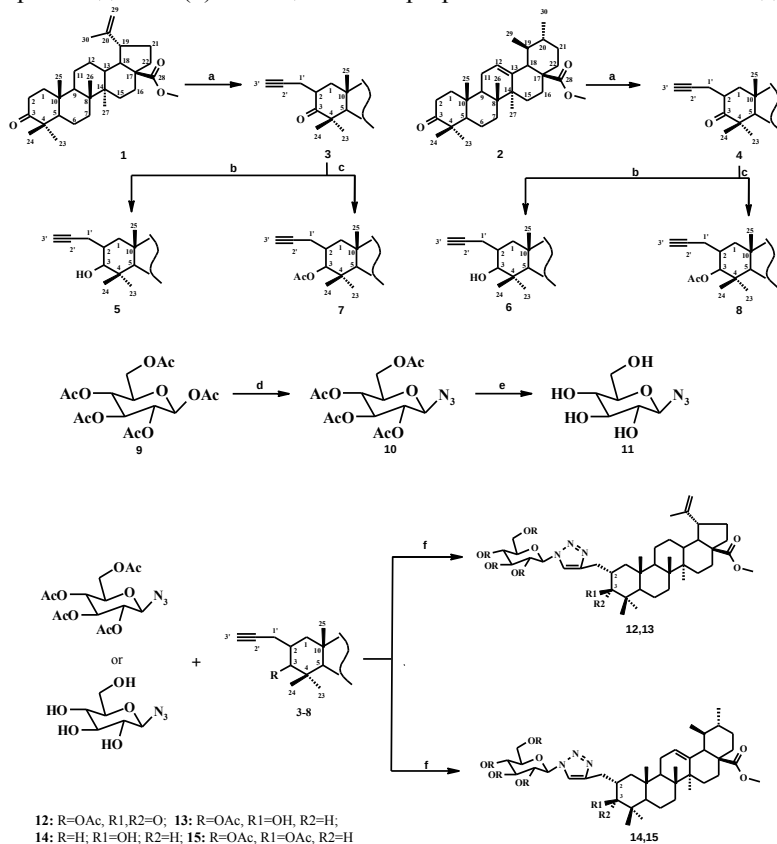
**ЭФФЕКТИВНЫЙ СИНТЕЗ НОВЫХ C(2) – ПРОПАРГИЛЬНЫХ
ПРОИЗВОДНЫХ БЕТУЛИНОВОЙ И УРСОЛОВОЙ КИСЛОТ
И ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ В КЛИК РЕАКЦИИ С АЗИДАМИ В-D-
ГЛЮКОПИРАНОЗИДОВ**

Галимшина З.Р., Губайдуллин Р.Р., Недопёкина Д.А., Халитова Р.Р.,
Спивак А.Ю.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт нефтехимии и катализа Российской академии наук, Уфа, Россия

Пентациклические тритерпеноиды лупанового и урсанового ряда составляют важный класс растительных веществ с широким спектром биологического действия. Особый интерес к этим соединениям вызван их противоопухолевыми свойствами. Бетулин, бетулиновая и урсоловая кислоты проявляют низкую системную токсичность даже при высоких концентрациях, однако относительно небольшой потенциал их биологического действия и высокая гидрофобность являются серьезным ограничением для испытаний этих соединений на животных моделях и для продвижения их в клиническую практику. Поскольку в молекулах пентациклических тритерпеноидов при C(3)-, C(28)- и C(30)- атомах углерода присутствуют легко трансформируемые функциональные группы, эти растительные метаболиты представляют собой перспективную платформу для открытия новых потенциальных

лекарственных средств. В последние десятилетия была получена большая группа C(3)- и C(28)- полусинтетических производных бетулиновой и урсоловой кислот, которые по своему биологическому действию (противовоспалительные, противовирусные, противораковые свойства) превзошли нативные прототипы. Не менее перспективными представлены исследования, направленные на модификацию кольца А тритерпеноидов в C(2)- позиции. Нами разработаны селективные методы



Реагенты и условия: a. $\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$, Et_3B , $\text{C}_3\text{H}_7\text{Br}$, DME, 20°C , Ar, 85-89%; b. NaBH_4 , $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, MeOH-THF, $-30^\circ\text{C} \rightarrow 20^\circ\text{C}$, Ar; c. CH_3COCl , Py, DMAP, THF, 20°C ; d. TMSN_3 , FeCl_3 , DCM, 20°C ; e. Et_3N , MeOH- H_2O , 20°C ; f. Cu^0 , $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (насыщ. p-p), Bu^tOH , $40-45^\circ\text{C}$.

синтеза новых C(2)-пропаргильных производных тритерпеноидов лупанового и урсанового типа на основе реакции α -алкилирования пропаргил бромидом енокситриэтилборатов калия, генерированных *in situ* из бетулоновой(1) или урсоновой кислот(2) под действием сильного основания $\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2 - \text{Et}_3\text{B}$. Проведение реакций в диметоксиэтаноле при комнатной температуре за короткий период времени (1-2 часа) привело к выходу 85-88% к единственным продуктам – α -эпимерам **3** или **4**. Восстановлением 3-кето группы в соединениях **3** или **4** при действии NaBH_4 , модифицированного $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ получены C(2)-пропаргильные производные бетулиновой и урсоловой кислот **5** и **6**, которые были трансформированы в соответствующие ацетаты **7** и **8**. Соединения **3-8**, содержащие легко функционализируемые пропинильные заместители, успешно использованы в катализируемой солями Cu(I) реакции 1,3-диполярного циклоприсоединения с азидами D-глюкопиранозидов **10** и **11**. В результате получены новые C(2)-гликозидные производные бетулиновой и урсоловой кислот, в которых молекулы тритерпеноидов конъюгированы с сахарным фрагментом через 1,2,3-триазольное кольцо.

УДК 665.7.038.3

ОСНОВНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ ПОИСКА АНТИДЕТОНАЦИОННЫХ ПРИСАДОК К АВТОМОБИЛЬНЫМ БЕНЗИНАМ

Гатауллина А. Р.

ФГОУ ВПО «Уфимский государственный нефтяной технический
университет», Уфа, Россия

Поиск новых технологических процессов, обеспечивающих улучшение качества моторного топлива, является актуальной задачей, которая может решаться бесконечно долго, пока будут существовать двигатели внутреннего сгорания. Направления исследований по повышению качества бензинов в основном включают в себя изучение свойств различных добавок, вносимых в эти предполагаемые в качестве топлива смеси углеводородов. Наиболее перспективными, очевидно, можно считать направления, в ходе реализации которых обнаруживаются химические соединения, обладающие хорошими антидетонационными свойствами, экологичные, промышленно доступные. С начала 50-х годов прошлого столетия внимание в этом качестве привлекли π -комплексы металлов с цикlopентадиеном и его алкилзамещенными производными. Например, дициклопентадиенил железа, обнаруженный в 1951 году Т. Кили и П. Посоном, который может быть получен несколькими способами.

Для снижения абразивных последствий от применения металлоценов предлагают также добавлять в бензины триалкилфосфаты, триалкилфосфиты, -бораты, -арсениты.

В присутствии соединений фосфора антидетонационные свойства ферроцена уменьшаются. Полезным может оказаться добавление в бензины нефтерастворимых органических соединений кремния, бора, фосфора, мышьяка, PbEt_4 , которые приводят к снижению образования осадка при применении антидетонационных компонентов на основе металлоценов. Для устранения или предотвращения отложений при выхлопе предложены также низшие гомологи монокарбоновых кислот, их эфиры, гексил- и бутиламин, фенолы, и др. Известны также комплексы металлов, которые могут способствовать повышению октанового числа бензина, например, пентакарбонил железа $\text{Fe}(\text{CO})_5$ – комплексное соединение железа и окиси углерода. Однако их добавление может оказаться не столь эффективным. Совместное действие ферроценовых присадок и алифатических спиртов повышает октановое число бензина и улучшает смазывающие свойства. Спирты могут использоваться и как самостоятельные добавки. В США производится высокооктановая добавка Оксинол, смесь 50% метанола и 50% трет-бутанола. Однако, надо учитывать, что вводится данная смесь в бензиновую композицию в довольно значительном количестве (9%). Примерно в таких же количествах вводится в бензиновую смесь производимая в Германии добавка "топливный метанол", которая содержит выше 50% MeOH и фракции различных спиртов $\text{C}_2\text{-C}_6$. При их применении высока коррозионная активность метанола.

В качестве компонента для повышения октанового числа автомобильного бензина всё более широкий интерес начинает представлять $\text{CH}_3\text{OC}(\text{CH}_3)_3$ - метилтретбутиловый эфир (МТБЭ), имеющий высокие октановые характеристики (101 по моторному методу и 118 по исследовательскому методу). МТБЭ не уступает алифатическим спиртам, в то же время у него значительно меньше выражены коррозионные наклонности. Если спиртовые добавки при пониженных температурах в присутствии воды могут способствовать расслаиванию топлива, то применение МТБЭ практически полностью исключает это явление.

Таким образом, исследования по повышению качества бензинов привели

к обнаружению перспективных добавок к моторному топливу. В этой области исследований большое внимание уделяется комплексным соединениям на основе металлов и циклопентадиенов, соединениям с атомами кислорода в молекуле, алифатическим аминам, простым эфирам на основе третбутилового спирта.

Список литературы

1. Смаль Ф.В., Аксенов Е.Е. Перспективные топлива для автомобилей. Транспорт. 1979. 151с.
2. Савченко А.В., Твердохлебов В.П., Демьяненко Е.А., Поляков Б.В. Новые присадки к моторным топливам: технические и экологические аспекты. Российский химический журнал. 1998. № 1-2, С. 176-186.
3. Захарова Э. Л., Емельянов В. Е., Октябрьский Ф. В., Дейнеко П. С. Присадки для улучшения антидетонационных и экологических свойств автомобильных бензинов. Химия и технология топлив и масел. 1994. № 2, С. 35-38.

УДК 547.1

СИНТЕЗ ПРОИЗВОДНОГО ФЕРРОЦЕНА, СОДЕРЖАЩЕГО АЗИДОГРУППУ

¹Гарафутдинов Р.Р., ²Закирова А.Р., ²Шепелевич И.С., ²Талипов Р.Ф.

¹ИБГ УНЦ РАН г. Уфа, Россия

²БашГУ, г. Уфа, Россия

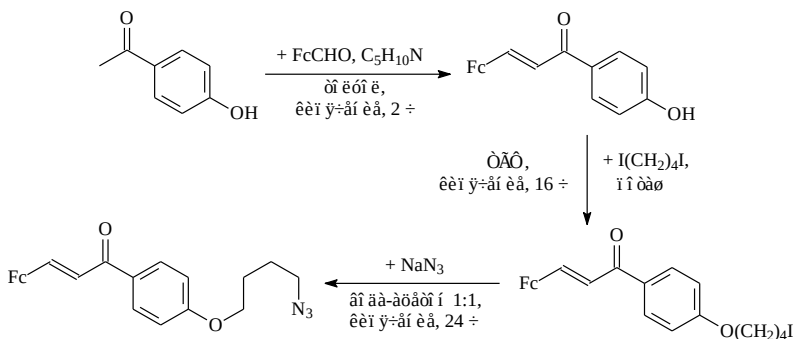
В настоящее время в биологии и медицине все большее применение находят структуры, полученные конъюгацией нативных биомакромолекул с различными органическими молекулами и/или неорганическими частицами. Подобные структуры часто выступают в качестве молекулярных зондов, дающих аналитический сигнал при протекании какого-либо биохимического процесса. Наибольшее распространение получили флуоресцентно меченые олигонуклеотидные зонды, в которых флуорофоры являются репортерной группой. В паре с ними часто используются тушители флуоресценции, позволяющие управлять интенсивностью свечения и проводить измерения в реальном времени. В качестве тушителей флуоресценции при мечении биомолекул в настоящее время используются соединения практически только одной группы - азосоединения. Однако требования к поиску новых, более эффективных пар «флуорофор – тушитель» постоянно возрастают.

Известно, что ряд металлоорганических соединений, в частности, ферроцен активно поглощают световое излучение и способны тушить люминесценцию флуорофоров за счет способности дезактивировать как синглетные, так и триплетные их состояния [1, 2]. Он может служить

удобной репортерной группой для ковалентного мечения биомолекул. Получение соединений, содержащих азидогруппу, получило широкое распространение в последнее десятилетие в связи с развитием подходов click-химии, заключающейся в реакции [3+2]-циклоприсоединения азидов к терминальным алкинам в присутствии солей одновалентной меди. Данный подход стал удобным способом получения конъюгатов биомолекул с различными молекулярными структурами - флуорофорами, тушителями и пр.

В данной работе осуществлен синтез хромофора - азид-содержащего производного ферроцена. Устойчивость молекулы ферроцена, высокая обратимость редокс-пары ферроцен/катион ферроцена, возможность изменения окислительно-восстановительного потенциала путем введения заместителей разной природы обуславливают использование данного соединения для мечения биологических макромолекул. Кроме того, ферроцен может выступать эффективным тушителем возбужденных синглетных и триплетных состояний в межмолекулярных процессах.

Для синтеза азид-производного ферроцена в качестве исходного соединения был взят коммерчески доступный ферроценальдегид FcCHO . На первой стадии получен ферроценилиден-*n*-оксиацетофенон взаимодействием ферроценальдегида FcCHO с *n*-оксиацетофеноном. Реакцию проводили в присутствии пиперидина в среде толуола. Затем синтезировали йодбутилокси-производное, которое далее вводили во взаимодействие с азидом натрия, в результате чего было получено целевое соединение ферроценилиден-*n*-(4-азидобутилокси)ацетофенон:



Выход соединения составил 35%. Его структура подтверждается спектром протонного магнитного резонанса, в котором имеются характерные сигналы протонов монозамещенного ферроценового ядра в области 4.2-4.8 м.д., протонов бензольного кольца, дублеты протонов

двойной связи в области 7.2-7.8 м.д. с $J=15.3$ Гц, что свидетельствует о *транс*-конфигурации двойной связи, а также протонов метиленовых групп алкильной цепи при 1.7-4.1 м.д.

С целью изучения спектральных свойств полученного соединения был снят его спектр поглощения в УФ- и видимой области. Обнаружено, что ферrocенилиден-*n*-(4-азидобутилокси)ацетофенон имеет длинноволновую полосу поглощения в видимой области с максимумом при 500 нм. Расчет коэффициента экстинкции $\lg \epsilon = 2.65$ показал, что он обладает умеренной тушащей способностью, обусловленной, вероятно, ферrocенилиденовым фрагментом молекулы. Список литературы:

1. Fery-Forgues S., Delavaux-Nicot B. Ferrocene and ferrocenyl derivatives in luminescent systems // J. Photochem. Photobiol. 2000. V. 132. P. 137-159.
2. Fery-Forgues S., Delavaux-Nicot B., Lavabre D., Rurack K. Intermolecular quenching of excited singlet states by ferrocenyl derivatives: study with ketocyanine dyes // J. Photochem. Photobiol. A. 2003. V. 155. P. 107-114.

УДК 547.596

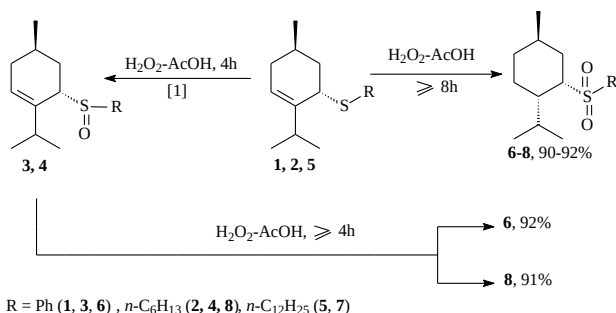
НЕТРИВИАЛЬНОЕ ОКИСЛЕНИЕ 3-МЕНТЕНОВЫХ СУЛЬФИДОВ

²Горских В.А., ²Тухватшин В.С., ¹Ишмуратов Г.Ю., ¹Яковлева М.П.,
²Вакулин И.В., ²Талипов Р.Ф.

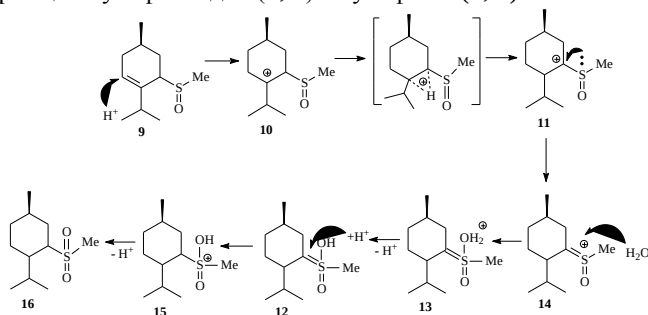
¹Уфимский институт химии РАН

²Башкирский государственный университет (Россия, г. Уфа)

Ранее показано [1], что сульфиды (**1**, **2**) при окислении H_2O_2 в $AsOH$ в течение 4 ч превращаются в сульфоксиды (**3**, **4**). В данной работе нами установлено, что при увеличении продолжительности реакции окисления сульфидов (**1**, **2**, **5**) тем же реагентом до 8 ч и более наблюдается образование 3-ментановых сульфонов (**6-9**). Кроме того, сульфоны (**6-8**) получены при выдерживании в той же системе сульфоксидов (**3**, **4**) в течение 4 ч и более.



Предложена и квантово-химически обоснована [метод последовательного приближения B3LYP/6-31G(d,p)] вероятная схема трансформации сульфоксидов (3, 4) в сульфоны (6, 8).



1. Г.Ю. Ишмуратов, В.С. Тухватшин, Р.Р. Муслухов и др. // Химия природных соединений. – 2013. – Т. 5. - С 743.

УДК 542.97:547.514:547.256.2

КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ЦИКЛОПРИСОЕДИНЕНИЕ 1,2-ДИЕНОВ И АЛКИНОВ К 7,7'-ДИТРОПИЛАЛКАНАМ

В.А. Дьяконов, Г.Н. Кадикова, Д.И. Колокольцев, А.Р. Вахитова,
У.М. Джемилев

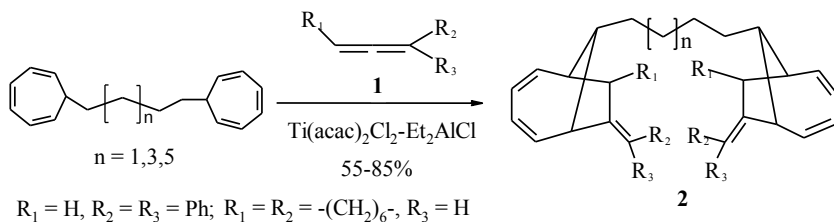
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт нефтехимии и катализа Российской академии наук, г. Уфа,
Российская Федерация

Повышенный интерес к напряженным полициклическим углеводородам вызван не только особенностью их строения, но и широким применением в качестве эффективных препаратов для медицины, сельского хозяйства, в синтезе уникальных полимерных материалов и продуктов специального назначения с рекордными характеристиками.^{1,2}

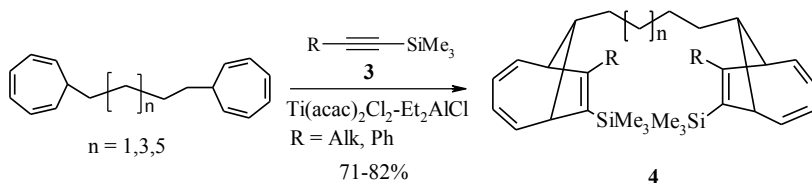
Ранее нами показано,^{3,4} что 1,2-диены и Si, N-содержащие ацетилены легко вступают в реакцию каталитического циклоприсоединения к 1,3,5-циклогептатриенам в присутствии $\text{Ti}(\text{acac})_2\text{Cl}_2\text{-Et}_2\text{AlCl}$.

В развитие этих работ осуществили реакции $[6\pi+2\pi]$ -циклоприсоединения ряда замещенных 1,3,5-циклогептатриенов - 7,7'-дитропиалканов с 1,2-диенами и Si-содержащими ацетиленами, катализируемые $\text{Ti}(\text{acac})_2\text{Cl}_2\text{-Et}_2\text{AlCl}$.

Так, в результате содимеризации 7,7'-дитропиалканов с 1,2-диенами **1** в присутствии 6 мол.% $\text{Ti}(\text{acac})_2\text{Cl}_2\text{-Et}_2\text{AlCl}$ (C_6H_6 , 80 °C, 20 ч) образуются бис-аддукты **2** с выходами 55-85%.



В развитие данных исследований осуществили реакцию содимеризации 7,7'-дитропиалканов с триметил(1-алкинил(фенил))силанами **3** в разработанных выше условиях с образованием функционально-замещенных бис(бицикло[4.2.1]нона-2,4,7-триенов) **4**.



Структуры всех полученных соединений надежно доказаны с привлечением современных методов спектрального анализа (одно- и двумерных экспериментов ЯМР).

Список литературы

1. У. М. Джемилев, Р. И. Хуснутдинов, А. Г. Толстиков, Успехи химии, 1987, **16**, с.65.
2. G. W. Burdette, H. R. Lander, J. R. McCoy, J. Energy., 1978, **2**, P.289.

3. В.А. Дьяконов, Д.И. Колокольцев, Г.Н. Кадикова, У.М. Джемилев, Известия АН, Сер. хим., 2013, №4, с.1015.

4. U.M. Dzhemilev, G.N. Kadikova, D.I. Kolokoltsev, V.A. D'yakov. Tetrahedron, 2013, **69**, P.4609.

УДК 547+542.9

СИНТЕЗ ОПТИЧЕСКИ АКТИВНЫХ СИНТОНОВ НА ОСНОВЕ РЕАКЦИЙ ПРИСОЕДИНЕНИЯ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ РЕАГЕНТОВ К (R)-4-МЕНТЕН-3-ОНУ

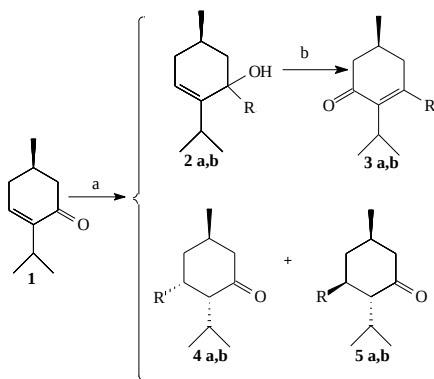
Ишмуратов Г.Ю., Баннова А.В.,

Игнатъева К.А., Биктимерова Р.Г., Латыпова Э.Р., Талипов Р.Ф.

¹Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Башкирский государственный университет», Уфа, Россия

²Уфимский Институт химии Российской академии наук, Уфа, Россия

В результате проведенных исследований с целью оптимизации условий получения аддуктов 1,2- и 1,4-присоединения металлоорганических соединений к (R)-4-ментен-3-ону (**1**) с варьированием реагентов (PhMgBr, CH₂=CHMgBr, PhLi), катализаторов (CuI-BF₃·OEt₂, CuI-CuCl₂-BF₃·OEt₂) и их количества, растворителей (Et₂O, THF, n-C₆H₁₄), а также

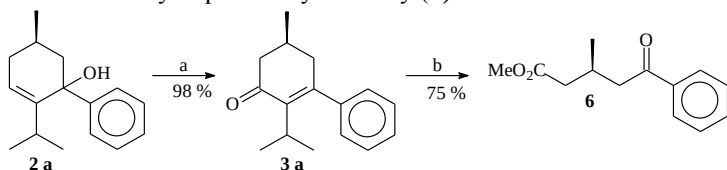


Реагенты и условия: а) RMgX or PhLi; б) PCC, CH₂Cl₂, 0°C;

R = : а. Ph-, б. CH₂=CH-

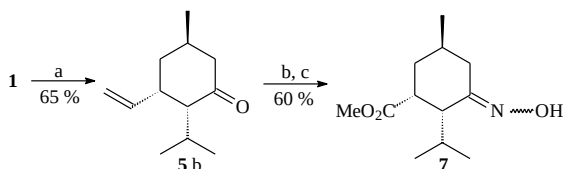
температурного режима процесса (-78, 0°C, Δ) было выявлено, что при взаимодействии фенилмагнийбромид с еноном (**1**), независимо от температурного режима проведения реакции, преимущественно образуется аддукт 1,2-присоединения спирт (**2a**), который окислением реагентом Кори переводится в более устойчивый енон (**3a**). Полная смена

1,2-направления в сторону 1,4-присоединения происходит при использовании тандема $\text{CuI} \cdot \text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$. При чем в случае с реактивом Нормана использование избытка CuCl_2 по отношению к $\text{CuI} \cdot \text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ позволяет провести реакцию энантиоселективно с образованием транс, транс-изомера (**4b**). Кроме того, установлено, что при взаимодействии фениллития с еноном (**1**) при всех температурных режимах образуется 1,2-аддукт (**2b**). На основе аддукта 1,2-присоединения фениллития или фенилмагнийбромида к (R)-4-ментен-3-ону предложен подход к оптически чистому хиральному синтону (**6**).



Реагенты и условия: а) PCC , CH_2Cl_2 , 0°C ; б) O_3 , CH_2Cl_2 - MeOH , 0°C .

На основе проудкта 1,4-присоединения винилмагнийбромида к енону (**1**) разработан синтез метил (1*R*,2*R*,3*E*,5*R*)-3-(гидроксиимино)-5-метил-2-(1-метилэтил)циклогексанкарбоксилата (**7**) – перспективного хирального синтона с потенциальной фармакологической активностью.



Реагенты и условия: а) $\text{CH}_2=\text{CHMgBr}$, $\text{CuI} \cdot \text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$, CuCl_2 (1.33 экв.), THF , -78°C ; б) O_3 , MeOH , 0°C ; в) $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$, 20°C .

УДК 542.943.5 + 546.172 + 547.497.1 + 547.597

ПРЕВРАЩЕНИЯ ПЕРОКСИДНЫХ ПРОДУКТОВ ОЗОНОЛИЗА
 Δ^3 -КАРЕНА И α -ПИНЕНА ПОД ДЕЙСТВИЕМ ГИДРОХЛОРИДОВ
СЕМИКАРБОЗИДА И ГИДРОКСИЛАМИНА В СИСТЕМЕ
ХЛОРИСТЫЙ МЕТИЛЕН – УКСУСНАЯ КИСЛОТА

Ильясова З.З., к.х.н. Легостаева Ю.В., д.х.н., проф. Талипов Р.Ф.

В работе представлены результаты исследований по превращению перекисных продуктов озонлиза (-)- α -пинена (-)-(1) (ee 86%) и Δ^3 -карена (2) (ee 100%) в системе $\text{AcOH-CH}_2\text{Cl}_2$ под действием солянокислых гидроксиламина и семикарбазида.

Известно, что при озонировании олефинов в карбоновых кислотах получающийся в процессе озонлиза биполярный ион стабилизируется, как правило, с образованием α -замещенных гидроперекисей. Так, роль уксусной кислоты заключается в связывании цвиттер-иона в α -ацетоксигидропероксида [1, 2].

При проведении озонолитического расщепления (-)- α -пинена (-)-(1) и Δ^3 -карена (2) в системе $\text{AcOH-CH}_2\text{Cl}_2$ с последующей обработкой солянокислым гидроксиламином получены соответствующие кетокислоты 7, 10 и кетооксимкислоты 9, 11. Кроме того, при обработке пероксидов из (-)-(1) выделен кетонитрил 8. Обработкой перекисных продуктов озонлиза 1 или 2 гидрохлоридом семикарбазида в смеси $\text{AcOH-CH}_2\text{Cl}_2$ получены кетокислоты 7 и 10, при этом выход первой из них препаративный.

a, l



a. O_3 , CH_2Cl_2 - AcOH , 0°C ; *b.* $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$, $0^\circ\text{C} \rightarrow$ комн. темп.;

с. $\text{NH}_2\text{C}(\text{O})\text{NHNH}_2 \cdot \text{HCl}$, $0^\circ\text{C} \rightarrow$ комн. темп.

Предложенный метод получения с высоким выходом (до 85%) целевой кетокислоты (-)-**7** применен и для синтеза кетокислоты (+)-**7**, используемой в синтезе феромона виноградного мучнистого червеца *Planococcus citri* (Risso) **12** – опасного вредителя citrusовых [3].

|

а. O_3 , CH_2Cl_2 -AcOH, 0°C ; б. $\text{NH}_2\text{C}(\text{O})\text{NHNH}_2 \cdot \text{HCl}$, $0^\circ\text{C} \rightarrow$ комн. темп;
с. [3]

Таким образом, результаты проведенных исследований свидетельствуют о том, что солянокислые гидроксилламин и семикарбазид являются эффективными реагентами превращения перекисных продуктов озонлиза монотерпенов **1** или **2** в кетокарбоновые кислоты и их азотсодержащие производные в смеси CH_2Cl_2 -AcOH.

Список литературы

1. Г.Ю. Ишмуратов, Ю.В. Легостаева, Л.П. Боцман, Г.А. Толстиков // Журн. орган. химии. – 2010. – Т. 46. – №11. – С.1591-1617.
2. В.Н. Одинокоев, Г.А. Толстиков // Успехи химии. – 1981. – Т. 50. – №7. – С.1207-1251.
3. J.L. Wolk, Z. Goldschmidt // J. Synth. Org. Chem. – 1986. – №4. – P.347-348.

УДК 542.97:547.513

РЕАКЦИЯ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ЦИКЛОАЛЮМИНИРОВАНИЯ В СЕЛЕКТИВНОЙ ТРАНСФОРМАЦИИ (3 α ,5 α)-3-АЛЛИЛХОЛЕСТАНА

Исламов И.И., Туктарова Р.А., Дьяконов В.А., Джемилов У.М.

Институт нефтехимии и катализа РАН, Уфа

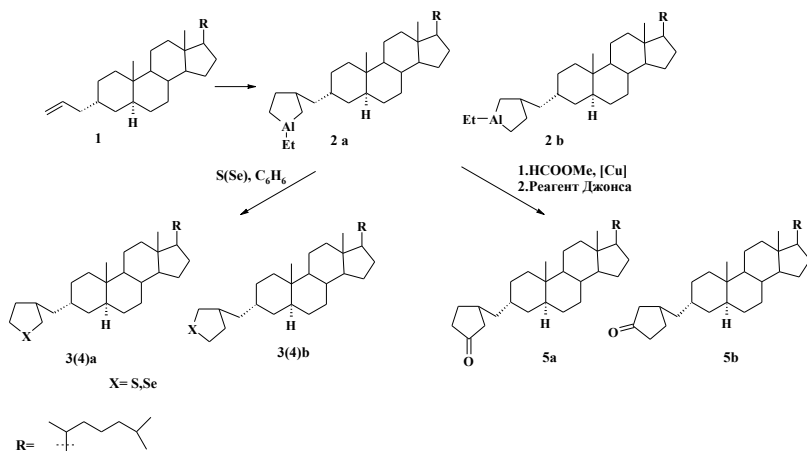
Разработка синтетических методов направленной модификации стероидов занимает особое место в органической химии, так как удается синтезировать новые классы соединений, обладающих высокой биологической активностью, участвующих в важнейших процессах, протекающих в организме. Введение гетероатома или гетероциклического фрагмента в исходную структуру молекулы стероида

приводит к изменению его биологических свойств. Поэтому создание оригинальных способов модификации стероидов с целью получения потенциально перспективных биологически активных соединений является важной и актуальной задачей.

Недавно было показано, что реакция каталитического циклоалюминирования может быть применена в качестве эффективного метода модификации стероидных молекул, содержащих метилиденциклобутановый фрагмент¹⁻³.

В настоящей работе приводятся данные о применении реакции каталитического циклоалюминирования (3 α ,5 α)-3-аллилхолестана, а также последующих трансформациях полученных *in situ* циклических алюминийорганических соединений (АОС) с помощью Se, S и

Схема 1.



метилформиата с образованием в одну препаративную стадию соответствующих производных (5 α)-холестана, содержащих в своей

¹ D'yakonov VA, Tuktarova RA, Islamov II, Khalilov LM, Dzhemilev UM. Catalytic cycloalumination in steroid chemistry: the introduction of a spirotetrahydrofuran or spirotetrahydroselenophene moiety into a 3-methylene-(5 α)-spirocholestane-3,10-cyclobutane molecule. *Steroids* 2013; 78:241-46.

² D'yakonov VA, Tuktarova RA, Islamov II, Khalilov LM, Dzhemilev UM. Catalytic cycloalumination in steroid chemistry II: Selective functionalization of 2'-methylidene-2',3'ethano-(5 α)-cholestane. *Steroids* 2013; 78: 1298-303.

³ D'yakonov VA, Trapeznikova OA, de Meijere A, Dzhemilev UM, Metal Complex Catalysis in the Synthesis of Spirocarbocycles, *Chem. Rev.* 2014;114:5775–814

структуре селенофановый, тиофановый или циклопентановый фрагменты.

Установлено, что (3 α ,5 α)-3-аллилхолестан **1** вступает в реакцию циклоалюминирования с помощью Et₃Al в присутствии каталитических количеств Cr₂ZrCl₂, с образованием диастереомерной пары алюминийорганического соединения **2a,b**. Кипячением полученного *in situ* АОС в бензольном растворе в течение 6 ч при 80 °С с избытком S или Se

получили соответствующие (3 α ,5 α)-3-(тетрагидро-3-тиенилметил)холестан **3a,b** с выходом 63% и (3 α ,5 α)-3-(тетрагидроселенофен-3-илметил)холестан **4a,b** с выходом 68%, выделенных в виде диастереомерных пар (1:1). Карбоциклизацией АОС с помощью HCOOCH₃ в присутствии каталитических количеств CuCl (15 мол. %) и последующим окислением образующегося циклопентанола реагентом Джонса синтезировали диастереомерную пару 3-[(3 α ,5 α)-холестан-3-илметил]циклопентанона **5a,b** с выходом ~53% (Схема 1). Таким образом, впервые осуществлена реакция каталитического циклоалюминирования (3 α ,5 α)-3-аллилхолестана с помощью Et₃Al под действием Cr₂ZrCl₂ с получением ранее неописанных циклических алюминийорганических соединений, дальнейшие трансформации *in situ* которых с помощью S, Se и метилформиата приводят к образованию ранее труднодоступных производных (5 α)-холестана, содержащих при С-3 атоме углерода в кольце А тетрагидротиофеновый, тетрагидроселенофеновый или циклопентановый фрагменты.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (Гранты №. 14-03-31084, 15-33-20043).

УДК 547.596+ 547.279.2

СУЛЬФОБЕТАИН НА ОСНОВЕ 18 α (H)-ОЛЕАНАН-3 β ,19 β ,28-ТРИОЛА

^аДубовицкий С.Н., ^аОрлов А.В., ^бКаримов А.Ф., ^аКомиссарова Н.Г.,

^аЮнусов М.С.

^аФГБУН Уфимский институт химии Российской академии наук, г. Уфа, Россия

^бФГБОУ ВПО Башкирский государственный университет, г. Уфа, Россия

В последние годы возрастающий интерес исследователей привлекают пентациклические тритерпеноиды лупанового и олеананового ряда. Этот интерес обусловлен свойственным этим соединениям широким спектром биологической активности [1,2]. Тритерпеноиды 18 α (H)-олеананового ряда (германиканы), за исключением аллобетулина и 28-оксоаллобетулина, были менее доступны, чем лупановые тритерпеноиды.

Относительно недавно был разработан метод получения 18 α (H)-олеанан-3 β ,19 β ,28-триола (**1**) из

бетулина (**2**) [3] и обнаружена антиканцерогенная, противоопухолевая, противовоспалительная, анти-ВИЧ, антималярийная и антифидантная активность этого соединения и его производных [4]. Синтетические подходы, заключающиеся во введении в соединение, обладающее заведомо известной биологической активностью, фармакофора или фрагмента другого биологически активного соединения являются одним из способов создания лекарственных препаратов на основе доступных вторичных метаболитов.

Известно, что соединения, содержащие в составе цвиттерионные группировки, способны проникать через клеточные мембраны и проявляют противовоспалительную, иммуномодулирующую, антиаллергическую, противопаразитарную и цитотоксическую активность. С целью получения новых потенциально биологически активных соединений нами на основе 18 α (H)-олеанан-3 β ,19 β ,28-триола (**1**) получен первый представитель сульфобетаиновых производных пентациклических тритерпеноидов ряда германикана. Триол (**1**) синтезировали из бетулина (**2**), выделяемого из коры берёзы (*Betulla pendula*) [5], по методу [3]. Ацилированием триола (**1**) хлоруксусной кислотой в присутствии DCC и DMAP получали C-28-хлорацетат (**3**),

обработка которого N,N-диметиламином в спирте приводила к образованию третичного амина (4). Взаимодействием последнего с 1,3-пропансультоном получено сульфобетаиновое производное (5).

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Программы Президиума РАН № 8. Спектральная часть исследования выполнена на оборудовании ЦКП "Химия" УФИХ РАН

Список литературы

1. Толстикова Т.Г., Сорокина И.В., Толстиков Г.А., Толстиков А.Г., Флехтер О.Б. Терпеноиды ряда лупана – биологическая активность и фармакологические перспективы. I. Природные производные лупана // Биоорган. химия. – 2006. – Т. 32. – № 1. – С. 42-55.
2. Толстикова Т.Г., Сорокина И.В., Толстиков Г.А., Толстиков А.Г., Флехтер О.Б. Терпеноиды ряда лупана – биологическая активность и фармакологические перспективы. II. Полусинтетические производные лупана // Биоорган. химия. – 2006. – Т. 32. – № 3. – С. 291-307.
3. Thibeault D., Legault J., Bouchard J., Pichette A. Useful approach to access germanicanes from betulin // Tetrahedron Lett. – 2007. – V. 48. – № 48. – P. 8416-8419.
4. Thibeault D., Gauthier C., Legault J., Bouchard J., Dufour P., Pichette A. Synthesis and structure–activity relationship study of cytotoxic germanican- and lupane-type 3b-O-monodesmosidic saponins starting from betulin // Bioorg. Med. Chem. – 2007. – № 15. – P. 6144–6157.
5. Юнусов М.С., Комиссарова Н.Г., Беленкова Н.Г. Способ получения бетулина // РФ Пат. – 2006. – № 2270201. – Бюл. изобр. – 2006. – № 5. – С. 1.

УДК

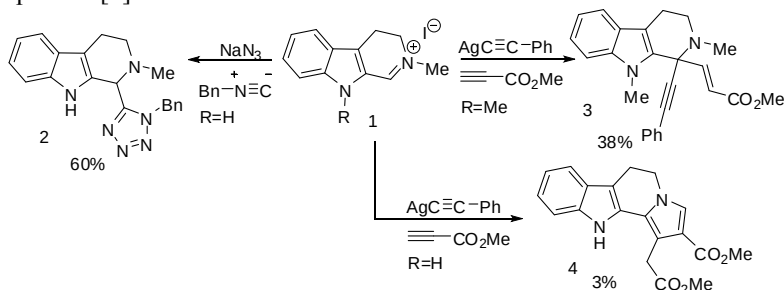
ТРАНСФОРМАЦИИ ИМИНИЕВЫХ СОЛЕЙ

Кобзев М.С., Голанцов Н.Е., Титов А.А., Варламов А.В.
Российский университет дружбы народов, Москва, Россия
e-mail: maxkob@mail.ru

Целью данного исследования является создание эффективных методов синтеза оригинальных биологически активных соединений на базе домино- и многокомпонентных процессов. Разработка таких методов актуальна для развития синтетической и фармацевтической химии.

Целый ряд многокомпонентных реакций, например, азидо-вариант реакции Уги, протекает через образование иминиевых интермедиатов, а циклические иминиевые соли, по-видимому, с успехом могут быть использованы для создания новых домино-процессов.

Нами показано, что в азидо-реакции Уги из йодида 2-метил-4,9-дигидро-3H-6-карболин-2-иевой соли **1** с хорошим выходом образуется 1-тетразолзамещенный 6-карболин **2**. При действии на иминиевую соль **1** (R=Me) фенилацетиленида серебра и метилпропиолата образуется 1-винилпроизводное **3** с выходом 38%. Соединение **3** является продуктом перегруппировки Стивенса, а реакция согласуется с ранее полученными данными в изученных процессах трансформации конденсированных тетрагидропиридинов с активированными алкинами в двухкомпонентном варианте [1].



При проведении трехкомпонентной реакции незамещенного по индольному атому азота иминиевой соли **1** (R=H) с метилпропиолатом и фенилацетиленидом серебра из трудноразделимой реакционной смеси выделен лишь индолизино[8,7-b]индол **4** с низким выходом. Данное соединение является неожиданным, а реакция требует оптимизации условий для увеличения его выхода.

Таким образом, мы показали, что циклические иминиевые соли интересны для создания новых домино-процессов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 15-33-20187, грант № 14-03-00311) и Министерства образования и науки РФ (проект 2042).

Список литературы

[1] L.G. Voskressensky, A.V. Listratova, A.V. Bolshov, O.V. Bizhko, T.N. Borisova, A.V. Varlamov, *Tetrahedron Lett.*, 2010, 5, 840-842.

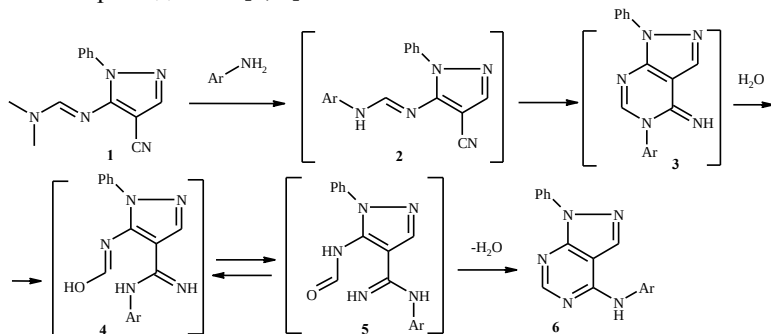
СИНТЕЗ *N*-ЗАМЕЩЕННЫХ 1-ФЕНИЛ-1*H*-ПИРАЗОЛО[3,4- D]ПИРИМИДИН-4-АМИНОВ

Шихалиев Х.С., Кошелева Е.А., Пономарева Л.Ф., Пополитова М.В.

Воронежский Государственный Университет

Воронеж, Российская Федерация

В литературе описано взаимодействие *N*-(2-циано-4-нитрофенил)*N,N*-диметилимидоформамида с замещенными анилинами, которое приводит к образованию 4-анилино-6-нитрохиназолинов [1]. *N*-замещенные 1-фенил-1*H*-пиразоло[3,4-*d*]пиримидин-4-амины **6** могут быть получены в результате последовательных превращений из 5-амино-1-фенил-пиразоло-4-карбоксамида **1**. При нагревании амида **1** с триэтилортоформиадом образуется 1-фенил-1,5-дигидро-4*H*-пиразоло[3,4-*d*]пиримидин-4-он **2**, на который далее действует оксихлорид фосфора. Полученный в результате 4-хлор-1-фенил-1*H*-пиразоло[3,4-*d*]пиримидин **3** в реакции с замещенными анилинами дает пиразолопиримидины **6** [2, 3].



Ar= 2-NO₂-C₆H₄ (а), 4-CH₃-C₆H₄ (б), 3-Cl-C₆H₄ (в), 4-FC₆H₄ (г), 2,5-CH₃OC₆H₃ (и), 3,5-Cl₂-C₆H₃ (е), 4-NO₂-C₆H₄ (ж), 4-*i*-Pr-C₆H₄ (з), 4-CH₃OC₆H₄ (и), 3-CH₃OC₆H₄ (к), 2,4-CH₃-C₆H₃ (л)

В настоящей работе разработан более удобный метод получения *N*-замещенных 1-фенил-1*H*-пиразоло[3,4-*d*]пиримидин-4-аминов **6**, основанный на взаимодействии *N'*-(4-циано-2-фенил-2*H*-пиразол-3-ил)-*N,N*-диметилформамида **1** [4] с замещенными анилинами. Данный способ включает меньше синтетических стадий, и реакция протекает с большими выходами, по сравнению с предыдущей. Взаимодействие происходит при перемешивании в уксусной кислоте на холоду. При атаке анилином диметиламиногруппы образуется интермедиат **2**, который циклизуется по нитрильной группе до **3**. Далее происходит амидиновая перегруппировка или перегруппировка Димрота. Она представляет собой

перегруппировку арила между эндо- и экзоциклическими атомами азота с образованием пиразолопиримидинов **6**.

Полученные соединения представляют собой белые кристаллические вещества, хорошо растворимые в диметилформамиде, плохо растворимые в спиртах, хлороформе, ацетоне. Структура полученных соединений подтверждена методом ЯМР¹H спектроскопии.

Список литературы

- [1] Foucourt A. Microwave-accelerated Dimroth rearrangement for the synthesis of 4-anilino-6-nitroquinazolines. Application to an efficient synthesis of a microtubule destabilizing agent / A. Foucourt // *Tetrahedron*. – 2010. – Vol.66. – P. 4495 – 4502.
- [2] Davoodnia A. Synthesis of pyrazolo[4,3-e][1,2,4]triazolo[4,3-c]pyrimidines / A. Davoodnia // *Monatsh. Chem.* с 2008. – Vol. 139. – P. 1405–1407.
- [3] M. Devarakonda. Synthesis of novel 2-alkyl-4-substituted-amino-pyrazolo [3,4-d]pyrimidines as new leads for anti-bacterial and anti-cancer activity / Devarakonda M. // *Med. Chem. Res.* – 2013. – Vol. 22. – P. 1090–1101.
- [4] Bulychev Yu. N. Reaction of 4-cyano-5-aminopyrazole and 3, 4-dicyano-5-aminopyrazole with dimethylformamide diethylacetal / Yu. N. Bulychev // *Chemistry of Heterocyclic Compounds*. – 1984. – Vol. 20, № 2. – P. 215-221.

УДК 547.341+547.725

4-АЛКИЛ-3-АРИЛГИДРАЗОНО-2,4-ДИОКСОБУТАНОАТЫ В NH-НУКЛЕОФИЛЬНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЯХ

Левенец Т. В.¹, Козьминых В.О.^{1,2}

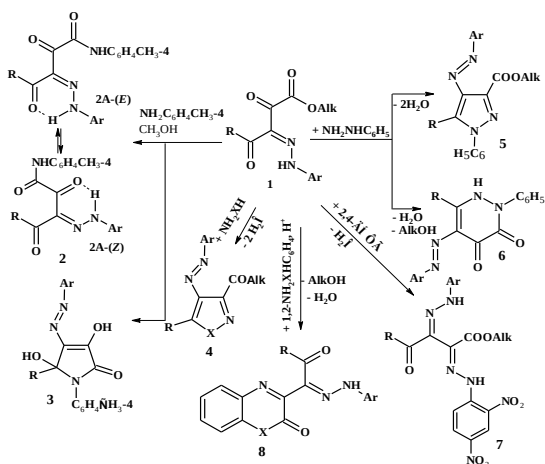
¹Оренбургский государственный университет, г. Оренбург, Россия

²Пермский государственный гуманитарно-педагогический университет, г. Пермь, Россия

Эфиры 3-арилгидразоно-2,4-диоксоалкановых кислот благодаря наличию в них трёх электрофильных реакционных центров – при атоме C¹ сложноэфирного фрагмента и атомах C² и C⁴ карбонильных групп – легко вступают в реакции с NH-нуклеофильными реагентами. Нами изучены химические превращения эфиров 4-алкил-3-арилгидразоно-2,4-диоксобутановых кислот (**1**) при действии моноаминов (на примере *n*-толуидина), бифункциональных ароматических аминов (1,2-диаминобензола и 2-аминофенола), а также гидроксилamina и некоторых гидразинов.

При взаимодействии 4-алкил-3-арилгидразоно-2,4-диоксобутаноев (**1**) с *n*-толуидином кроме ожидаемых *n*-толиламидов 4-алкил-3-арилгидразоно-2,4-диоксобутановых кислот (**2**) (выходы 48 – 52

%) впервые получены 1-(4-толил)-4-арилдиазо-3,5-дигидрокси-5-метил-2,5-дигидропиррол-2-оны (**3**) (выходы 25 – 27 %).



(R = Alk, X = O, NH)

В результате взаимодействия гидразоноэфиров (**1**) с гидразингидратом или гидрохлоридом гидроксилamina с выходами 40 – 90 % выделены эфиры 5-алкил(2-фурил)-4-арилдиазо-пиразол-3-карбоновых кислот (**4**: X = NH) или 4-(4-нитрофенил)диазо-5-этилизоксазол-3-карбоновой кислоты (**4**: X = O), соответственно.

Реакцией эфиров 4-алкил-3-арилгидразоно-2,4-диоксобутановых кислот (**1**) с фенилгидразином получены эфиры 1-фенил-4-арилдиазо-5-алкилпиразол-3-карбоновых кислот (**5**) (выходы 42 – 67 %) и 2-фенил-5-(4-метилфенил)гидразоно-6-метилпиридазин-3,4-дион (**6**: R = Me, Ar = 4-MePh) (выход 20 %). Изучено взаимодействие этилового эфира 3-(4-толил)гидразоно-2,4-диоксопентановой кислоты (**1**: R = Me, Alk = Et, Ar = 4-MePh) с 2,4-динитрофенилгидразином (2,4-ДНФГ), в результате чего выделен этиловый эфир 2-(2,4-динитрофенил)-3-(4-толил)дигидразоно-4-оксопентановой кислоты (**7**: R = Me, Alk = Et, Ar = 4-MePh) (выход 55 %). Пиразолы (**5**) образуются, по-видимому, в результате присоединения фенилгидразина к кетонной карбонильной группе C²=O соединений **1** с последующей внутримолекулярной циклизацией по свободной аминогруппе гидразонного фрагмента и кетонной группе C⁴=O. Пиридазиндион (**6**) образуется, вероятно, в результате первоначального присоединения фенилгидразина по сложноэфирному фрагменту и последующей циклоконденсацией по группе C⁴=O исходного гидразоноэфира (**1**).

Изучено взаимодействие эфиров 4-алкил-3-арилгидразоно-2,4-диоксобутановых кислот (1) с 1,2-диаминобензолом и 2-аминофенолом в присутствии уксусной или соляной кислот. Основным процессом при взаимодействии гидразоноэфиров (1) с указанными динуклеофилами является циклоконденсация по α -дикарбонильному фрагменту (атомы C¹ и C²) с образованием 3-(1-арилгидразоно-2-оксо)алкил-2-хиноксалонов (8) (выходы 46 – 77 %) и 1,4-бензоксазин-2-онов (8) (выходы 33 – 41 %). Строение полученных соединений (2 – 8) установлено на основании данных ЯМР ¹H, ИК, УФ спектроскопии и масс-спектрометрии.

УДК 542.943.5 + 546.172 + 547.313 + 547.497.1

ГИДРОХЛОРИДЫ ГИДРОКСИЛАМИНА И СЕМИКАРБАЗИДА В ПРЕВРАЩЕНИЯХ ПЕРОКСИДНЫХ ПРОДУКТОВ ОЗОНОЛИЗА ОЛЕФИНОВ

Ишмуратов Г.Ю., Легостаева Ю.В., Гарифуллина Л.Р., Боцман Л.П., Назаров И.С., Ильясова З.З.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Уфимский Институт химии Российской академии наук,
450054, Уфа, пр. Октября, 71; e-mail: insect@anrb.ru

Озон как эффективный и экологически чистый окислитель широко применяется в органическом синтезе для функционализации соединений, содержащих кратные связи. Варьируя условия проведения реакции озонολиза (растворитель, температуру, количество озона), реагенты и условия превращения образующихся пероксидов, можно получать широкий спектр продуктов, содержащих разнообразные функциональные группы. Среди множества методов и реагентов, используемых в озонолитических трансформациях алкенов, производные гидразина и гидроксилламина нашли применение в связи с возможностью получения не только карбонильных и карбоксильных соединений, но и *N*-содержащих производных.

В данном сообщении представлены результаты исследований по превращениям пероксидных продуктов озонολиза олефинов различного строения, природы и степени замещенности под действием производных гидроксилламина и семикарбазида и созданию методов синтеза, в том числе препаративных, *O*- и *N*-функционализированных производных (карбоновых кислот, сложных эфиров, кето- и альдоксимов, нитрилов, а также семикарбазонов).

В результате проведенных систематических исследований получены важные в научном и практическом плане результаты.

Показано, что гидрохлориды семикарбазида и гидроксилламина являются эффективными восстановителями пероксидных продуктов

озонолиза олефинов в растворителях различной природы (MeOH, PrⁱOH, AcOH-CH₂Cl₂, ТГФ), в том числе в присутствии воды как соразтворителя. Причем введение последней в реакционную среду приводит к снижению выходов карбоксильных производных при увеличении доли азотсодержащих соединений.

Обнаружено необычное превращение перекисных продуктов озонолиза олефинов под действием солянокислого семикарбазида до сложных эфиров через стадию образования полуацеталей, что легло в основу нового метода прямого превращения Δ^3 -карена и (+)- α -пинена в полезные для направленного синтеза оптически активные кетоэфиры. Впервые обнаружено образование кетоксимных производных при обработке гидрохлоридом гидросиламина перекисных продуктов озонолиза природных бициклических олефинов (Δ^3 -карена и (+)- α -пинена).

Установлено, что в условиях парциального озонолиза (S)-(-)-лимонена в метаноле или изопропаноле при 2 – 4°C образуется стабильный озонид в виде смеси (2:3) диастереомеров, в отличие от ранее описанного 1,2,4-триоксолана, полученного при -45°C в пентане в виде единственного стереоизомера. Обнаружено, что продукты озонолиза (S)-(-)-лимонена циклизуются под действием солянокислых семикарбазида и гидросиламина или хлороводорода в метаноле до 4-метокси-замещенных циклогексанов, тогда как в изопропанольном растворе хлороводорода образуется 4-гидрокси-производное.

Предложены препаративные одnoreакторные методы синтеза оптически активных циклопропан-(циклобутан)-содержащих кетокислот и их изопропиловых эфиров обработкой пероксидов гидрохлоридом семикарбазида, соответственно, в смеси AcOH-CH₂Cl₂ либо изопропаноле, а также изопропиловых кетоксимоэфиров – под действием гидрохлорида гидросиламина в изопропаноле.

Разработаны эффективные одnoreакторные методы превращения Δ^3 -карена, α -пинена и (S)-(-)-лимонена в оптически активные дисемикарбазоны, базирующиеся на использовании в качестве восстановителя семикарбазида в метаноле.

Исходя из доступных 10-ундеценовой, олеиновой кислот и касторового масла разработаны препаративные синтезы ряда α,ω -бифункциональных производных 1,9-нонандиовой и 1,10-декандиовой кислот – ценных блок-синтонов в направленном синтезе низкомолекулярных биорегуляторов: феромонов насекомых, (R)-3-гидроксинонановой кислоты – микрокомпонента плазмы крови человека, а также 2E-додецен-1,12-диовой (травматической) кислоты – мощного агента в заживлении ран растений и гормона роста.

Разработан количественный метод превращения нонена-1 в октановую кислоту, основанный на обработке пероксидов в ТГФ или системе $\text{AcOH}-\text{CH}_2\text{Cl}_2$ солянокислым семикарбазидом. Предложен эффективный одnoreакторный метод превращения нонена-1 в соответствующий семикарбазон восстановлением пероксидов в метаноле семикарбазидом.

Показаны возможности применения низкотемпературного озонлиза бензил- и фенилаллиловых эфиров для получения метиловых эфиров бензил- и феноксиуксусных кислот, широко используемых в органическом синтезе и применяемых в качестве химических средств защиты растений.

УДК 542.91:547.1'128

ГЕКСА(ОРГАНИЛСИЛСЕСКВИОКСАНЫ)

Майлян А.А., Федянина В.П., Басенко С.В.

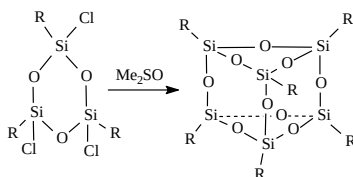
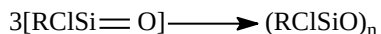
Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН, Иркутск,
Россия.

Органилсилсескквиоксаны клеточной структуры $(\text{RSiO}_{1.5})_n$, (T_n) , особенно окта(органилсилсескквиоксаны) ($n = 8$) являются основой для синтеза спрутообразных молекул [1], кремнийорганических дендримеров [2], и смол. Они предложены в качестве радиационно-чувствительных материалов для сухой вакуумной субмикронной литографии [3]. Традиционным методом их синтеза является гидролиз соответствующего органилтригалогенсилана в среде органического растворителя. Преимущественно, при таких условиях проведения реакций, образуются окта(органилсилсескквиоксаны). Выход гекса-, дека- и додека(органилсилсескквиоксанов) не превышает 2-5% [4, 5].

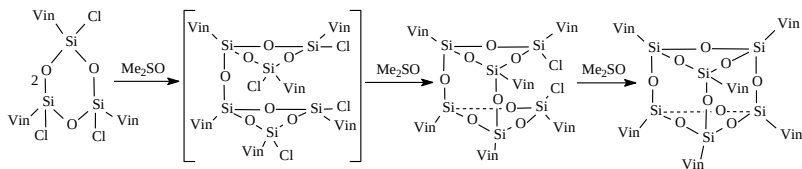
Ранее нами было показано, что использование в качестве оксигенирующего агента диметилсульфоксида позволяет осуществить преимущественный синтез малых циклов [6, 7]. Так, при взаимодействии диметилдихлорсилана с диметилсульфоксидом основным продуктом реакции (70-85%) является гексаметилциклотрисилоксан (D_3). Тогда как при гидролизе соответствующих диорганилдихлорсиланов в основном образуются органилциклотетра- и -циклопентасилоксаны.

Использование этого подхода для синтеза гекса(органилсилсескквиоксанов) позволило осуществить синтез структур с объемными заместителями при атоме кремния (циклогексил- и циклопентильными, 2-метилпропильными, 3-(п-метоксифенил)пропильными и фенильными) с выходом от 6 до 25% [8]. Нами разработаны условия для синтеза гекса(органилсилсескквиоксанов) с этильными и винильными заместителями при атоме кремния при

взаимодействии соответствующих этил- и винилтрихлорсиланов с диметилсульфоксидом в среде органических растворителей (диэтиловый эфир, ацетонитрил, толуол и др.) с выходом 15-22%. Реакция, как мы предполагаем, протекает через промежуточное генерирование органил(хлор)силанонов по схеме:



Мониторингом реакционных смесей методами хромато-масс спектрометрии и ЯМР (на основании интегральных интенсивностей сигналов в спектрах ^1H , а также сигналов в спектрах ^{29}Si) сразу после смешения реагентов, а затем через каждые 12 – 24 часа, зафиксировано промежуточное образование в продуктах реакций линейных и циклических органилхлорсилосоксанов, органилгомосилсесквиоксанов, а также целевых гекса(органилсилсесквиоксанов). На основании полученных данных нами предложен возможный механизм синтеза гекса(органилсилсесквиоксанов) по схеме:



Образование окта(органилсилсесквиоксанов) также наблюдается, однако их выход не превышает 1-3%.

Работа выполнена при финансовой поддержке Совета по грантам Президента РФ (НШ – 3649.2014.3). Основные результаты получены с использованием материально-технической базы Байкальского аналитического центра коллективного пользования СО РАН.

Список литературы:

[1] A.R. Bassindale, T.E. Gentle // J. Mater. Chem., 1993, 3, 1319.

- [2] F.J. Feher, K.D. Wyndham // Chem. Commun., 1998, 323.
[3] T.N. Martynova, V.P. Korchkov // J. Organomet. Chem., 1983, 248, 241.
[4] K. Olsson, K. Axen, Arkiv fur Kemi // 1963, 22, 237.
[5] К.А. Андрианов, Н.М. Петронина, Т.В. Васильева, В.Е. Шкловер, Б.Ж. Дьяченко // ЖОХ, 1978, 12, 2692.
[6] С.В. Басенко, М.Г.Воронков // Доклады РАН, 1994, 339, 486.
[7] М.Г.Воронков, С.В. Басенко // Силаноны. От эфимеров к мономерам, олигомерам и полимерам. Новосибирск, Академ. изд-во «Гео», 2014, 142 с.
[8] A.R. Bassindale, I.A. MacKinnon, M.G. Maesano, P.G. Taylor // Chem. Commun., 2003, 1382.

УДК 547.913.001.2

ВЫДЕЛЕНИЕ И ИДЕНТИФИКАЦИЯ КОМПОНЕНТОВ ЭФИРНОГО МАСЛА ИЗ СОКА РАСТЕНИЙ *ORIGANUM VULGARE* L.

Мамбетова Научные руководители: д-р хим.наук , профессор Зимин

Ю.С., к.х.н., доцент Галяутдинов И.В.

Башкирский государственный университет (г.Уфа),Россия

Институт нефтехимии и катализа РАН (г.Уфа),Россия

Душица обыкновенная *Origanum vulgare* L. – многолетнее травянистое растение семейства губоцветных (*Labiatae*) [1].

Наиболее ценным продуктом, получаемым из растений рода *Origanum vulgare* L., является эфирное масло, нашедшее широкое применение в медицине, пищевой, химической и других отраслях промышленности.

Вследствие обширного ареала распространения и различных метеофизических условий произрастания в разных климатических зонах, важным является обнаружение разных хемотипов душицы, существенно различающиеся составом минорных компонентов масел.

Нами проведены исследования состава эфирного масла, выделенного из сока свежесобранной надземной части в период цветения растений *Origanum vulgare* L., собранных на территории Архангельского района республики Башкортостан.

Эфирное масло получено дистилляцией с водяным паром с последующей экстракцией из дистиллята диэтиловым эфиром. С помощью метода газовой хромато-масс-спектрометрии было идентифицировано 24 соединения.

Соединения ароматического ряда: фенилацетальдегид, карвакрол и эвгенол, идентифицированные в эфирном масле *Origanum vulgare* L., придают ему своеобразный аромат. Следует отметить значительное

содержание (3.36%) карвакрола, обладающего сильным антигельминтным и антимикробным действием, превосходящим фенол. Эвгенол (4.5%) имеет характерный запах гвоздики и широко применяется в парфюмерии. Фенилацетальдегид (0,7%) используется в парфюмерных композициях и отдушках. Представлены соединения терпенового ряда (цинеол, *цис*-сабиненгидрат, *транс*-линалоол оксид (фурановый), линалоол, *цис*-2-*n*-ментен-1-ол, *транс*-2-*n*-ментен-1-ол, линдерол, терпиненолы, *транс*-пиперитол, □-мууролол и кадинолы), широко применяемые в парфюмерной промышленности для ароматизации мыла и моющих средств, а также в пищевых эссенциях.

Литература

1. Кучеров Е.В. Галева А.Х. Ресурсы основных видов дикорастущих лекарственных растений в Башкирии. Уфа. БФАН СССР. 1991. 160с.

УДК 547.379

МЕТОДЫ СИНТЕЗА НОВЫХ СЕЛЕНОРГАНИЧЕСКИХ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ НА ОСНОВЕ ДИГАЛОГЕНИДОВ СЕЛЕНА

Мусалов М.В., Куркутов Е.О., Филиппов А.С., Панов В.А., Мусалова М.В., Живетьева С.А., Потапов В.А., Амосова С.В.

Иркутский институт химии имени А.Е. Фаворского
Сибирского отделения Российской академии наук, Иркутск, Россия

В Иркутском институте химии имени А.Е. Фаворского СО РАН впервые введены в органический синтез новые электрофильные реагенты, дихлорид и дибромид селена, которые генерируют *in situ* из элементарного селена и галогенирующих агентов (SO_2Cl_2 , Br_2) и немедленно вовлекают в последующие реакции [1,2]. Показано, что дихлорид и дибромид селена являются эффективными реагентами для синтеза ранее неизвестных гетероциклических соединений. На основе дигалогенидов селена и ненасыщенных соединений нами разработан комплекс эффективных, стерео- и региоселективных методов синтеза ранее неизвестных или труднодоступных гетероциклических систем, которые представлены на схеме.

Систематически изучены реакции дихлорида и дибромид селена с аллилфениловым и пропаргилфениловым эфирами. Показана возможность аннелирования дигидро-1,4-бензоксаселенина к бензольному кольцу.

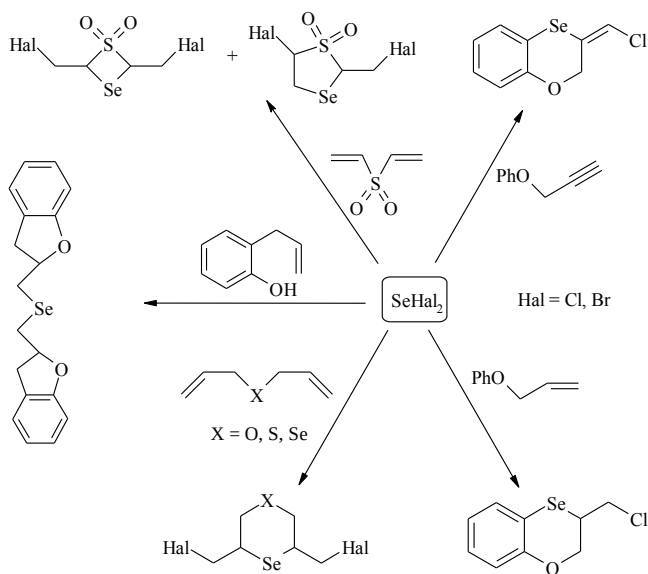
На основе этих реакций разработаны хемо- и региоселективные методы синтеза ранее неизвестных *E*-3-хлорметил-2,3-дигидро-1,4-бензоксаселенина, 3-хлорметил-2,3-дигидро-1,4-бензоксаселенина, *E,E*-

бис(3-фенокси-1-галоген-1-пропенил-2)селенидов и бис(3-фенокси-2-хлорпропил)селенида с выходами 82-98%.

Реакции дихлорида и дибромида селена с диаллиловым эфиром, диаллилсульфидом и диаллилселенидом приводят к 3,5-бис(галогенметил)-1,4-оксаселенану, -тиаселенану и -диселенану, соответственно, с высокими выходами. При взаимодействии дигалогенидов селена с диаллилтеллуридом с количественными выходами образуются диаллилтеллурдигалогениды.

На основе реакций дихлорида и дибромида селена с дивинилсульфоном разработаны эффективные методы синтеза новых гетероциклических соединений: 2,4-бис(галогенметил)-1,3-тиаселенетан-1,1-диоксидов и 5-галоген-2-галогенметил-1,3-тиаселенолан-1,1-диоксидов с высоким выходом. Последние соединения под действием силикагеля или пиридина с высокой региоселективностью превращаются в ранее неизвестные 5-галоген-2-метилен-1,3-тиаселенолан-1,1-диоксиды.

Исследования выполнены по плану НИР Иркутского института химии имени А.Е. Фаворского СО РАН и проекту Российского научного фонда № 14-13-01085.



Литература

[1] Потапов В.А., Амосова С.В., Белозерова О.В., Албанов А.И., Ярош О.Г., Воронков М.Г. Синтез 3,6-дигалоген-4,4-диметил-1,4-селена-силафульбенов // Химия гетероцикл. соед. - 2003. - № 4. - С. 633-634.

[2] Потапов В.А., Амосова С.В. Новые способы получения селен- и теллуриорганических соединений из элементарных халькогенов // Журн. орган. химии. - 2003. - Т. 39, № 10. - С. 1449-1455.

УДК 547.304.2

СИНТЕЗ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ СОЕДИНЕНИЙ НА ОСНОВЕ ЦИАНУРХЛОРИДА

¹Михайлова Н.Н., ²Богомазова А.А.

¹ФГБОУ ВПО «Уфимский государственный нефтяной технический университет», г. Уфа, Россия

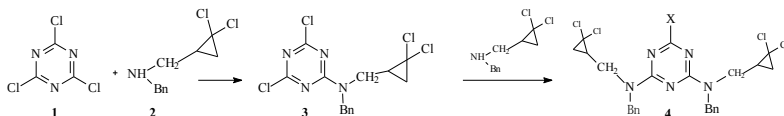
²ФГБОУ ВПО «Башкирский государственный университет»,
Стерлитамакский филиал, г. Стерлитамак, Россия

Известно, что цианурхлорид **1** широко используется для получения биологически активных веществ и различных малотоннажных продуктов с широким спектром полезного действия [1].

Реакционная способность цианурхлорида и других хлорзамещенных триазина определяется также специфичностью строения цикла, который обычно представляют в виде шестичленной циклической системы, состоящей из чередующихся N- и С-атомов, соединенных попеременно простыми и двойными связями, и формально напоминающей циклическую систему бензола[2].

Цианурхлориду свойственны главным образом реакции замещения нуклеофильными реагентами. В отличие от самого триазина, превращения, протекающие с разрушением цикла, не характерны для цианурхлорида, реакции присоединения вовсе не известны.

С целью получения аминопроизводных карбоциклического 1,3,5-триазина в реакцию с цианурхлоридом был вовлечен вторичный амин, содержащий *гем*.-дихлорциклопропановый **2** фрагмент. В результате получены соответствующие моно- и дизамещенные производные **3,4**.



В ходе эксперимента было установлено, что моноаминопроизводный *сим*.-триазин **3** образуется с выходом 80% (таблица 1) при непродолжительном кипячении в безводном диоксане (2 ч) и эквимолекулярном соотношении исходных реагентов. При увеличении молярного соотношения амин : цианурхлорид от 1 : 1 до 2 : 1

дизамещенный триазин **4** становится основным продуктом реакции с выходом 85%.

Таблица 1

Взаимодействие вторичного амина, содержащего гем.-дихлорциклопропановый фрагмент, с цианурхлоридом

Исходные соединения		Соотношение реагентов	Продукты		Выход% (С:Д)
1	2	1 : 1	3		80
		1 : 2	3	4	85 (1:16)

Строение полученных и выделенных аминозамещенных триазинов подтверждено данными спектроскопии ЯМР ^1H и ^{13}C и данными хромато-масс-спектрометрии.

В рамках поиска возможного применения синтезированных соединений нами был осуществлен виртуальный скрининг синтезированных соединений **3**, **4** с помощью компьютерной программы PASS (Prediction of Activity Spectra for Substances), которая позволяет прогнозировать более 3678 фармакологических эффектов и механизмов действия на основе структурной формулы химического соединения.

Установлено с вероятностью более 86%, что аминопроизводные цианурхлорида способны к антагонизму циклического АМФ и альфа-фактора некроза опухоли. К тому же, синтезированные соединения могут обладать эффектом антагонизма нейрогормона дофамина D4.

Работа выполнена при финансовой поддержке Президента РФ (стипендия Президента Российской Федерации молодым ученым и аспирантам № СП-2541.2015.4)

Список литературы

1. Рахманкулов Д.Л., Злотский С.С., Рольник Л.З., Клявлин М.С., Бахтегареева Э.С. Синтез и свойства аминов и аммониевых солей на основе 4-галоид-1,3-диоксоланов / Тез. докл. науч. конф. "Перспективные процессы и продукты малотоннажной химии". – 2000. – Уфа: ГИНТЛ «Реактив» - С. 159-167.
2. Мур В.И. Цианурхлорид и перспективы его применения // Успехи химии. – 1964. – Т. 33 – № 2. – С. 182-204.

СИНТЕЗ 10,16,20-ТРИМЕТИЛ-6,9-ДИОКСО-4-
ИЗОПРОПИЛГЕПТАЦИКЛО[10.8.0.0^{3,7}.0^{4,11}.0^{5,10}.0^{8,12}.0^{15,20}]ИКОЗАН-16-
КАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ

Нуретдинова Ю.М.^{1,2}, Вафина Г.Ф.², Вакулин И.В.¹

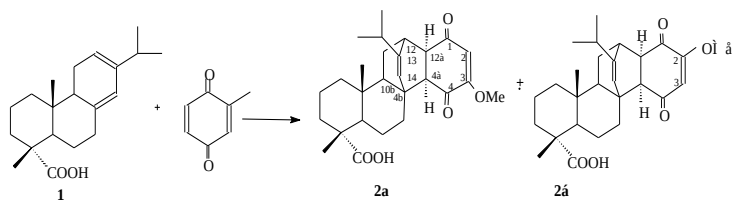
¹Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего профессионального образования «Башкирский государственный
университет», Уфа, Россия

²Уфимский Институт химии Российской академии наук, Уфа, Россия

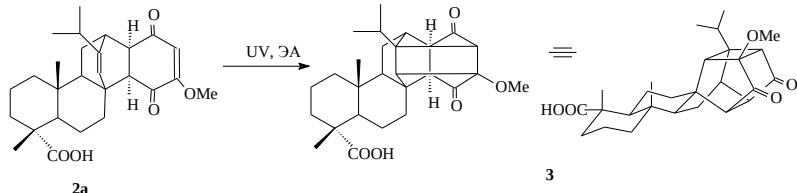
Смоляные кислоты, продуцируемые хвойными России, являются легкодоступными соединениями и могут выступать в качестве основы для дизайна и синтеза фармакологически перспективных новых молекул. В последние годы наблюдается неуклонный рост числа публикаций, посвященных синтезу диеновых аддуктов смоляных кислот. Среди аддуктов диенового синтеза левопимаровой кислоты с хинонами найдены соединения, обладающие противоопухолевой, противовоспалительной, противоязвенной и антивирусной активностью [1]. Кроме того, аддукты диенового синтеза левопимаровой кислоты с хинонами при УФ-облучении легко претерпевают внутримолекулярную циклизацию с образованием каркасных соединений, в том числе типа «птичья клетка». Эти соединения являются оптически активными и содержат потенциальные фармакофорные фрагменты: дитерпеновый и каркасный. Введение в реакцию диенового синтеза левопимаровой кислоты и 2-метокси-1,4-бензохинона представляет значительный интерес с точки зрения поиска новых оптически активных веществ с потенциальной биологической активностью.

Диеновый синтез проходит при комнатной температуре в среде хлористый метилен-гексан (95:5) в течение 7 суток. В результате реакции образуется смесь региоизомеров **2а,б** в соотношении 7:1, с преобладанием 3-метоксихинопимаровой кислоты **2а**. Добавление в реакцию каталитических количеств ионной жидкости (BmimBF_4) значительно ускоряет скорость реакции (1 ч) и, в отличие от всех ранее синтезированных производных хинопимаровой кислоты [2], увеличивает региоселективность циклоприсоединения до соотношения 95:5±2%. Соотношение региоизомеров определено по интегральной интенсивности сигналов протона при C^{14} в спектре ЯМР ^1H .

Строение всех синтезированных соединений установлено на основании данных ЯМР-спектроскопии и элементного анализа. Для точного отнесения сигналов каркасных атомов зарегистрированы спектры в режимах COSY,



Последующий фотолиз кислоты **2a** в этилацетате приводит к каркасному γ -дикетону **3** с количественным выходом.



TOCSY, NOESY, а также ^1H – ^{13}C HSQC и ^1H – ^{13}C HMBC. Редактирование спектров ЯМР ^{13}C проводили на основании экспериментов DEPT-90 и DEPT-135 [3]. На основании спектров HSQC установлены хим. сдвиги протонов соответствующих им углеродных атомов. В спектрах Н-Н COSY подтверждено взаимодействие геминальных и вицинальных протонов, а в спектрах HMBC подтверждено дальнейшее взаимодействие протонов с геминальными и вицинальными углеродными атомами. Определение места расположения заместителя установлено на основании данных ЯМР ^1H и спектров корреляции соединения **2a**.

Список литературы

1. Толстиков Г.А., Толстикова Т.Г., Шульц Э.Э., Толстиков С.Е., Хвостов М.В. Смоляные кислоты хвойных России. Химия, фармакология. Новосибирск: Гео, 2011, 395 с.
2. Вафина Г.Ф., Фазлыев Р.Р., Галин Ф.З., Спирихин Л.В. Катализируемый ионными жидкостями диеновый синтез аддуктов левопимаровой кислоты с хинонами. // Ж. орг. химии. 2010. Т. 46. № 9. С. 1364-519.
3. Doddrell D.M., Pegg D.T., Bendall M.R. Distortionless enhancement of NMR signals by polarization transfer. // J. Magn. Res. 1982. V. 48. P.323-327.

Работа выполнена при финансовой поддержке Программы фундаментальных исследований РАН №8.

СИНТЕЗ ПРОИЗВОДНЫХ ФУЛЛЕРЕНА НА ОСНОВЕ ЭФИРОВ ДОДЕЦИЛОВОГО И АРАХИНОВОГО СПИРТОВ

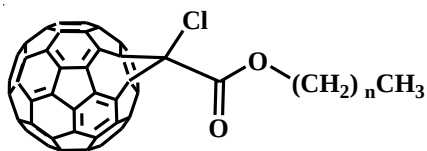
Нуриахметова З.Ф., Биглова Р.З.

Башкирский государственный университет, г. Уфа, Россия

Модифицированные фуллерены демонстрируют широкий спектр полезных свойств. Интересен аспект применения функционализированных C_{60} как электроноакцепторных материалов в объемно-гетеропереходного типа преобразователях солнечной энергии в электрическую. В этих устройствах поглощение света и разделение зарядов происходит в бинарных пленках с полимерным донором и фуллеренсодержащим акцептором. При этом усиление межповерхностных контактов между донором и акцептором однозначно положительно влияет на эффективность преобразования света

Общезвестна крайне низкая растворимость в типовых органических растворителях функционализированных фуллеренов, что в значительной степени сдерживает их применение. На устранение этого факта и направлены предпринятые в данной работе попытки получения фуллереносодержащих соединений, молекулы которых включают липофильную и липофобную части.

По модифицированной реакции Бингеля-Хирша циклопропанированием C_{60} СН-кислотами синтезированы с выходом 55-60% метанофуллерены общей формулы. Циклопропанирование C_{60} с

1, $n=11$ 2, $n=19$

участием эквимольных количеств реагентов проводили в течение 8 часов. Исходные для них эфиры дихлоруксусной кислоты с высоким выходом выделены ацилированием додецилового и арахинового спиртов хлорангидридом

дихлоруксусной кислоты. Арахиновый спирт синтезировали этерификацией арахиновой кислоты метанолом и последующим восстановлением ($LiAlH_4$) полученного эфира.

Все синтезированные вещества охарактеризованы совокупностью физико-химических методов анализа: ИК-, ЯМР ^{13}C -спектров и масс-спектроскопией. Полученные метанофуллерены содержат длинные алкильные боковые цепи, связанные с фуллереновым кором сочлененной циклопропилкарбоксилатной субъединицей. Представленная структура должна обеспечивать амфифильность молекул (липофильная алкановая

часть и липофобная фуллереновая «головка») и увеличивать растворимость синтезированных метанофуллеренов в типовых органических растворителях, что и отмечается на практике.

УДК 547.728

МЕТОД СИНТЕЗА ЗАМЕЩЕННЫХ 2-МЕТИЛБЕНЗОФУРАНОВ

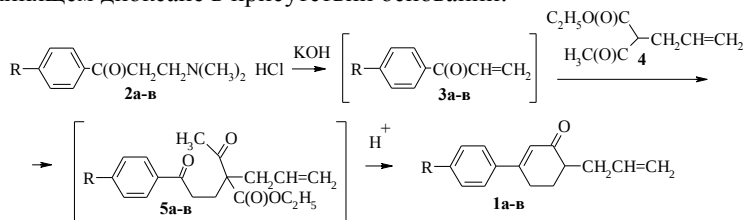
А.С. Орёл, Д.А. Литвинов, С.Г. Михалёнок, В.С. Безбородов
Белорусский государственный технологический университет, г. Минск,
Беларусь

Замещенные метилбензофураны широко распространены в природе и находят применение в фармацевтической промышленности для получения разнообразных препаратов, биологически активных антагонистов, лигандов, предназначенных для лечения различных видов заболеваний [1–3].

Как правило, методы синтеза этих соединений включают циклизацию *орто*-аллилзамещенных фенолов [4, 5].

Учитывая, что *орто*-алкилфенолы с высоким выходом могут быть получены ароматизацией соответствующих циклогекс-2-енонов [6], представляло интерес синтезировать замещенные 6-аллилциклогекс-2-еноны и изучить возможность получения на их основе замещенных метилбензофуранов.

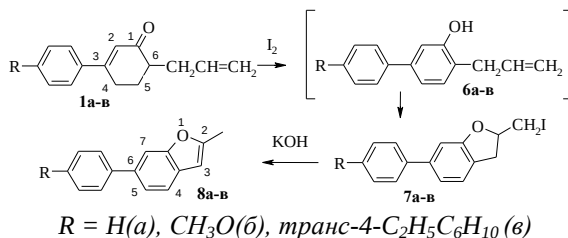
6-Аллил-3-арилциклогекс-2-еноны **1а–в** синтезировали взаимодействием арилвинилкетонов **3а–в**, генерируемых *in situ* из соответствующих солей Манниха **2а–в**, с 2-аллилацетоуксусным эфиром **4** в кипящем диоксане в присутствии оснований.



$R = H(a), CH_3O(b), \text{trans-4-C}_2\text{H}_5\text{C}_6\text{H}_{10}(в)$

Ароматизацию 6-аллил-3-арилциклогекс-2-енонов **1а–в**, приводящую с выходом более 90% к замещенным 2-иодметил-2,3-дигидробензофуранам **7а–в** осуществляли под действием иода в кипящем изопропиловом спирте. Проведенные далее исследования показали, что 2-иодметил-2,3-дигидро-бензофураны **7а–в** при нагревании со щелочью в изопропиловом спирте легко дегидроиодируются и превращаются с

выходом 88–95% в соответствующие замещенные 2-метилбензофураны **8a–в**.



Строение всех синтезированных соединений **1a–в**, **7a–в**, **8a–в** подтверждено данными ^1H ЯМР спектров. Так, в ^1H ЯМР спектрах 6-аллил-3-арилциклогекс-2-енонов **1a–в** в области 6.55–6.60 м. д. наблюдается синглетный сигнал протона (H-2) в α -положении к карбонильной группе. В областях 2.92–2.84 и 2.46–2.28 м.д. и при 3.63 м. д. проявляются сигналы протонов циклогекс-2-енонового фрагмента в виде группы мультиплетов. В ^1H ЯМР спектрах 2-иодметил-2,3-дигидробензофуранов **7a–в** отличительные сигналы проявляются в областях 7.18–7.00 и 3.50–3.06 м.д. и при 4.62 м.д. Сигналы протонов замещенных 2-метилбензофуранов **8a–в** в ^1H ЯМР спектрах проявляются при 7.61, 7.47, 7.41 и 6.38 м. д.

Таким образом, как следует из результатов проведенных исследований, использование замещенных 6-аллилциклогекс-2-енонов **1a–в** и аналогичных им соединений позволяет значительно упростить синтетическую схему получения замещенных метилбензофуранов и получать их с высоким выходом из доступного сырья.

Несомненно, что данный эффективный метод получения замещенных метилбензофуранов может быть использован для получения разнообразных фармакологических, биологически активных препаратов, предназначенных для лечения различных видов заболеваний.

Список литературы

1. Teo C. C., Kon O. L., Sim K. Y., Ng S. C. Synthesis of 2-(p-chlorobenzyl)-3-aryl-6-methoxybenzofurans as selective ligands for antiestrogen-binding sites. Effects on cell proliferation and cholesterol synthesis // J. Med. Chem. 1992. Vol. 35. N 8. P. 1330–1339.
2. Gfesser G. A., Faghih R., Bennani Y. L., Curtis M.P., Esbenshade T. A., Hancock A. A., Cowart M. D. Structure–activity relationships of arylbenzofuran H3 receptor antagonists // Bioorg. Med. Chem. Lett. 2005. Vol. 15. N 10. P. 2559–2563.

3. Hocke C., Prante O., Lober S., Hubener H., Gmeiner P., Kuwert T. Synthesis and radioiodination of selective ligands for the dopamine D3 receptor subtype // Bioorg. Med. Chem. Lett. 2004. Vol. 14. N 15. P. 3963–3966.
4. Zhang Y.J., Wang Y.G. An efficient solid-phase synthesis of substituted benzofuran using selenium-bound resin // Appl. Organometal. Chem. 2012. Vol. 26. N 5. P. 212–216.
5. Yadav A. K., Singh B. K., Singh N., Tripathi R. P. An elegant and unprecedented approach to 2-methylbenzofurans // Tetrahedron Lett. 2007. Vol. 48. N 38. P. 6628–6632.
6. Downes A.M., Gill N.S., Lions F. Intramolecular Displacement of Carboxylate Ion. I. Formation of 1-Phenyl-1,2-dihydronaphtho (2,1-b)furan // J. Am. Chem. Soc. 1950. Vol. 72. N 8. P. 3464–3467.

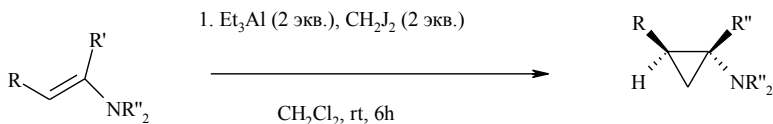
УДК 542.97:547.514:547.256.2

СИНТЕЗ ЦИКЛОПРОПИЛАМИНОВ РЕАКЦИЕЙ ЕНАМИНОВ С КАРБЕНОИДАМИ АЛЮМИНИЯ

Рамазанов И.Р., Кадикова Р.Н., Зосим Т.П., Надршина З.И., Джемилев
У.М.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт нефтехимии и катализа Российской академии наук, г. Уфа,
Россия

Соединения циклопропанового ряда являются важными интермедиатами в органическом синтезе, поскольку фрагмент трехчленного цикла часто встречается в структуре веществ, обладающих биологической активностью. Данное исследование заключается в разработке новых и эффективных методов синтеза ранее труднодоступных циклопропансодержащих соединений на основе реакции циклопропанирования енаминов с карбеноидами алюминия. Нами установлено, что енамины реагируют с CH_2I_2 и Et_3Al за 6 часов при комнатной температуре в среде дихлорметана, давая с высокими выходами соответствующие замещенные циклопропиламины **1a-g**. Бесспорным положительным моментом изучаемой реакции является стереоселективное получение *транс*-изомерных циклопропиламинов. При использовании методологии Кулинковича-Де Маеяра соединение **1a** было получено в виде смеси двух диастереомеров ($E/Z = 1.5:1$) [1], тогда как предлагаемый нами метод позволяет получать диастереоселективно чистый *E*-изомер.



1a: R=Ph; R'=H; NR''₂=N-piperidyl (73%), **1b:** R=Ph; R'=H; R''=Et (72%), **1c:** R=n-Am; R'=H; R''=Et (68%),
1d: R=Et; R'=H; NR''₂=N-piperidyl (85%), **1e:** R=H; R'=Ph; R''=Et (86%), **1f:** R=H; R'=p-MePh; R''=Et (82%)

Таким образом, мы разработали эффективный метод получения замещенных циклопропиламинов из енаминов под действием CH₂I₂ и Et₃Al.

Список литературы

1. A. de Meijere. "Cyclopropylamines from N,N-dialkylcarboxamides and Grignard reagents in the presence of titanium tetraisopropoxide or methyltitanium triisopropoxide" / *Chemistry*. - vol. 16. - no. 46. - pp. 13862–75. - Dec. 2010.

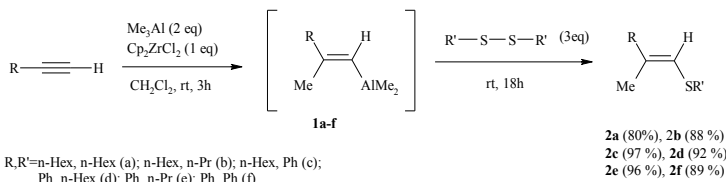
УДК 542.97:547.514:547.256.2

ОДНОРЕАКТОРНЫЙ МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ 1- АЛКЕНИЛСУЛЬФИДОВ ИЗ АЦЕТИЛЕНОВ И ОРГАНИЧЕСКИХ ДИСУЛЬФИДОВ ПОД ДЕЙСТВИЕМ Me₃Al

Рамазанов И.Р., Кадикова Р.Н., Зосим Т.П., Надршина З.И., Джемилов
У.М.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт нефтехимии и катализа Российской академии наук, г. Уфа,
Россия

Алкенилсульфиды играют важную роль в синтезе фармакологических препаратов и биологически активных соединений. Настоящая работа посвящена разработке нового метода, позволяющего превращать алкенильные производные алюминия в алкенилсульфиды в одnoreакторном варианте. Метилалюминирование по Негиши позволяет с высоким выходом и стереоселективностью получать 1-алкенил(диметил)аланы из терминальных ацетиленов [1]. Мы впервые обнаружили, что взаимодействие 1-алкенил(диметил)аланов **1a-f** с органическими дисульфидами при температуре 40 °С в течение 6 часов приводит к стереоселективному образованию 1-алкенил(алкил)сульфидов **2a-f** с высоким выходом.



Таким образом, нами разработан новый метод сульфирования алюминийорганических соединений под действием органических дисульфидов, позволяющий в одну стадию в мягких условия получать алкенилсульфиды с высокой селективностью и высокими выходами.

1. Horn, D. E.; Negishi, E. "Selective carbon-carbon bond formation via transition metal catalysts. 8. Controlled carbometalation. Reaction of acetylenes with organoalane-zirconocene dichloride complexes as a route to stereo- and regio-defined trisubstituted olefins" / *J. Am. Chem. Soc.* – vol. 100. – p.p. 2252–2254. – 1978.

УДК 542.97:547.514:547.256.2

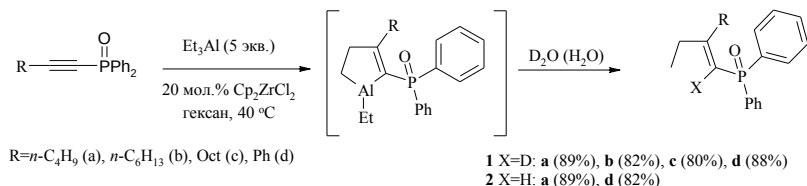
Zr-КАТАЛИЗИРУЕМАЯ РЕАКЦИЯ ЭТИЛАЛЮМИНИРОВАНИЯ 1-АЛКИНИЛФОСФОРОКСИДОВ С Et₃Al

Рамазанов И.Р., Кадикова Р.Н., Саитова З.Р., Джемилев У.М.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт нефтехимии и катализа Российской академии наук, г. Уфа,
Россия

Zr-катализируемое циклоалюминирование ацетиленов представляет собой каталитический вариант реакции окислительного сочетания этилена и ацетилена на цирконоцене(II), осуществляемый при помощи Et₃Al [1]. Ранее мы сообщали о реакции циклоалюминирования 1-алкинилфосфинов с помощью Et₃Al в присутствии катализатора Cp₂ZrCl₂. Высокий выход образующихся 1-алкенилфосфинов, обратил наше внимание на перспективность использования фосфорсодержащих ацетиленов в реакции циклоалюминирования. Настоящая работа посвящена реакции циклоалюминирования 1-алкенилфосфороксидов. Однако, мы обнаружили, что реакция 1-алкинилфосфороксидов с 5 эквивалентами Et₃Al в присутствии 20 мол. % Cp₂ZrCl₂ в гексане при 50 °C за 6 часов проходит по пути нециклического карбометаллирования, образуя после дейтерализа или гидролиза замещенные 1-алкенилфосфороксиды **1a-d** и **2a-d** с высоким выходом (82-89%). Таким образом, нами впервые осуществлена реакция этилалюминирования 1-

алкинилфосфороксидов с помощью Et_3Al под действием Cr_2ZrCl_2 в каталитическом варианте.



Список литературы

1. Г.А. Толстиков, У.М. Джемилев, А.Г. Толстиков, *Алюминийорганические соединения в органическом синтезе* / Новосибирск, 2009. - 645 с.

УДК 542.97:547.514:547.256.2

ПЕРВЫЙ ПРИМЕР ЦИКЛОПРОПАНИРОВАНИЯ [2,2']БИАДАМАНТИЛИДЕНА С ПОМОЩЬЮ КАРБЕНОИДА АЛЮМИНИЯ

Рамазанов И.Р., Кадикова Р.Н., Зосим Т.П., Надршина З.И., Джемилев У.М.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт нефтехимии и катализа Российской академии наук, г. Уфа,
Россия

Реакция Симмонса-Смита [1], получила широкое распространение в синтезе циклопропановых соединений. На ее основе был разработан целый ряд новых циклопропанирующих реагентов для генерации карбеноидов цинка различного строения - реагент Furukawa-Kawabata ($\text{Et}_2\text{Zn} - \text{CH}_2\text{I}_2$), Wittig ($\text{ZnI}_2 - \text{CH}_2\text{N}_2$), Sawada ($\text{EtZnI} - \text{CH}_2\text{I}_2$), Denmark ($\text{Et}_2\text{Zn} - \text{CH}_2\text{Cl}_2$), Shi ($\text{Et}_2\text{Zn} - \text{CH}_2\text{I}_2 - \text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$), Charette ($\text{Et}_2\text{Zn} - \text{CH}_2\text{I}_2 - 2,4,6\text{-Cl}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{OH}$). Однако, бициклопропилиден и бициклобутилиден, содержащие спиросоочленные циклопропановые фрагменты проявили низкую активность по отношению к карбеноидам цинка. Таким образом, циклопропанирование стерически затрудненных олефинов с помощью карбеноидов цинка является проблематичным. Нами установлено, что при взаимодействии [2,2']биадамантилидена с 5 эквивалентами CH_2I_2 и Me_3Al в течение 18 часов при комнатной температуре количественно образуется продукт циклопропанирования **1** с полной конверсией исходного олефина.

После перекристаллизации из гексана выход dispiro[adamantane-2,1'-cyclopropane-2',2''-adamantane] (**1**) составлял 88%. Согласно вычислениям, проведенным методом B3LYP/6-311G(d,p), энергия активации реакции этилена с $\text{Me}_2\text{AlCH}_2\text{I}$ составляет 12.8 ккал/моль, а с IZnCH_2I – 21.2 ккал/моль. Таким образом, нами впервые осуществлено циклопропанирование [2,2']биадамантилидена с помощью Me_3Al и CH_2I_2 .

Список литературы

1. H. E. Simmons and R. D. Smith. "A new synthesis of cyclopropanes from olefins" / *J. Am. Chem. Soc.* - vol. 80. - no. 19. - pp. 5323–5324. - 1958.

УДК 541.124 661.162

СИНТЕЗ {[6a-ИЗОПРОПИЛ-1-(МЕТОКСИКАРБОНИЛ)-1,4a-ДИМЕТИЛ-8-ОКСОГЕКСАДЕКАГИДРО-2Н-6,9,7-ЭТАН[1,1,2]ТРИИЛЦИКЛОБУТА[1,7]ИНДЕНО[4,3a-a]НАФТАЛИН-13-ИЛ]ТИО}УКСУСНОЙ КИСЛОТЫ

Садриев А.А.^{1,2}, Вафина Г.Ф.², Исакова М.М.¹

¹Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Башкирский государственный университет», Уфа, Россия

²Уфимский Институт химии Российской академии наук, Уфа, Россия

Химия природных соединений, активно развивающаяся отрасль знаний и ее результаты имеют практическую перспективу использования в медицинской и ветеринарной технологиях. Среди природных объектов, имеющих большой синтетический потенциал и являющихся перспективными в плане поиска препаратов для медицины, выделяются смоляные кислоты. Особое место среди них занимает левопимаровая кислота, содержащаяся в сосновой живице в количестве 30-35%, имеющая диеновую систему двойных связей и, вследствие этого, легко вступающая в реакцию диенового синтеза. Среди аддуктов диенового синтеза левопимаровой кислоты с хинонами найдены соединения, обладающие противоопухолевой, противовоспалительной, противоязвенной и антивирусной активностью [1]. Следует отметить, что аддукты диенового синтеза левопимаровой кислоты с хинонами при

воздействии УФ-облучения претерпевают внутримолекулярную циклизацию с образованием каркасных соединений типа «птичья клетка» [2-3]. Интерес к синтезу разнообразных каркасных производных диеновых аддуктов *n*-бензохинона связан с обнаружением у них новых интересных физиологических свойств (лечение нейродегенеративных расстройств, противовирусные, противоопухолевые и др. свойства) [4].

Серосодержащие органические соединения играют важную роль в органическом синтезе и вызывают несомненный интерес у химиков-синтетиков. В современной литературе имеется много сообщений о роли структур, содержащих сульфгидрильные группы и дисульфидные связи, в физиологических и биохимических процессах. Серосодержащие функциональные группы, обладая высокой реакционной способностью, входят в состав активных центров гормонов, ферментов, рецепторов, лекарственных препаратов. Поэтому синтез новых каркасных производных хинопимаровой кислоты представляет значительный интерес с точки зрения поиска новых оптически активных веществ с потенциальной биологической активностью.

атома S в 9-кето-6-олкаркасное производное хинопимаровой кислоты **1**. С целью получения серозамещенных каркасных производных хинопимаровой кислоты нами изучены различные методики внедрения 16-Сульфанил-9-кетозамещенные каркасные производные хинопимаровой кислоты получали по реакции кетоспирта **1** с тиогликолевой кислотой. В первом случае реакцию проводили при нагревании смеси субстратов на водяной бане и пропускании газообразного хлористого водорода. В результате реакции получена смесь меркаптана **2** и 6-сульфанил-9-кетокаркаса **3** в соотношении 3:2 соответственно, с общим количественным выходом. Во втором случае реакцию проводили при кипячении в хлористом метиле при катализе ZnCl_2 . В результате реакции получили 48% меркаптана **2**.

Реагенты и условия: а) тиогликолевая кислота, HCl (g), 95°C (60% **2**, 40% **3**), б) ZnCl_2 , CH_2Cl_2 , тиогликолевая кислота (48% **2**).

Строение синтезированных соединений установлено на основании данных ЯМР-спектроскопии и элементного анализа.

Список литературы

1. Толстиков Г.А., Толстикова Т.Г., Шульц Э.Э., Толстиков С.Е., Хвостов М.В. Смоляные кислоты хвойных России. Химия, фармакология. Новосибирск: Гео, 2011, 395 с.
 2. Вафина Г.Ф., Фазлыев Р.Р., Галин Ф.З., Спирихин Л.В. Катализируемый ионными жидкостями диеновый синтез аддуктов левопимаровой кислоты с хинонами. // Ж. орг. химии. 2010. Т. 46. № 9. С. 1364-519.
 3. Herz W., Blackstone R.C., Nair M.G. Resin Acids. XI. Configuration and Transformation of the Levopimaric Acid-*p*-Benzoquinone Adduct. // J. Org. Chem. 1967. V. 32. P. 2992.
 4. Geldenhuys W.J., Malan S.F., Bloomquist J.R., Marchland A.P., Van der Schyf C.J. Pharmacology and Structure-Activity Relationships of Bioactive Polycyclic Cage Compounds: A Focus on Pentacycloundecan Derivatives. // Med. Res. Rev. 2005. V. 25. N. 1. P. 21.
- Работа выполнена при финансовой поддержке программы фундаментальных исследований №8П Президиума РАН.*

УДК 547.92.5

АЛКИНИРОВАНИЕ 20-ГИДРОКСИЭКДИЗОНА В ЛИТИЙ-АММИАЧНОМ РАСТВОРЕ

Саметов В.П., Хайруллина З.Р.

Башкирский государственный университет, г. Уфа, Российская Федерация

Институт нефтехимии и катализа РАН г. Уфа, Российская Федерация

Алкилирование относится к ключевым трансформациям стероидов. Введение дополнительных алкильных групп в молекулу стероидов в ряде случаев приводит к увеличению физиологической активности или изменению соотношения между различными типами физиологической активности. Алкилирование обычно выполняется путём сопряженного присоединения алкиллитийкупратов к 4,6-ненасыщенным 3-кетостероидам. Лишь недавно появилось сообщение о стереоспецифическом 7 α -алкилировании 20-гидроксиэкдизона.

При действии пропаргилбромида на 20-гидроксиэкдизон в литий-аммиачном растворе образуется 7,7-бис(2-пропин-1-ил)-14-дезоксид- $\Delta^{8(14)}$ -20-гидроксиэкдизон (выход 75%). Наряду с основным процессом С-алкинирования имеет место О-алкинирование по 2- или 3-гидроксильным группам с образованием смеси 2О,7,7- и 3О,7,7-трис-(2-пропин-1-ил) производных, разделенных с помощью ВЭЖХ.

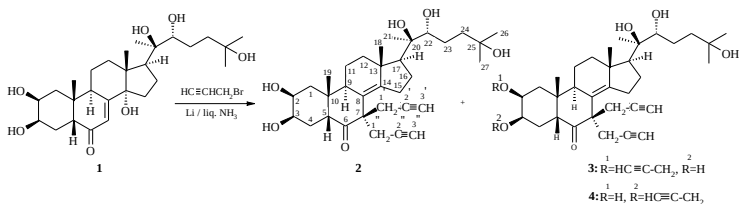
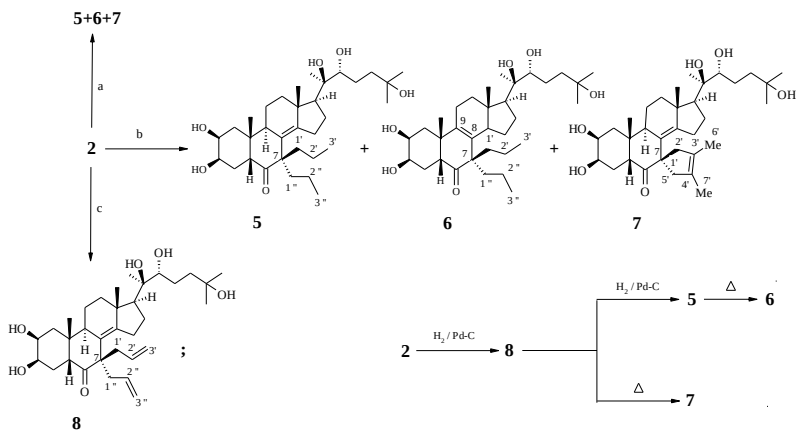


Схема 1. С- и О- алкинирование 20-гидроксиэктизона

Впервые в ряду эктистероидов получено спиросоединение при каталитическом гидрировании (10% Pd-C) 7,7-бис(2-пропин-1-ил)-14-дезоксид- $\Delta^{8(14)}$ -20-гидроксиэктизона.



a. H₂/10% Pd-C (3% вес.), MeOH, 20 мин; **b.** H₂/10% Pd-C (50% вес.) б MeOH, 20 мин; **c.** H₂/10% Pd-C (50% вес.), MeOH, 2 мин.

Схема 2. Каталитическое гидрирование 7,7-бис(2-пропин-1-ил)-14-дезоксид- $\Delta^{8(14)}$ -20-гидроксиэктизона.

Структуры выделенных соединений доказаны современными спектральными методами ЯМР ¹H, ¹³C и масс-спектрометрией MALDI TOF.

Список литературы

- Joyce F, Harvey D, J.O'Neal Johnston, Petrow V. Antiprogestational agents. The synthesis of 7-alkyl steroidal ketones with anti-implantational and antidecidual activity. Steroids 1976; 27: 759-771.
УДК: 547.512; 547.64

ДОНОРНО-АКЦЕПТОРНЫЕ ЦИКЛОПРОПАНЫ КАК ИСТОЧНИКИ ФОРМАЛЬНЫХ 1,2- И 1,4-ДИПОЛЕЙ В СИНТЕЗЕ КАРБОЦИКЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР

Тарасова А.В., Новиков Р.А., Томилов Ю.В.
ФГБУН Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН,
Москва, Российская Федерация

Донорно-акцепторные циклопропаны (ДАЦ) широко используются в современном органическом синтезе для конструирования различных карбо- и гетероциклических соединений. Как правило, они выступают в качестве синтетических эквивалентов 1,3-диполей и вступают в различные реакции циклоприсоединения и аннелирования с различными субстратами под действием кислот Льюиса.

Нами обнаружен новый тип реакционной способности ДАЦ, при котором они выступают в качестве источников формальных 1,2- и 1,4-диполей вместо классических 1,3-диполей **I**. Под действием безводного GaCl_3 происходит миграции положительного заряда от бензильного центра, что приводит к образованию 1,2-диполя **II**, который в растворе существует в равновесии с изомерным интермедиатом **III**. При использовании эквимольных количеств GaCl_3 и небольшом нагревании эти интермедиаты реагируют между собой по пути [4+2]-аннелирования с образованием тетралинов. Весь процесс отвечает формальному взаимодействию 1,4-диполярного интермедиата с непредельным субстратом.

На основе [4+2]-аннелирования ДАЦ нами разработана новая эффективная стратегия синтеза полизамещенных тетралинов с исключительно высокой регио- и диастереоселективностью, которая предполагает предварительное генерирование илидного интермедиата из первой молекулы ДАЦ при пониженной температуре и последующее введение его в реакцию со второй молекулой ДАЦ или алкеном при

нагревании до 40 °С.

При повышении температуры реакции до 80 °С и увеличении количества GaCl₃ оказалось возможным осуществить вариант трансформации ДАЦ, результатом которого является образование замещенных нафталинов, не содержащих сложноэфирных групп в молекуле.

Полизамещенные тетралины могут представлять интерес в качестве синтонов в органическом синтезе, а также соединений, обладающих биологической активностью. Арилтетралиновый фрагмент содержится в структурах ряда соединений, выделенных из различных природных источников, и проявляющих широкий спектр биологической активности, в том числе противораковой активности.

Список литературы

Organometallics, **2012**, 31, 8627; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2014**, 53, 3187; *Mendelev Comm.*, **2014**, 24, 346–348; *Изв. АН, Сер. хим.*, **2014**, 12, 2737–2740; *Mendelev Comm.*, **2015**, 25, 1–10.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант 14-13-01054).

УДК 665.73

ТЕРМОКАТАЛИТИЧЕСКАЯ ДЕСТРУКЦИЯ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Галияхметов Р.Н., Судакова О.М.

Башкирский государственный университет, г. Уфа, Россия

Органические полимеры широко используются во всех отраслях промышленности, успешно заменяя такие традиционные материалы, как металл, дерево, керамику и т.д. Сферы их применения с каждым годом

только растут, вызывая при этом также и большой рост отходов. Утилизация отходов органических полимерных материалов обычно сводится к складированию на полигонах или сжиганию. При сжигании в атмосферу выделяются вредные соединения, а процесс разложения складированных отходов может затянуться на очень большой период времени.

Образование и накопление отходов полимерной промышленности из-за необратимых экологических последствий является общемировой проблемой, поэтому такие отходы необходимо подвергать обязательной утилизации.

Особое место среди полимерных материалов занимает полиэтилен. Полиэтилен является отличным упаковочным материалом (пакеты, мешки для пищевых продуктов), используется для изготовления ведер, а также в качестве укрывного материала в тепличных хозяйствах. Использование полиэтилена в качестве упаковочного материала – это удобно, безопасно и недорого.

Нами был разработан один из эффективных способов утилизации использованных органических полимеров, в частности полиэтилена, который представляет собой термokatалитическую деструкцию этих отходов. В результате образуется жидкая углеводородная смесь углеводородов групп C_6 - C_{24} , которая может быть использована в качестве добавки в моторное топливо или как сырье для нефтехимических установок.

Разработанный процесс переработки полиэтиленовых отходов представляет собой ожижение измельченных отходов полимеров, смешение с металлоорганическим катализатором и термokatалитическую деструкцию реакционной смеси при нормальном атмосферном давлении. Процесс ожижения отходов и непосредственно термokatалитическая деструкция осуществляют путем нагрева реакционной смеси до температуры 300-400°C при рециркуляции легких углеводородов с последующим отгоном жидкой части.

Преимуществом разработанного способа переработки отходов органических полимеров является протекание процесса при атмосферном давлении, низкий расход катализатора за счет использования гомогенной каталитической системы и хороший выход жидкой углеводородной фракции.

Галиахметов Р.Н., Судакова О.М.

Башкирский государственный университет, г. Уфа, Россия

В процессе переработки нефти в необходимые товарные продукты образуется значительное количество тяжелых нефтяных остатков. Эти тяжелые остатки (мазут, гудрон, тяжелые газойли) в дальнейшем могут быть переработаны в котельное топливо, которое становится все менее актуальным из-за газификации энергетических установок. Кроме того, тяжелые нефтяные остатки являются сырьем для битумного производства, но такое производство характеризуется сезонным режимом работы. Поэтому остатки такого вида гораздо целесообразнее использовать для дальнейшей углубленной переработки с целью получения более легких нефтепродуктов.

Интерес к углублению процесса переработки нефти обусловлен также ограниченностью запасов углеводородного сырья и ужесточению экологических требований к нефтепродуктам.

В настоящее время известны два основных процесса углубленной переработки - термический и каталитический крекинг.

Термический крекинг довольно простой в аппаратном оформлении процесс, но имеет ряд существенных недостатков: возможность закоксованности оборудования, образование большого количества непредельных соединений, которые ухудшают и без того недостаточное качество получаемых продуктов и увеличивают нестабильность соединений.

Каталитический крекинг является более дорогим, чем термический, поэтому для небольших установок он является невыгодным. Кроме того, непосредственный контакт тяжелых нефтяных остатков с катализатором приводит к быстрому отравлению и осмолению его активной поверхности.

Каталитический и термический крекинги, применяемые для углубления переработки тяжелого углеводородного сырья и остатков, не приносят желаемого результата по качеству и количеству светлых нефтепродуктов, поэтому все больший интерес получают термокаталитические процессы переработки.

Нами был разработан термокаталитический процесс для углубленной переработки углеводородного сырья, где в качестве катализатора используется гомогенная каталитическая система на основе металлорганической соли. При термическом воздействии на смесь углеводородного сырья и катализатора, металлорганическая соль

превращается в суспензию, образуя при этом наночастицы металла, которые катализируют процесс, углубляя, тем самым, переработку тяжелых нефтяных остатков. При этом выход светлых нефтяных продуктов значительно увеличивается. А сам процесс не требует каких-либо специальных или жестких условий осуществления и протекает при температуре около 400°C и атмосферном давлении.

В качестве сырья для указанного процесса можно использовать тяжелые нефти, а также тяжелые нефтяные остатки, такие как прямогонные мазуты, вакуумные газойли, шламы, крекинг-остатки.

Преимуществом предлагаемого термокаталитического способа углубления переработки тяжелых нефтяных остатков является хороший выход светлых нефтепродуктов, простота и дешевизна процесса.

УДК 542.97:547.513

**ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИЯ МЕТИЛЕНЦИКЛОБУТАНОВОГО
ПРОИЗВОДНОГО (+)-КАМФЕНА С ПРИМЕНЕНИЕМ РЕАКЦИИ
КАТАЛИТИЧЕСКОГО ЦИКЛОАЛЮМИНИРОВАНИЯ**

Туктарова Р.А., Исламов И.И., Дьяконов В.А., Джемилев У.М.

Институт нефтехимии и катализа РАН, Уфа

Терпены и их производные находят широкое применение в медицине, пищевой и парфюмерной промышленности. Доступность и распространенность терпенов в природе делает этот класс соединений весьма привлекательным и перспективным в органическом синтезе. Поэтому одним из важных направлений химии терпеноидов является разработка новых методов функционализации с получением соединений, обладающих полезными свойствами.

Одним из эффективных инструментов для введения функциональных групп, а также карбо- и гетероциклических фрагментов в молекулы терпенов, по нашему мнению, могут послужить методы, основанные на реакции каталитического циклоалюминирования непердельных соединений.²⁻³

В настоящей работе приводятся данные по каталитическому циклоалюминированию метиленициклобутанового производного (+)-камфена - 3,3-диметил-3'-метиленспиро[бицикло[2.2.1]гептан-2,1'-циклобутана].

² D'yakov V.A. Dzhemilev Reactions in Organic and Organometallic Synthesis. NOVA Sci Publishers; 2010. p. 96.

² U. M. Dzhemilev, A. G. Ibragimov, *J. Organomet. Chem.*, 2010, **695**, 1085.

³ Джемилев У.М., Ибрагимов А.Г., Золотарев А.П., Муслухов Р.Р., Толстиков Г.А. Изв. АН СССР. Сер. хим. – 1989. – С. 207-208.

Схема 1.

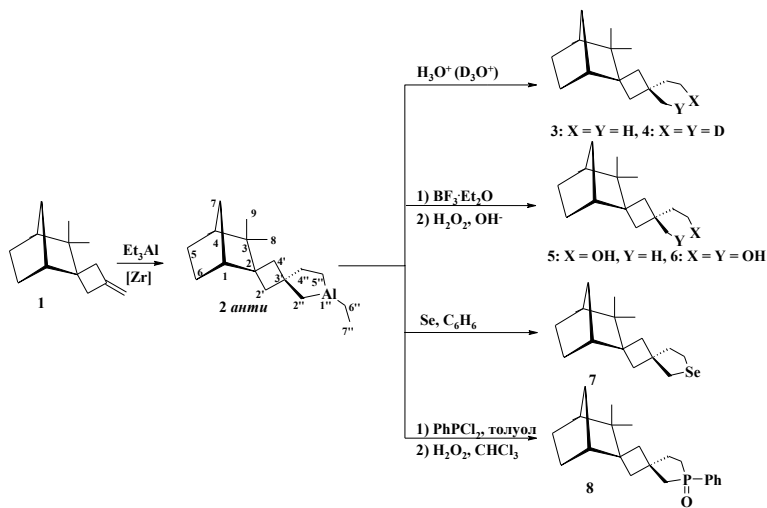


Рисунок 1. Ключевые NOE-взаимодействия при определении стереохимии соединения 7.

Показано, что 3,3-диметил-3'-метиленспиро[бицикло[2.2.1]гептан-2,1'-циклобутан] **1**, вступает в реакцию с Et_3Al в присутствии 10 мол.% Cr_2ZrCl_2 с получением АОС **2**, которое *in situ* вступая в реакцию с $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O} \cdot \text{H}_2\text{O}_2$, Se, PhPCl_2 , дает, соответственно, моноол **5**, диол **6**, спиротетрагидроселенофен **7** и

фосфолан оксиды **8** (*син/анти* = 1:1) с высокой стереоселективностью (схема 1). Анализ данных NOESY эксперимента позволил идентифицировать стереоконфигурацию соединений **3-8** как *анти*-изомеры (схема 1). Характеристичным в NOESY спектре соединения **7** являлся кросс-пик между узловым протоном каркаса при C¹ ($\delta_{\text{H}} = 2.10$ м.д.) и метиленовыми протонами при C^{2'} селенофанового фрагмента (рис. 1.).

Таким образом, впервые осуществлена реакция каталитического циклоалюминирования метиленициклобутанового производного (+)-камфена с помощью Et₃Al в присутствии Cr₂ZrCl₂ с получением ранее неописанных полициклических алюминийорганических соединений, которые, как было показано, могут быть использованы в одnoreакторном синтезе труднодоступных гетероциклических, а также бифункциональных соединений.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (Гранты №. 14-03-31084, 15-33-20043).

УДК 547.598.458.22

НОВЫЙ СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ГЛИКОПЕПТИДОВ ГЛИЦИРРИЗИНОВОЙ КИСЛОТЫ – ПОТЕНЦИАЛЬНЫХ ПРОТИВОВИРУСНЫХ АГЕНТОВ

Файрушина А.И.^{1,2}, Балтина Л.А.¹

¹ФГБУН Уфимский институт химии РАН, 450054, Уфа, Россия

²ФГБОУ ВПО «Башкирский государственный университет», 450076, г. Уфа, Россия

Глицирризиновая кислота (ГК) (**I**) - основной тритерпеновый гликозид корней солодки голой (*Glycyrrhiza glabra* L.) и уральской (*Gl. uralensis* Fisher) относится к числу лидирующих природных соединений, перспективных для медицины в качестве основы для создания новых анти-ВИЧ агентов, средств для лечения хронических вирусных гепатитов В и С и других социально опасных вирусных инфекций [1]. Химическая модификация ГК является перспективным путем для конструирования новых потенциальных противовирусных агентов [2].

Ранее было показано, что некоторые конъюгаты ГК с аминокислотами и дипептидами (гликопептиды) обладают выраженной вирусингибирующей активностью в отношении вируса иммунодефицита человека (ВИЧ), вируса Эпштейна-Барра, вируса атипичной пневмонии и вируса гриппа А/Н1N1 [1,2].

IIa R = C₆H₅CH₂CH(COOH₃) NH- = L-PheOMe

IIc R = (CH₃)₂CHCH₂CH(COOCH₃)NH- = L-LeuOMe

Ile R = (CH₃)₂CHCH(COOCH₃)NH- = L-ValOMe

IIg R = CH₃CH₂CH(CH₃)CH(COOCH₃)NH- = L-IleOBu^t

$$\text{Bn} = \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5 \quad \text{Bu}^t = \text{C}(\text{CH}_3)_3$$

трет-бутиловых эфиров L-аминокислот в присутствии избытка третичного амина - N-этилморфолина (NEM) или Et₃N (8-10 ммоль) при комнатной температуре – 10-12 ч. Целевые продукты – карбоксизащищенные гликопептиды ГК **IIa-IIIh** выделяли путем разбавления реакционной смеси холодной водой, подкисляли лимонной кислотой до pH ~ 3-4, осадок отфильтровывали, промывали водой и сушили. Выход гликопептидов ГК составил 90-95%. В ходе реакции образуется водорастворимая мочевиная DECH, которая остается в водном растворе при выделении продукта реакции путем разбавления реакционной смеси водой.

В опытах *in vitro* в культуре клеток MDCK было показано, что гликопептиды ГК, содержащие метиловые эфиры ароматических аминокислот проявляют выраженную ингибирующую активность в отношении вируса пандемического гриппа АН1N1/pdm09 (испытания противовирусной активности проведены в Федеральном государственном бюджетном учреждении НИИ гриппа МЗСР РФ, г. Санкт-Петербург).

Список литературы

1. Балтина Л.А., Кондратенко Р.М., Балтина Л.А. (мл.), Плясунова О.А., Покровский А.Г., Толстиков Г.А. Хим.-фарм. жур., 2009, 43 (10), 3-12.
2. Толстиков Г.А., Балтина Л.А., Гранкина В.П., Кондратенко Р.М., Толстиков Г.А. Солодка: биоразнообразие, химия, применение в медицине. Новосибирск: Академическое изд-во «Гео», 2007, 311 с.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 14-13-01307)

УДК 547.94

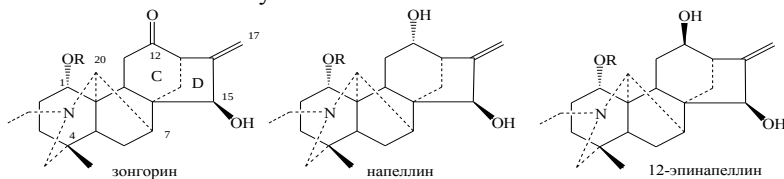
ВОССТАНОВЛЕНИЕ ЗОНГОРИНА

Харисова З.Р., Габбасов Т.М., Цырлина Е.М., Спирихин Л.В., Юнусов М.С.

ФГБУН Уфимский институт химии РАН, г. Уфа, Российская Федерация

Зонгорин, напеллин, 12-эпинапеллин и их производные привлекают внимание исследователей своей высокой биологической активностью. Вопрос доступности того или иного алкалоида часто играет ключевую роль в вопросах организации производства лекарственных препаратов. Наиболее доступен алкалоид зонгорин, напеллин и 12-эпинапеллин встречаются реже, поэтому поиск путей перехода от более доступного зонгорина к менее доступным напеллину и 12-эпинапеллину представляется актуальной задачей.

Описано восстановление зонгорина с использованием боргидрида натрия и алюмогидрида лития [1,2], приводящее к смеси напеллина и эпинапеллина (1:1), однако описание критериев, на основании которых указано данное соотношение отсутствует. Stereoхимия восстановления зонгорина и его производных при действии других восстановителей не изучена.



Спектры ЯМР ^1H , ^{13}C напеллина и 12-эпинапеллина описаны в 1987 году в работе [1], однако полные отнесения в спектрах ЯМР ^1H нуждались в коррекции, для напеллина она отсутствует, а для 12-эпинапеллина проведена в работе [3].

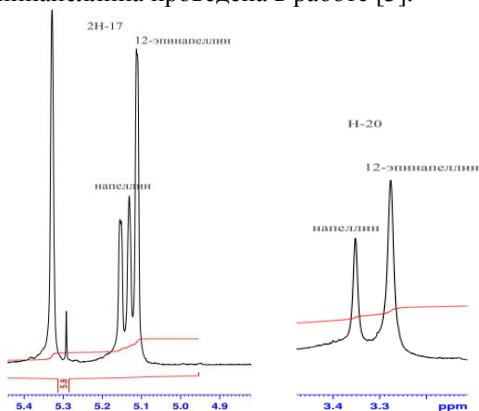


Рис.1. Фрагмент спектра ЯМР ^1H смеси напеллина и 12-эпинапеллина полученной восстановлением зонгорина $\text{NaBH}_4/\text{MeOH}$.

Полное отнесение сигналов в спектрах ЯМР напеллина и 12-эпинапеллина дало нам возможность использовать для оценки соотношения 12- α - и 12- β -спиртов, полученных в результате восстановления зонгорина, интегральные интенсивности сигналов H-20 и H-17 в спектрах ЯМР ^1H . (рис 1).

Одним из характерных моментов отнесения ориентации 12-гидроксильной группы как β (12-эпинапеллин) является наличие константы взаимодействия между H-13 и α -H-12 ($J=9.0$ Гц), тогда как для напеллина эта константа взаимодействия близка к нулю. На рис. 2 представлены соответствующие взаимодействия в спектрах HN-cosy в кольцах C и D для напеллина и 12-эпинапеллина.

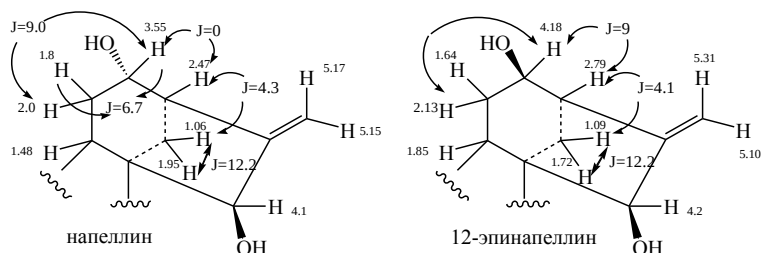


Рис.2. Взаимодействия в спектрах ^1H -cosy в кольцах C и D для напеллина и 12-эпинапеллина (хим.сдвиги в м.д., J в Гц).

По нашей оценке восстановление зонгорина $\text{NaBH}_4/\text{MeOH}$ дает соотношение напеллин/12-эпинапеллин 35/65 (рис.1).

Проведенное нами восстановление по методу Луше [4] $\text{NaBH}_4/\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ в метаноле при мольном соотношении зонгорин/ $\text{NaBH}_4/\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O} = 1:1.2:1.2$ приводит к смеси состава 7/93.

Одним из современных селективных восстановителей является трис(трет-бутокс) алюминогидрид лития (LTBA). Восстановление зонгорина LTBA в ТГФ при соотношении 1:1,5 при нагревании до 60°C в течение 7 часов привело к получению одного продукта- 12-эпинапеллина, который был выделен методом КХ на SiO_2 с выходом 76%.

Литература

1. M.N.Sultankhodzhaev, M.S. Yunusov // Chem.Nat.Compnd. 1987,3,319
- 2.Zhi-gang Chen, Ai-na Lao, Hong-cheng Wang, Shan-hai Hong/Heterocycles,1987, **26**, 1455
3. Susanne Sproll /Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades der Fakultät für Chemie und Pharmazie der Ludwig-Maximilians-Universität München, 2004
4. Jean-Louis Luche// JACS, 1978,2226

Работа выполнена при финансовой поддержке Гранта Президента РФ для поддержки ведущих научных школ НШ-1700.2014.3, Программы фундаментальных исследований Президиума РАН №8. Спектральная часть исследования выполнена на оборудовании ЦКП «Химия» Уф.ИХ РАН.

Шайхуллина¹ Г. Н., Григорьева² Н. Г.¹Башкирский государственный университет, Уфа, Россия²Институт нефтехимии и катализа Российской академии наук, Уфа, Россия

Хинолин и его производные обладают широким спектром биологического действия: проявляют противомаларийную, противобактериальную, антидиабетическую и противовоспалительную активность. Кроме того, хинолины являются основой для получения красителей, антиоксидантов для каучуков и полиолефинов [1].

Основным способом получения хинолина является выделение его из продуктов перегонки каменноугольной смолы. В настоящее время получаемых таким образом хинолина и его производных недостаточно, чтобы удовлетворить потребность промышленности.

Классические методы синтеза хинолинов по Дебнеру-Миллеру, Скраупа, Комбе и Фридлендеру основаны на гетероциклизации продуктов взаимодействия анилина с альдегидами и кетонами под действием кислот и оснований, используемых в стехиометрическом количестве. Серьезными недостатками этих способов является многостадийность, связанная с использованием минеральных кислот, коррозионная среда, наличие стоков и потери продуктов.

В последние годы активно проводятся работы по использованию цеолитов в качестве катализаторов синтеза хинолинов в газофазной конденсации карбонильных соединений с анилином [2].

Цель работы: исследование каталитических свойств цеолитных катализаторов различных структурных типов и мезопористых алюмосиликатов в синтезе 2-этил-3-метил- и 2-пропил-3-этилхинолинов реакцией анилина с альдегидами (пропионовым, масляным).

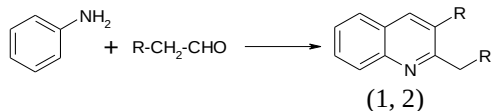
Методы исследования. В работе исследованы микропористый цеолит H-Beta, микро-мезо-макропористый цеолит H-Y-МММ и мезопористый алюмосиликат ASM-20.

Цеолитные катализаторы охарактеризованы с помощью рентгеноструктурного анализа, адсорбционных методов, низкотемпературной адсорбции азота, термопрограммированной десорбции аммиака (ТПД NH_3). Мезопористые алюмосиликаты охарактеризованы с помощью атомно-абсорбционной спектрометрии, ИК-спектроскопии, ЯМР ^{27}Al , низкотемпературной адсорбции-десорбции азота, ртутной порометрии, ТПД NH_3 .

Синтез алкилхинолинов проводили в автоклаве в интервале 100-230°C в течение 6 ч. Мольное соотношение анилин: альдегид составляет 1: 2. Продукты анализировали хроматографическим методом (хроматограф с пламенно-ионизационным детектором, стеклянно-капиллярная колонка длиной 25 м, фаза SE-30, температура анализа 50-280°C с программированным нагревом 8°C/мин). Идентификацию продуктов осуществляли методами хромато-масс-спектрометрии и ЯМР-спектроскопии.

Результаты. При исследовании физико-химических характеристик цеолитных катализаторов установлено, что их кислотность меняется в ряду: H-Beta > H-Y-MMM > ASM-20. Цеолит H-Beta обладает микропорами (0,66*0,67 нм и 0,56 нм), алюмосиликат ASM-20 – мезопорами (4,0 нм). В цеолите H-Y-MMM присутствуют микро- (0,75-1,2 нм), мезо- (2,0-50,0 нм) и макропоры (50-100 нм). При взаимодействии анилина с альдегидами под действием цеолитных катализаторов и аморфного алюмосиликата ASM-20 образуются алкилхинолины (1,2).

Реакция анилина с алифатическими альдегидами



1 – R = CH₃

2 – R = C₂H₅

Установлено, что наиболее активным в синтезе алкилхинолинов является цеолит H-Y-MMM, на котором конверсия анилина достигает 100% (20% катализатора, 230°C, 6 ч). Этот же катализатор проявляет высокую селективность в отношении образования алкилхинолинов – 65% (1) и 78% (2). Остальные цеолитные катализаторы оказались мало эффективными, что связано с диффузионными затруднениями, создаваемыми их микро-кристаллической решеткой для образования объемных молекул хинолина. На мезопористом алюмосиликате ASM-20 выход алкилхинолинов недостаточно высокий, что связано с его низкой кислотностью.

Список литературы

1. V. Mohan, N. Narender, *Catal.Sci.Technol.*2012, 471-487;
2. J. Aguilar, A. Corma, F.V. Melo and E. Sastre, *Catal. Today*, 2000, 55, 225.

УДК 547.743.1; 547.897

СИНТЕЗ N-ЗАМЕЩЕННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ
5-АМИНО-ЭКЗО-3-АЗАТРИЦИКЛО[5.2.1.0^{2,6}]ДЕКАН-4-ОНА

Власова Л.И.¹, Файзуллина С.С.^{1,2}, Куковинец О.С.²

¹Уфимский Институт химии РАН, Уфа, Россия

²Башкирский государственный университет, Уфа, Россия

Норборнанный фрагмент в синтетических и природных соединениях обуславливает широкий спектр их биологической активности (анальгетической, противовоспалительной), а производные пирролидона – пирацетам, фенотропил, оксирацетам и др. используются во врачебной практике для лечения заболеваний центральной нервной системы. В литературе известно, что амин норборнанового ряда (5-амино-экзо-3-азатрицикло[5.2.1.0^{2,6}]декан-4-он), полученный путем каталитического гидрирования аддукта метилдизаоацетата к норборнену в присутствии Ni-Ренея, показал высокую антиаритмическую, противofiбрилляторную и ноотропную активность[1].

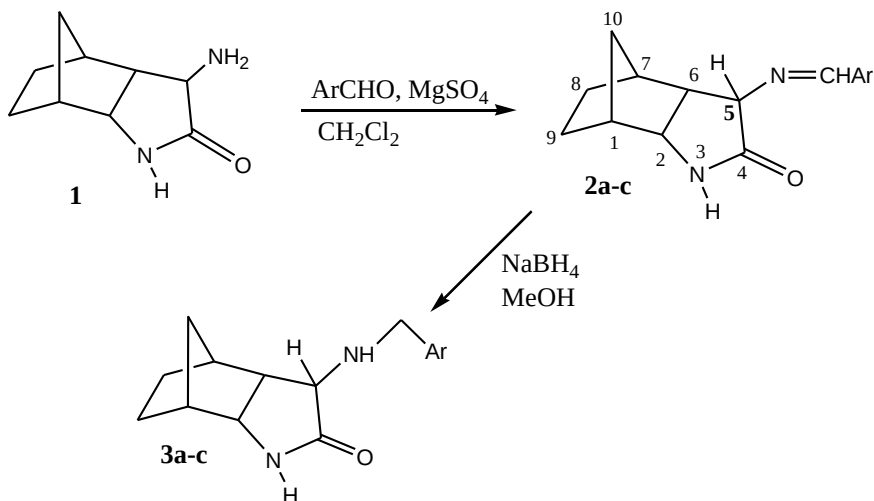
В связи с этим, актуальным является направленный синтез N-замещенных производных 5-амино-экзо-3-азатрицикло[5.2.1.0^{2,6}]декан-4-она, представляющих значительный интерес в качестве потенциальных биологически активных веществ, а также структурных фрагментов более сложных полициклических систем.

В настоящей работе представлены химические превращения титульного соединения, протекающие преимущественно по аминогруппе через стадию образования азометинов в мягких условиях и их последующего восстановления боргидридом натрия в замещенные амины.

Так, конденсация 3-аминопирролидин-2-она **1** с бензальдегидом и его производными достаточно легко протекает в кипящем CH_2Cl_2 в присутствии безводного сульфата магния и приводит к образованию соединений **2a-c** с выходами 80-98%.

В дальнейшем в результате восстановления азометинов боргидридом натрия в спирте получены производные 5-ариламино-экзо-3-азатрицикло[5.2.1.0^{2,6}]декан-4-она **3a-c**, выход которых составил 80-94%.

Таким образом, синтезированы N-замещенные производные полициклического амина, содержащего в молекуле наряду с конденсированным норборнанным фрагментом, экзо-ориентированный аминопирролидоновый цикл, которые перспективны в плане поиска и создания лекарственных препаратов широкого спектра действия.



Соединения 2 и 3	Ar	Выход 2 (%)	Выход 3 (%)
a	Ph	98	94
b	4- $\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$	80	80
c	2- $\text{C}_6\text{H}_4\text{F}$	94	90

Список литературы

1. Патент РФ 2281938; Б.И., № 23 (2006).

УДК 541.183.1:547.87

СИНТЕЗ АМФИФИЛЬНЫХ (1,5,3-ДИТИАЗЕПАН-3-ИЛ)КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ МУЛЬТИКОМПОНЕНТНОЙ РЕАКЦИЕЙ АМИНОКИСЛОТ, CH_2O И 1,2-ЭТАНДИТИОЛА В ВОДЕ

Федотова Е.С., Хабибуллина Г.Р., Якупова Л.Р., Ибрагимов А.Г.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт нефтехимии и катализа Российской академии наук, Уфа,
Россия

Способность аминокислот растворяться в воде открывает путь к реакциям по принципам “Зеленой химии”, а также click-реакциям в воде в качестве растворителя. Интерес к аминокислотам обусловлен еще тем, что последние широко применяются в современной медицинской и пищевой промышленности, в животноводстве в качестве кормовых добавок и в сельском хозяйстве для защиты растений от различных болезней.

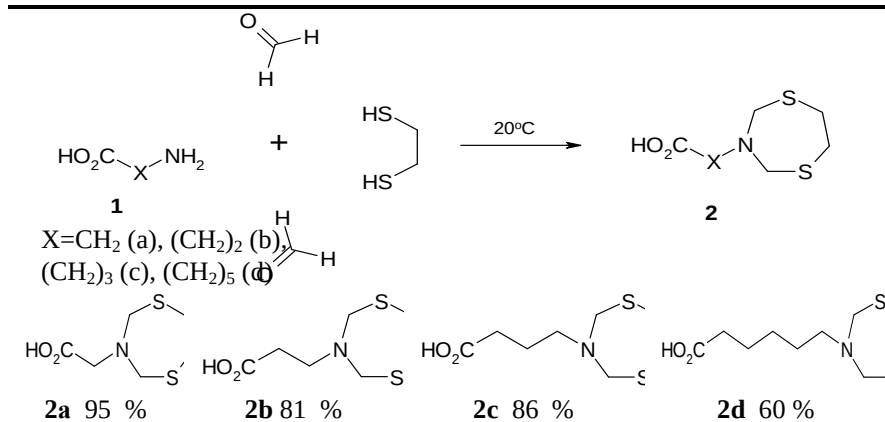
Многокомпонентные домино-реакции являются рациональным инструментом для разработки “зеленых” методов синтеза биологически активных гетероциклов. К числу мультикомпонентных домино-процессов относится реакция циклотометилирования аминов в воде с высоким выходом основного продукта [1]. Хорошо известна мультикомпонентная реакция аминокислот, CH_2O и H_2S и NaHS в воде с образованием (1,5,3-дителиазинан-3-ил)карбоновых кислот [2]. Для этих соединений установлена высокая сорбционная емкость по серебру(I) из отходов кинофотоиндустрии [2a], биоцидная активность для подавления роста сульфатовосстанавливающих бактерий в различных технологических средах [2b], а также возможность использования в качестве фотолабильных строительных блоков в органическом синтезе [2c].

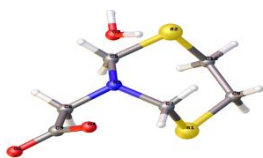
В настоящей работе изучена многокомпонентная реакция аминокислот, CH_2O и 1,2-этандитиола с целью разработки “зеленого” метода синтеза амфифильных 1,5,3-дителиазепанов, которые могут найти применение в качестве сенсоров, ионофоров и амфифильных реагентов для защиты оболочки наночастиц [3].

Реакции осуществляли при комнатной температуре в воде в качестве растворителя. Вовлечение в данную реакцию аминокислот **1a-d** приводит к образованию соответствующих 2-(1,5,3-дителиазепан-3-ил)карбоновых кислот **2a-d** с хорошими выходами (60 – 95%).

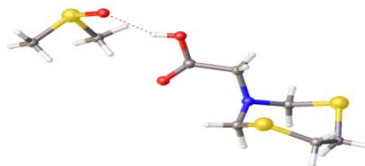
Структуры синтезированных соединений охарактеризованы с помощью ИК-, ^1H ЯМР, ^{13}C ЯМР и ^{15}N спектроскопии.

Гетероциклы **2a-c** были кристаллизованы из реакционной массы медленным упариванием воды на воздухе и охарактеризованы с помощью РСА.





2a*H₂O



2a*ДМСО



2b



2c

Список литературы

1. Г.Р. Хабибуллина В. Р. Ахметова, З. Т. Ниатшина, У. М. Джемилев. Хим. гетероцикл. соед., 10, 1443 (2009).
2. (a) R. V. Kunakova, S. R. Khafizova, Yu. S. Dal'nova, R. S. Aleev, L. M. Khalilov and U. M. Dzhemilev. *Petroleum Chemistry*, 2002, 42, 347-350; (b) S. R. Khafizova, V. R. Akhmetova, G. R. Nadyrgulova, I. V. Rusakov, R. V. Kunakova and U. M. Dzhemilev. *Petroleum Chemistry*, 2005, 45, 345-349; (c) A. N. Kurchan and A. G. Kutateladze. *Org. Lett*, 2002, 4, 23, 4129-4131.
3. A. F . Pozharskii, A. T. Soldatenkov and A. R . Katritzky, *Heterocycles in Life and Society: An Introduction to Heterocyclic Chemistry, Biochemistry and Applications*, 2 Edition, Wiley: John Wiley & Sons, 2011, p. 209-267.

УДК: 542.951.4

НОВЫЙ МЕТОД СИНТЕЗА БЕНЗИЛБУТИЛОВОГО ЭФИРА МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОЙ ДЕГИДРАТАЦИЕЙ БЕНЗИЛОВОГО И Н- БУТИЛОВОГО СПИРТОВ ПОД ДЕЙСТВИЕМ СОЕДИНЕНИЙ И КОМПЛЕКСОВ МЕДИ

Байгузина А.Р., Гималетдинова Л.И., Сагитдинова Х.Ф., БашГУ
Шарабалов Ф.К.

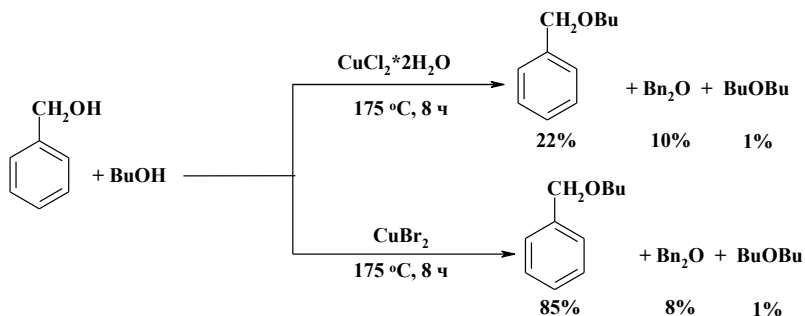
Одним из важнейших классов кислородосодержащих органических соединений являются простые эфиры. Простые эфиры широко используются в качестве душистых веществ, моющих, косметических средств и растворителей. Среди эфиров особое место занимают бензилалкиловые эфиры, обладающие фруктовым и цветочным запахом.

Наиболее ценным в ряду бензилалкиловых эфиров является бензилбутиловый эфир. Благодаря приятному фруктовому запаху он разрешен во многих странах для применения в качестве ароматизатора пищевых продуктов.[1].

Бензилалкиловые эфиры обычно получают взаимодействием бензилбромида или бензилхлорида с алкоголями щелочных металлов, синтезируемых по реакции спиртов с металлическим натрием или калием, с гидридами или гидроксидами щелочных металлов [2,3]. Другим распространенным методом получения бензилалкиловых эфиров является реакция бензилового спирта с алкилгалогенидами в условиях межфазного катализа в присутствии гидроксида калия[4]. Бензилалкиловые эфиры можно получить из бензилового спирта и алифатических спиртов под действием ренийсодержащих катализаторов [5].

Известные методы бензилалкиловых эфиров обладают рядом недостатков: применение агрессивных щелочей, большое количество сточных вод, использование в качестве катализаторов труднодоступных и дорогостоящих исходных соединений. Кроме того, исходный бензилбромид является лакриматором, что осложняет эксперимент.

Нами экспериментально установлено, что межмолекулярную дегидратацию бензилового и бутилового спиртов с образованием бензилбутилового эфира катализируют соединения меди CuBr_2 и $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Побочными продуктами являются дибензиловый и дибутиловые эфиры. Наибольший выход бензилбутилового эфира (85%) достигается при использовании в качестве катализатора CuBr_2 , при следующих условиях: 175°C , 10 ч, при мольном соотношении $[\text{CuBr}_2] : [\text{BnOH}] : [\text{BuOH}] = 1:100:400$.



$[\text{Cu}] : [\text{BnOH}] : [\text{BuOH}] = 1:100:400$

Таким образом, разработан новый каталитический, селективный метод получения практически востребованного бензилбутилового эфира.

Список литературы

6. Войткевич С.А. 865 Душистых веществ для парфюмерии и бытовой химии, М.: Пищевая промышленность, 1994, 594.
7. O. Sirkecioglu, B. Karliga, N. Talinli. // Tetrahedron Lett., 2003, 44(46), 8483.
8. G. Jin, T. Ido, S. Goto // Catalysis Today, 2001, 64(3-4), 279.
9. G. He, L. Guo, F. Li, H. Zeng // Huaxue Yanjiu Yu Yingyong, 2009, 21(1), 135.
10. Y. Liu, R. Hua, H.-B. Sun, X. Qiu. // Organometallics, 2005, 24(11), 2819.

УДК 547.8.057

СИНТЕЗ НОВЫХ ФЛУОРЕСЦЕНТНЫХ КРАСИТЕЛЕЙ В РЯДУ ФУРО[3,2-С]КУМАРИНА

А.И. Яхутина, И.О. Акчурин, А.Ю. Бочков, В.Ф. Травень
Российский химико-технологический университет им. Д.И.
Менделеева, Москва, Российская Федерация

В настоящее время синтез разнообразных флуоресцентных соединений приобретает все большую актуальность. С этой точки зрения производные кумарина, многие из которых являются эффективными флуорофорами, представляют интерес, и находят применение во многих биохимических исследованиях, в флуоресцентных сенсорах, в создании электролюминесцентных материалов [1].

Мы предположили, что увеличение цепи сопряжения в 3,4-конденсированных производных кумарина донорно-акцепторной системы может привести к батохромному сдвигу максимумов поглощения и флуоресценции, а также к увеличению коэффициентов экстинкции.

На первой стадии был получен 7-*N,N*-диэтиламинофуоро[3,2-с]кумарин **2** в результате взаимодействия 4-гидроксикумарина с хлорацетальдегидом, который затем по реакции Вильсмайера-Хаака превращён в альдегид **3** с удовлетворительным выходом.

Продукт конденсации соединения **3** с формилметилентрифенилфосфораном приводит к образованию непредельного альдегида **4**. Реакция протекает при комнатной температуре в течение 24 часов.

Схема 1. Получение альдегида **4**.

Конденсацией соединения **4** с СН-кислотами получены соответствующие красители **5a-c**, которые показывают флуоресценцию в растворах. Продукт **5d** получен по реакции Виттига альдегида **4** с формилметилентрифенилфосфораном (схема 2).

Полученные производные фуро[3,2-с]кумарина являются соединениями, принадлежащими к классическим *push-pull* системам, и представляют интерес как флуоресцентные красители

Схема 2. Синтез продуктов конденсации **5a-d**.

На следующем этапе работы планируется проведение подробных спектральных исследований по изучению флуоресцентных свойств полученных соединений.

Список литературы

1. Chi-Hui Lin and Ding-Yah Yang//Org. lett. 2013. – Vol. 15, № 11. – P. 2802-2805.

УДК 547.313

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ АЛКЕНОВ В УСЛОВИЯХ РЕАКЦИИ МАННИХА

Валеева Э.С., Вакулин И.В., Фаттахов А.Х., Талипов Р.Ф.
ФГБОУ ВПО «Башкирский государственный университет», г.Уфа, Россия

В настоящее время интересной представляется возможность разработки одностадийного введения аминогруппы аминометилированием алкенов.

Ранее были изучены отдельные примеры успешного протекания реакции аминометилирования алкенов, таких как α -метилстирол, камфен и лимонен, а так же изучены параметры, которые позволяют выявить признаки, позволяющие отличить алкены, вступающие в реакцию аминометилирования от тех, которые не вступают в реакцию. Одним из способов оценки возможности направления протекания химической реакции являлось исследование индексов реакционной способности квантово-химическими методами [1].

Нами проведена оценка реакционной способности некоторых γ -аминоалкенов на основе следующих параметров:

1) величины зарядов на атомах углерода, образующих двойную связь

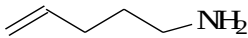
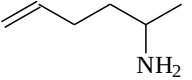
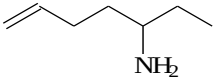
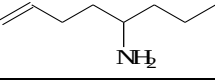
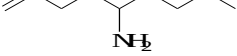
$$P = \frac{\varphi_{Cim} - \varphi_{Cv}}{\varphi_{Cv}} \cdot 100\%,$$

где φ_{Cim} – это заселенность валентной орбитали атома углерода двойной связи, атакуемой аминометильным карбокатионом, φ_{Cv} – это заселенность валентной орбитали соседнего атома по двойной связи.

2) заселенность валентных орбиталей этих атомов

$$Q = \frac{q_{cim}}{q_{cv}} \cdot 100\%,$$

Характеристики двойной связи γ -аминоалкенов, рассчитанные с помощью NBO-анализа

Алкен	Q, %	P, %	O, %	Выход, %
	65.4	6.17	6.3	
	64,99	1,79	7,25	36
	65.6	5.47	7.51	
	65.7	5.9	7.5	15
	65.9	5.96	7.64	

	66.1	6.21	7.56	
	26.6	1.09	0.788	
	2.36	1.085	0.74	
	18.7	0.57	0.8	
	18.69	0.17	0.16	
	20.7	1.13	0.82	

где q_{Cim} – это величина заряда на атоме углерода двойной связи, атакуемого аминотетильным карбокатионом, aq_{Cv} – это величина валентной орбитали соседнего атома по двойной связи.

1) вклад орбиталей в образование кратной связи

$$O = k_{Cim} - k_{Cv},$$

где k_{Cim} – это коэффициент (в процентах), характеризующий участие атомной орбитали атома углерода двойной связи, атакуемого аминотетильным карбокатионом, в образовании π -связи, а k_{Cv} – это коэффициент (в процентах), характеризующий участие АО соседнего атома углерода по двойной связи.

В результате проведенного расчета для алкенов, вовлекаемых, согласно литературным данным, в реакцию аминотетилирования по Манниху, параметр O был выделен в качестве параметра, наиболее достоверно описывающего реакцию способность. Согласно расчетным значениям, для алкенов участвующих в р. Манниха значение O_{NBO} должно быть $\geq 2,4$. Для алкенов, инертных в этой реакции значение O_{NBO} должно быть 1,98 и меньше. Параметры P_{NBO} (величины зарядов на атомах углерода, образующих двойную связь) и Q_{NBO} (заселенность валентных орбиталей этих атомов) не могут быть использованы, т.к. неверно описывают реакцию способность алкенов в реакции присоединения аминотетильного катиона по кратной связи.

Результаты расчетов реакции способности γ -аминоалкенов приведены в таблице.

Планируется экспериментальная проверка полученных расчетных данных.

Список литературы

1. Шепелевич И.С, Пташко Е.Ю, Вакулин И.В, Тимофеев В.П, Талипов Р.Ф. Башкирский химический журнал. 2007. Том 14. №1. 134-136

УДК 665.7.032.57

О ПРОБЛЕМАХ ВЫБОРА НОВОГО УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ ДЛЯ ХИМИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Воробьева А. С., Семененко В. В., Барахнина В. Б.

Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего профессионального образования

«Уфимский государственный нефтяной технический университет»,
Уфа,

Дефицит углеводородного сырья для химической промышленности во многих странах решается повышением добычи природных битумов, тяжёлой, высоковязкой и сланцевой нефти, газогидратов и метана угольных пластов, нефти и газа, залегающих на больших глубинах и в низкопроницаемых породах. Но если по перечисленным нетрадиционным источникам углеводородов имеются и крупные научные исследования, и научно-аналитические обзоры, которые позволяют понять их роль в перспективном энергообеспечении, то о сланцевом газе сведений существенно меньше. Его потенциальная роль для мировой и российской нефтехимии требует необходимого и адекватного анализа этого «нового» для рынка углеводородного ресурса. Это тем более необходимо сделать заблаговременно, чтобы потом не пришлось кричать «ура» или «караул».

В работе приводится анализ экологических проблем, возникающих при разработке сланцевых месторождений.

Используя метод гидроразрыва пласта (ГРП) при добыче сланцевого газа, окружающей среде наносится непоправимый вред.

На основе проведенного авторами анализа выявлено, что один гидроразрыв требует приблизительно 10 – 30 тысяч м³ свежей воды на скважину, то есть является весьма водозатратным. Поскольку на практике на каждой скважине для повышения газоотдачи в зависимости от месторождения могут проводить до 12 гидроразрывов, то общий объем потребленной свежей воды может достигать 0,4 – 0,5 млн м³. Вода либо выпаривается из породы, тем самым превращаясь для экологии в «безвозвратные потери», либо испаряется, используемая в системах охлаждения, либо используется непосредственно при ГРП. Вблизи месторождений скапливаются значительные объемы отработанной загрязненной воды, которая не утилизируется с соблюдением экологических норм. К тому же закачанные в скважины химикаты вместе

с добываемым газом попадают в водоносные пласты и делают воду непригодной для использования, что является еще одной экологической проблемой при разработке сланцевых месторождений.

Выбросы метана и других газов при добыче сланцевого газа влияют на усиление «парникового» эффекта.

Длительное использование метода ГРП может оказывать серьезное негативное влияние на разломы земной коры. По данным учёных США, метод гидравлического разрыва пласта в сланцевых месторождениях газа увеличил количество 5-ти бальных землетрясений в 11 - 25 раз.

Химикаты, которые закачиваются в скважину, вступают в реакцию с природными радиоактивными материалами, которые содержатся в пласте. В результате образуются вещества под названием TENORM (Technologically enhanced naturally occurring radioactive material). Эти вещества необходимо утилизировать из-за опасности для здоровья людей. Однако уже были отмечены случаи, когда компании стремятся избежать расходов на утилизацию и сбрасывают радиоактивный шлам от разработки сланцев на заброшенных территориях.

В результате анализа выявлены основные экологические проблемы добычи сланцевого газа: большой расход пресной воды, образование загрязненной воды, выброс парниковых газов, землетрясения, радиоактивные отходы.

АНАЛИЗ ФУНКЦИОНИРОВАНИЯ И ВОЗМОЖНОСТЬ МОДЕРНИЗАЦИИ СЕКЦИИ ИЗОМЕРИЗАЦИИ УСТАНОВКИ Л-35- 11/1000 ОАО "НОВОЙЛ"

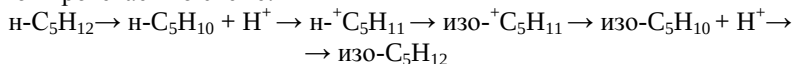
Э.И. Исхакова, Е.Я. Мартенс, И.А. Мустафин,
ФГБОУ ВПО УГНТУ, г.Уфа, РФ

В работе представлен анализ функционирования установок изомеризации углеводородов и возможных путей их модернизации с целью увеличения объема выпуска высокооктанового компонента автомобильного бензина. Автомобильный бензин является самым дорогостоящим и высоко потребляемым «светлым» нефтепродуктом. Ежегодно, наряду с нормами, ограничивающими содержание в нем бензола, ароматических углеводородов, алкенов, серы и кислородсодержащих соединений, ужесточаются требования экологических характеристик, а также увеличиваются контроль над значениями давления насыщенных паров и фракционного состава.

Альтернативным процессом производства автомобильных бензинов с высоким октановым числом и низким содержанием ароматических углеводородов является изомеризация прямогонных бензиновых фракций нефтей и газовых конденсатов. Изомеризация – один из важнейших процессов при производстве высокооктановых бензинов, позволяющих получить автомобильное топливо современного уровня (Евро-4,5) [1].

В качестве сырья каталитической изомеризации используют легкую бензиновую фракцию н.к. – 80°C, что обуславливает высокую эффективность процесса, в связи с содержанием в легком сырье в основном н-пентанов и н-гексанов, превращающиеся в разветвленные изомеры. Сырье подвергается изомеризации в присутствии катализаторов в среде водорода. Установлено, что каталитическую активность в отношении изомеризации парафиновых углеводородов линейного строения проявляет чрезвычайно большое число веществ. В состав наиболее часто описываемых катализаторов входит более 50 элементов таблицы Менделеева. Но, несмотря на это, промышленные катализаторы изомеризации парафиновых углеводородов являются в основном гетерогенными бифункциональными и представляют каталитические системы металл – носитель [2,].

На бифункциональных катализаторах изомеризация нормальных алканов протекает по схеме:



Вначале происходит дегидрирование *n*-парафина на активном металлическом центре катализатора, обладающем гидрирующей-дегидрирующей активностью. Далее, образовавшийся олефин на кислотном активном центре превращается в карбений-ион, подвергающийся дальнейшей изомеризации. Изомерные карбений-ионы отдают протон кислотному активному центру и преобразуются в соответствующие олефины, гидрирующиеся на активных металлических центрах гидрирования-дегидрирования.

Помимо целевой реакции, при изомеризации алканов с большим числом углеродных атомов в цепи, протекают и побочные реакции образования насыщенных продуктов разложения и ненасыщенных углеводородов типа циклопентадиена. Продуктом распада является также изобутан [3].

Следует отметить, что в продуктах изомеризации содержится 2-3% легких газов. И в зависимости от рециркулята, октановое число может изменяться от 81 до 93, при этом октановое число тем больше, чем больше энергетические затраты.

На установке Л-35-11/1000 применяются катализаторы, содержащие сульфатированные оксиды металлов (СИ-2). Они сочетают в себе основные достоинства среднетемпературных и низкотемпературных катализаторов: активны и устойчивы к действию каталитических ядов, способны к регенерации.

Единственным недостатком, так же как и для цеолитных катализаторов, является необходимость в компрессоре для подачи циркулирующего водородсодержащего газа (ВСГ).

Катализатор СИ-2 имеет высокий уровень активности и отличается уникальной сероустойчивостью: процесс, при необходимости, можно проводить без предварительной гидроочистки сырья. В этом случае октановое число изомеризата снижается на 2 пункта, но общий срок службы (8-10 лет) не меняется, а межрегенерационный период составляет не менее 12 месяцев. Сырье может содержать значительное количество бензола, который эффективно гидрируется на катализаторе [4].

Как и на любой процесс нефтепереработки на изомеризацию, помимо вида катализатора, влияют такие параметры как температура, давление, скорость подачи сырья и т.д.

С повышением температуры скорость реакции изомеризации растет, однако, в связи обратимостью реакции, температура может возрастать лишь до некоторого предела, ограничиваемого равновесием. В промышленности практикуется низкотемпературная изомеризация, так как высокие температуры приводят к усилению реакций гидрокрекинга с образованием нежелательных легких газов $C_1 - C_3$. Одновременно с этим

значительно возрастает расход водорода, необходимого для протекания реакции, также снижается выход изомеров.

Давление не оказывает существенного влияния на равновесие реакции изомеризации, однако именно этот параметр в основном определяет кинетику целевых и побочных реакций процесса. Повышение давления при заданном мольном соотношении водород : углеводород смещает равновесие реакции алкан $\leftrightarrow$ алкен + H_2 влево, в результате этого скорость изомеризации алкана при постоянном времени реакции снижается.

Повышение давления при прочих равных условиях снижает глубину, но повышает селективность изомеризации. Увеличение парциального давления водорода снижает скорость дезактивации катализатора в результате торможения коксообразования. В зависимости от вида и свойств катализатора процесс проводится при 1,4 – 4,0 МПа и соотношение H_2 :углеводород=4:1. Увеличивать давление водорода выше 4,0 МПа нецелесообразно, так как скорость дезактивации катализатора при этом практически не изменяется, а скорость реакции изомеризации снижается, в некоторой степени снижается также селективность реакции.

При постоянной степени превращения объемная скорость и температура оказывают антибатное влияние на скорость реакции. Если требуется увеличить объемную скорость подачи сырья вдвое, то следует увеличить температуру процесса на $8^{\circ} - 10^{\circ} C$.

Изменение времени реакции влияет на степень изомеризации практически не меняя ее селективности. Это связано с малой скоростью побочных реакций.

Влияние сырья. Важнейшим показателем качества сырья изомеризации является содержание углеводов C_7 и выше. Повышенное содержание этих углеводов выше определенной нормы приводит к протеканию экзотермических реакций гидрокрекинга и уменьшению активности катализатора. Это можно объяснить тем, что равновесная глубина дегидрирования n-алканов увеличивается с ростом числа атомов углерода в молекуле, с возрастанием углеродной цепи также растет скорость изомеризации.

Нормальные алкены изомеризации подвергаются с большей скоростью, чем алканы. Продукты имеют идентичный состав, однако образуются высокомолекулярные углеводороды в результате протекания реакций полимеризации и алкилирования. По этим причинам затрудняется проведение изомеризации алкана с примесью алкенов, поэтому сырье, содержащее значительное количество алкенов подвергают предварительному гидрированию.

К сырью установок каталитической изомеризации предъявляется ряд требований по содержанию серы, воды и ароматических углеводов.

Вода является каталитическим ядом, поэтому в схемах промышленных установок изомеризации сырье подвергают предварительной осушке (содержание воды не должно превышать $10^{-3}\%$ – для галогенсодержащих катализаторов, и не выше $10^{-2}\%$ – для цеолитных катализаторов). Если в сырье присутствуют ароматические углеводороды, их предварительно выделяют, но это делать необязательно, так как в процессе они гидрируются с образованием нафтенов [5,6].

Задачей работы является модернизация секции изомеризации установки Л-35-11/1000 ОАО "Новыйл" с целью увеличения объема выпуска экологически чистого высокооктанового компонента автомобильного бензина.

На основе литературных данных была выбрана схема осуществления процесса для дальнейшего расчета основного технологического оборудования и технико-экономических показателей. Данные расчетов сведены в таблицу 1.1

Таблица 1.1 – Характеристика основного технологического оборудования процесса низкотемпературной изомеризации

Наименование	Номер позиции	500 тыс.т/год		600 тыс.т/год	
		Диаметр	Высота	Диаметр	Высота
Реактор изомеризации	R-301	2400	6800	3400	10500
Реактор изомеризации	R-302	3600	10500	3600	14000
Сепаратор изомеризации	B-301	2400	8500	2600	8000
Сырьевой насос изомеризации	P-301	0,8	-	0,1	-

Оценка технико-экономической целесообразности проектной установки изомеризации показала, что при увеличении ее мощности до 600 тыс. тонн в год, прибыль возрастет на 873788,37 тыс. рублей, т.е. более чем в 2 раза.

Процесс каталитической изомеризации увеличивает свою конкурентоспособность по сравнению с другими каталитическими процессами, направленными на получение компонентов автомобильных топлив. Доступность на современных установках риформинга сырьевого резерва в виде легких бензиновых фракций является стимулом к дальнейшему расширению объема производства бензина изомеризации [7].

Список литературы

1 Чеканцев Н.В. Оптимизация реакторного оборудования и условий промышленной эксплуатации процесса изомеризации пентан-гексановой фракции // Авто-реф. Дис. канд. техн. наук. – Томск, 2009. – 24 с.

2 Кузьмина Р.И., Фролов М.П., Ливенцев В.Т. Изомеризация – процесс получения экологически чистых бензинов. Учебное пособие. – Саратов: изд.-во СУ, 2008. – 88 с.

3 Иванова А.А., Гильмутдинов А.Т. Исследование низко- и среднетемпературной изомеризации пентан-гексановой фракции // Нефтегазовое дело – 2013. – №1. – с. 341-350.

4 Агабеков В.Е. Каталитическая изомеризация легких парафиновых углеводородов / Агабекова В.Е., Сеньков Г.М. // Катализ в химической и нефтехимической промышленности. – 2006. – №5. – с. 31-41.

5 Магарил Р.З. Теоретические основы химических процессов переработки нефти. Учебное пособие. [Л.: Химия, 198. [280 с.

6 Кузина В.В., Канашевич Д.А., Величина Л.М. Изомеризация н-октана в присутствии никельсодержащего цеолита // XXI международная конференция студентов и молодых ученых «перспективы развития фундаментальных наук» – Томск, 2014. – С. 385-387.

7 Ясакова Е.А. Тенденции развития процесса изомеризации в России и за рубежом / Ясакова Е.А., Ситдикова А.В. // эл. журнал Нефтегазовое дело. – 2010.

УДК 547.379

ЭФФЕКТИВНЫЕ СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ НОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ПИРИДИНА НА ОСНОВЕ ДИ(2-ПИРИДИЛ)ДИХАЛЬКОГЕНИДОВ

Ишигеев Р.С.¹, Малинович Д.А.², Потапов В.А.¹, Амосова С.В.¹

¹Иркутский институт химии им. А. Е. Фаворского
Сибирского отделения Российской академии наук, Иркутск, Россия

²Иркутский государственный аграрный университет
им. А. А. Ежевского, пос. Молодежный, Иркутская область, Россия

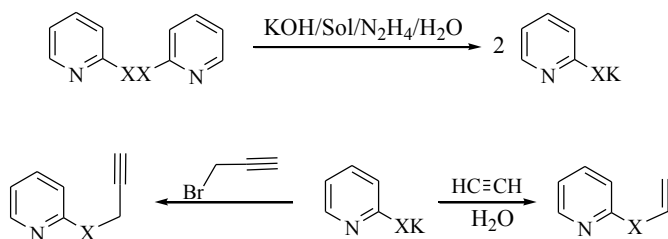
Пиридиновое кольцо является фармакофорной группой и многие производные пиридина проявляют высокую биологическую активность. Ряд медицинских препаратов содержит в своем составе кольцо пиридина. Нами разработаны эффективные способы получения производных пиридина на основе ди(2-пиридил)дихалькогенидов.

Восстановление ди(2-пиридил)дихалькогенидов гидразином в присутствии КОН в среде апротонных биполярных растворителей (ДМСО, ДМФА, ГМФТА) приводит к 2-пиридинхалькогенолатам калия,

которые вступают в реакции нуклеофильного замещения и присоединения к тройной связи.

Присоединение 2-пиридинхалькогенолатов калия к тройной связи ацетилена протекает в автоклаве под давлением 12-14 атм и приводит к 2-винилсульфанилпирдину и ранее неизвестным 2-винилселанилпирдину и 2-винилтелланилпирдину с выходами 80-90%. Вода играет роль донора протонов в данной реакции.

На основе реакции восстановления бис(2-пиридил)дихалькогенидов разработаны эффективные способы получения 2-пропаргилсульфанилпиридина и 2-пропаргилселанилпиридина с высокими выходами.

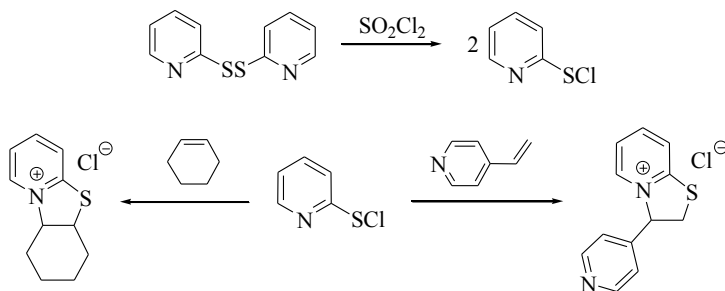


X = S, Se, Te; Sol = ДМСО, ДМФА, ГМФТА

Развивается эффективный подход к новым конденсированным производным пиридина, основанный на реакциях с ненасыщенными соединениями 2-пиридилсульфенилхлорида, который генерируется из ди(2-пиридил)дисульфида.

Реакция 2-пиридилсульфенилхлорида с циклогексеном протекает при комнатной температуре в хлороформе и приводит к новому трициклическому конденсированному соединению, 5aH,6H,7H,8H,9H,9aH-пиридо[2,1-b][1,3]бензотиазолий-10 хлориду с высоким выходом. В результате реакции происходит аннелирование гексагидробензотиазольного бицикла к пиридиновому кольцу.

Реакция 2-пиридилсульфенилхлорида с 4-винилпиридином приводит к образованию ранее неизвестного конденсированного гетероцикла, 3-(4-пиридил)-2H,3H-[1,3]тиазоло[3,2-a]пиридиный-4 хлорида. В результате реакции происходит аннелирование дигидротиазольного цикла к пиридиновому кольцу.



Таким образом, на основе ди(2-пиридил)дихалькогенидов разработаны эффективные способы получения новых производных пиридина с потенциальной биологической активностью.

Исследования выполнены по плану НИИР Иркутского института химии СО РАН и проекту Российского фонда фундаментальных исследований (№ 14-03-92705_Инд).

УДК 575.854

АЛКАЛОИДЫ *GENISTA TINCTORIA*, ПРОИЗРАСТАЮЩЕГО НА ТЕРРИТОРИИ РЕСПУБЛИКИ БАШКОРТОСТАН

Петрова П. Р.¹, Цыпышева И. П.²

¹ Башкирский государственный университет, г. Уфа, Россия

² Уфимский институт химии Российской академии наук, Уфа, пр. Октября, 71

Genista tinctoria (дрок красильный) представляет собой кустарник высотой 50—150 см, произрастающий в Малой и Средней Азии, на Кавказе и практически на всей территории Европы. На территории России растёт в европейской части и Западной Сибири. Основное распространение *Genista tinctoria* в Республике Башкортостан связано с горно-лесной зоной.

Необходимо отметить, что состав мажорных компонентов *Genista tinctoria*, произрастающего на территории РБ, до настоящего времени не изучался, поэтому нами был исследован образец *Genista tinctoria*, собранный в фенофазу начала цветения возле села Аксеново Альшеевского района РБ. Отдельно были изучены цветы вместе с листьями и стебли.

Содержание алкалоидов в образцах дрока красильного оказалось невысоким – 0.18 и 0.25 % от веса воздушно-сухого сырья. Отличием этого растения является то, что все зафиксированные алкалоиды являются алкалоидами, в структуре которых присутствует 2-пиридоновое

ядро – (-)-цитизин, метилцитизин и анагирин, причем, содержание метилцитизина в бутонах и листьях доходит до 42%

Алкалоиды надземной части *Genista tinctoria* в период начала цветения

<i>Genista tinctoria</i>	Бутоны и листья	Стебли
Сумма алкалоидов, % от массы воздушно-сухого сырья	0.18	0.25
Содержание мажорных компонентов в сумме алкалоидов, %¹		
Метилцитизин	42.5	41.5
(-)-Цитизин	36.9	24.0
Анагирин	2.0	21.3
Формилцитизин	6.7	-
d-Лупанин	-	3.0

¹ThermoFinniganMAT95XP, метод ионизации электронный удар 70 eV, температура инжектора 290 °С, колонка HP-5MS; режим: начальная температура 120°С 3 мин, нагрев до 250 °С со скоростью 6 °/мин, нагрев до 290 °С со скоростью 10 °/мин, изотерма 290 °С 5 мин.

Работа выполнена при поддержке гранта президента РФ для ведущих научных школ № НШ–1700.2014.3

УДК 547.56:546.221

Синтез ингибиторов кислотной коррозии тиометилированием
аминопиридина
Ахметова В.Р.¹, Файзрахманов И.С.², Клецкова Д.И.²

¹Институт нефтехимии и катализа РАН, г. Уфа

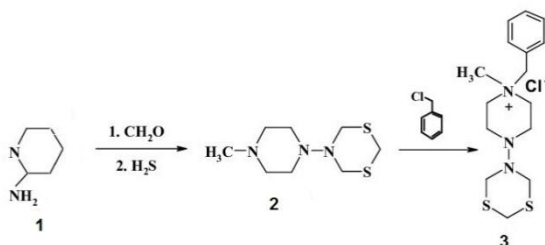
²Башкирский государственный университет, г. Уфа, vnirara@mail.ru

При травлении, масштабировании и очистки поверхностей мягкой стали соляной кислотой возникают серьезные проблемы, связанные коррозией. Благодаря своим высоким механическим свойствам и низкой стоимости мягкая сталь в больших количествах применяется в различных отраслях промышленности при производстве химических реакторов, теплообменников, резервуаров для хранения и транспортировки нефти и газа. Для уменьшения скорости коррозионных процессов в химической промышленности в больших количествах применяются ингибиторы различного строения. Известны комплексные ингибиторы кислотной и

микробиологической коррозии нового поколения на основе азотистых гетероциклов.

В данной работе синтезированы S- и N-содержащие гетероциклы и их комплексы, имеющих атомы серы с неподеленной электронной парой и четвертичные атомы азота, как гибридные ингибиторы коррозии катионного типа.

В основе синтеза использовали мультикомпонентную реакцию тиометилирования аминов с CH_2O и H_2S , приводящую к 1,3,5-дитиазинам [1]. Для сборки биядерных гетероциклов в реакцию впервые вовлекался 2-аминопиридин **1**. Установлены условия циклотииометилирования амина **1** с CH_2O и H_2S , приводящие к N-1,3,5-дитиазинилпиридину **2** с выходом ~80%. Реакцией квартенизации **3** с бензилхлоридом получен N-координированный аддукт **3**.



Строение синтезированных продуктов **2** и **3** установили методами ИК, ПМР и ЯМР C^{13} спектроскопии.

Антикоррозионные свойства аддукта **3** изучены по стандартной методике согласно ГОСТ 9.514-99 выдерживанием в 0,5 М растворе HCl пластин углеродистой стали Ст-3 в течение 5 часов. Установлено, что синтезированные биядерные S- и N- гетероциклы **2** и **3** обеспечивают эффективную защиту железа от кислотной коррозии на 85-95%.

Изучение морфологии поверхности стали методом атомно-силовой микроскопии АСМ показало, что бицикл **3** наиболее эффективно образует защитный пленочный слой, значительно уменьшая шероховатость стали, очевидно, за счет физической и химической сорбции.

Литература

1. Решетников С.М. Ингибиторы кислотной коррозии металлов. С.-Пб.: Химия, 1986, 144 с..

2. Иванов Е.С. Ингибиторы коррозии металлов в кислых средах. Москва.: Металлургия, 1986, 175 с.

3. *Akhmetova V.R..at al.* Multi-Component Reactions in Heterocyclic Chemistry. In book: MCR 2009, Advances in Experimental Medicine and Biology, 2011, Volume 699, pp 31-73.

УДК 544.473; 547.313; 549.67

ОЛИГОМЕРИЗАЦИЯ ДЕЦЕНА-1 ПОД ДЕЙСТВИЕМ ЦЕОЛИТНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ С МИКРО-И МЕЗОПОРИСТОЙ СТРУКТУРОЙ

Бикбаева В.Р., Бубеннов С.В.¹, Рахимов М. Н.

ФГБОУ ВПО Уфимский государственный нефтяной технический университет

¹Институт нефтехимии и катализа РАН, г. Уфа, Россия

Смазочные материалы играют ключевую роль в безопасной и надежной работе современной техники. Главные задачи масел и смазок – это уменьшение трения и скорости изнашивания движущихся механизмов; предотвращение поверхности от коррозионного разрушения и ржавления, загрязнения; уплотнение узлов трения; транспортировка функциональных добавок к поверхности; отвод тепла от трущихся деталей. Функциональность смазочных материалов определяется их химической структурой и их физическими свойствами. Различают нефтяные (минеральные) и синтетические смазочные масла. Основные преимущества синтетических масел перед нефтяными — их высокая термоокислительная стабильность, улучшенная смазочная способность, меньшая испаряемость при работе в двигателях, более пологая вязкостно-температурная кривая. Среди синтетических смазочных масел наиболее важную группу представляют поли-α-олефиновые (ПАОМ). Мировое производство этих масел в 2014 г. составляло около 400 тыс. т [1]. Производство ПАОМ основано на использовании технологий олигомеризации высших линейных α-олефинов C₈-C₁₂ и последующего гидрирования полученных олигомеров [2]. Олигомеризацию осуществляют, как правило, в присутствии комплексов хлорида алюминия или фторида бора с органическими соединениями. Применение указанных катализаторов приводит к многостадийности процессов, образованию отходов и побочных продуктов, высокой коррозионной опасности, и в итоге – к увеличению затрат на производство. Нахождение новых эффективных вариантов проведения олигомеризации высших линейных α-олефинов C₈-C₁₂ под действием

активных, селективных и стабильных гетерогенных катализаторов является актуальной и важной проблемой.

Цель данной работы - разработка гетерогенно-каталитического способа олигомеризация децена-1 в присутствии цеолитных катализаторов с микропористой и комбинированной микро-мезопористой структурой.

В качестве микропористого катализатора исследовали цеолит Н-У, микро-мезопористого - гранулированный без связующих веществ цеолит Н-У-МММ, в пористой структуре которого сочетается микропористая структура самого цеолита У и мезопоры (а также макропоры), сформировавшиеся между сростками кристаллов цеолита [9].

Фазовый состав цеолитов охарактеризован с помощью рентгенофазового анализа; пористая структура – методами низкотемпературной адсорбции-десорбции азота и ртутной порометрии, кислотные свойства - термопрограммируемой десорбцией аммиака

Олигомеризацию децена-1 осуществляли в непрерывно вращающихся термостатированных автоклавах в присутствии 10-30% мас катализатора, при 150-250 °С в течение 3-5 ч. Продукты реакции олигомеризации децена-1 анализировали методом газожидкостной и высокоэффективной жидкостной хроматографии. Идентификацию продуктов осуществляли методами хроматомасс-спектрометрии, ИК-, ЯМР ^1H и ^{13}C -спектроскопии.

Установлено, что основными реакциями, протекающими в присутствии цеолитных катализаторов, были изомеризация и олигомеризация децена-1. Кроме того, при температуре выше 220 °С появляются продукты олигомеризации более легких, чем децен, углеводородов C_nH_{2n} (где $n = 11-19$), образовавшихся в результате деструкции исходных олефинов.

Оба исследованных катализатора проявляют высокую активность в реакции (табл.). Суммарная конверсия олефина на обоих катализаторах примерно одинакова, но селективность образования олигомеров на цеолите Н-У-МММ выше. Среди олигомеров, полученных на цеолите Н-У, преобладают димеры децена. В комбинированной микро-мезопористой структуре образца Н-У-МММ уменьшаются пространственные ограничения для образования крупных молекул олигомеров, поэтому в составе олигомеров снижается доля димеров и возрастает доля три- и тетрамеров.

Таблица. Олигомеризация децена-1 в присутствии цеолитов Y
(20% катализатора, 180 °C, 5 ч)

Катализатор	K, %	Селективность, %			
		Димеры	Тримеры	Тетрамеры	Изомеры
H-Y	85	46.8	9.8	-	43.4
H-Y-МММ	90	48.6	17.5	4.7	29.2

Литература.

1. Интернет-ресурс: [www auto-marketing](http://www.auto-marketing).
2. Цветков О.Н. Поли- α -олефиновые масла: Химия, технология и применение. - М.: Техника, ТУМА ГРУПП.- 2006;

Секция «Аналитическая химия»

УДК 543.552.054.1

ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКАЯ ИДЕНТИФИКАЦИЯ БИСОПРОЛОЛА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПОЛИАРИЛЕНФТАЛИДАМИ СТЕКЛОУГЛЕРОДНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ

Аничкова Ю.Г., Хаблетдинова А.И., Яркаяева Ю.А., Зильберг
Р.А., Сидельников А.В.

Башкирский государственный университет, г. Уфа, Россия

На фармацевтическом рынке с каждым годом возрастает количество генерированных препаратов. Дженерики различных производителей отличаются по физико-химическим показателям и терапевтической эффективности поскольку представляют собой многокомпонентные системы содержащие наряду с одинаковыми действующими соединениями и другие вспомогательные вещества. Поэтому интерес представляют методы позволяющие не только идентифицировать, но и отличать одних производителей от других. Вольтамперометрические мультисенсорные системы типа «электронный язык» представляющие собой устройства, состоящие из одного или нескольких индикаторных электродов, с последующей хеометрической обработкой данных позволяет решать такие аналитические задачи как контроль качества лекарственных препаратов, идентификация производителей.

Целью данной работы является разработка мультисенсорной системы на основе стеклоуглеродных электродов (СУЭ)

модифицированных полиариленфталидами и создание аналитической методики определения биспролола различных производителей с различными коммерческими названиями. Циклические вольтамперограммы регистрировали в трехэлектродной ячейке на фоне 0.1 М H_2SO_4 при скорости развёртки потенциала 1 В/с, время накопления 90 с. В качестве рабочего электрода использовали СУЭ, электродом сравнения служил хлоридсеребряный электрод, противозлектродом - стеклоуглеродный стержень.

Для выявления различия между субстанциями отдельных производителей провели хемометрическую обработку вольтамперометрических данных. На графиках счетов МГК-моделирования кластеры биспролола выпускаемый различными производителями определенным образом группируются на плоскости главных компонент. Для оценки достоверности идентификации использовали SIMCA- классификацию. Таким образом, предложенная нами мультисенсорная система оказывается чувствительной к составу таблетированных лекарственных форм, что позволяет различать биспролол выпущенный различными производителями с вероятностью не менее 90%.

УДК 544.543

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ ПАРОВ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ И ПОВЕРХНОСТИ МИКРОПОРИСТОГО ПОЛИМЕРА, МОДИФИЦИРОВАННОГО УРАЦИЛОМ

Билалова Р.В., Ганиева А.Г., Валиева Э.М., Гуськов В.Ю.
Башкирский Государственный Университет (г. Уфа)

Некоторые урацилы способны образовывать супрамолекулярные структуры сеточного типа различных размеров, имеющих в полости определенные группы. Было установлено, что такие полости в сетчатой структуре могут приводить к размерным эффектам при адсорбции органических молекул. Однако остается неизученным вопрос количества наносимого модификатора, необходимого для образования сетчатой структуры. Также не изучено изменение полярности поверхности адсорбентов в результате модификации. Поэтому представляет интерес более детальное исследование образующейся супрамолекулярной структуры и ее влияния на полярность поверхности.

В качестве исходного сорбента был выбран микропористый полимерный сорбент Dowex L-285 – сополимер стирола и дивинилбензола с удельной поверхностью 800 м²/г и средним размером пор 25 Å. Для модифицирования поверхности адсорбента был использован урацил, который наносился на поверхность в количествах 10⁻⁴%, 10⁻³%, 10⁻²%, 10⁻¹%, 1%, 5% к массе полимерного сорбента. Удельные удерживаемые объёмы определялись методом обращенной газовой хроматографии в режиме бесконечного разбавления проб на хроматографе «CHROM 5» при скорости газа-носителя азота 30 мл/мин.

Полярность поверхности была оценена суммой вкладов различных межмолекулярных взаимодействий в свободную энергию, которая была рассчитана методом линейного разложения свободной энергии адсорбции.

Было обнаружено, что с увеличением количества наносимого урацила полярность поверхности возрастает лишь до $\rho C=3$, после чего полярность снижается. Данное явление связано с образованием при количестве наносимого урацила 0,1% и выше супрамолекулярной структуры, в результате чего молекулы урацила образуют водородные связи не с молекулами тест-сорбатов, а между собой, что приводит к снижению энергии донорно-акцепторных взаимодействий и снижает общую полярность.

УДК 543.615.2

ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫЙ ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ АЦЕТИЛСАЛИЦИЛОВОЙ КИСЛОТЫ

Василенко П. С.

Тверской государственный университет,
г. Тверь, Россия

Дифференциальный термический анализ дает возможность определять наличие разложения или загрязнения лекарственных веществ при хранении, прогнозировать сроки годности, определять однородность партии продукции, изучать явления полиморфизма, контролировать чистоту лекарственных веществ. Метод позволяет с достаточной точностью оценить чистоту даже высокочистых органических веществ, к классу которых можно отнести и лекарственные соединения. Кроме того, изменение температуры фазового перехода твердое тело – жидкость является свойством, не требующим для определения чистоты химической идентификации примесей и стандартного образца [1,2].

Поведение исследуемых соединений в процессе нагревания было изучено на приборе для синхронного термического анализа STA 449 F3.

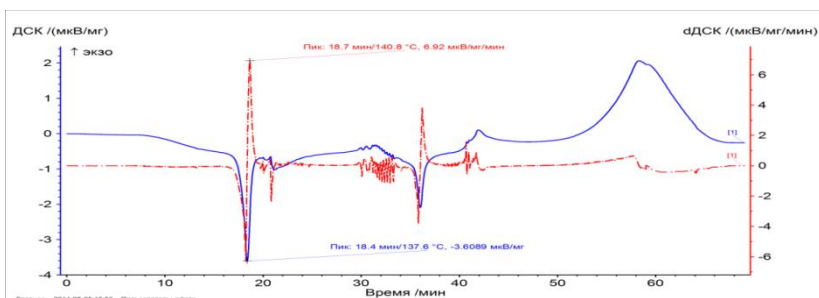


Рис. 1. Термограмма ацетилсалициловой кислоты (ЗАО «МЕДИСОРБ»)

Таблица 1

Температуры плавления, определенные методом ДСК

Исследуемое вещество	Температура плавления, °C	Температура плавления, °C [3]
Ацетилсалициловая кислоты (ЗАО «МЕДИСОРБ»)	137,6	135

Все испытания проводились в стандартных условиях; скорость нагрева 10°C/мин в статической атмосфере воздуха, тигли алюминиевые.

Применение дифференциальных калориметров для определения чистоты твердых химических соединений позволило определить температуру плавления ($T_{пл.}$) т. е. из одной кривой ДСК в течение короткого промежутка времени (30-100 мин.) без эталонного чистого вещества. Из анализа термограмм исследуемых лекарственных веществ следует, что все они плавятся без разложения.

Температура плавления изменяется даже при незначительном количестве примесей. На этом принципе понижения точки плавления твердого вещества с очень незначительным количеством примесей (до 0,05 мол. %) основывается определение чистоты методом ДСК.

Определение чистоты основано на измерении температуры плавления изучаемого вещества с точностью $\pm 0,1 - 0,2$ °C. Методом ДСК были зарегистрированы термограммы ацетилсалициловой кислоты.

Из приведенных в таблице 1 данных следует, температура плавления имеют более высокие значения по сравнению со стандартной температурой плавления [2], что говорит о наличии примесей, имеющих более высокие значения температуры плавления (таблица 1). Количество примесей колеблется от 0,8 до 3,8%. В связи с этим встает вопрос о дополнительной очистке исследуемых образцов.

Список литературы

1. Емелина А.Л. Дифференциальная сканирующая калориметрия / А.Л. Емелина. М.: Лаборатория химического факультета МГУ, 2009. — 42 с.
2. Лузин А.А. Применение физико-химических методов для стандартизации и контроля качества лекарственных веществ, относящихся к карбоновым кислотам и их производным: автореф. дис. на соиск. учен. степ. канд. фарм. наук. – М., 2008. - 24 с.

УДК 543.615.2

ИК-СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ЛЕКАРСТВЕННЫХ СРЕДСТВ, ОБЛАДАЮЩИХ ПРОТИВОВОСПОЛИТЕЛЬНОЙ АКТИВНОСТЬЮ

Гумашян Г.А.

Тверской Государственный Университет, Тверь, РФ

Воспалительные и дегенеративные заболевания суставов и позвоночника, артриты, артрозы и переартриты различных локализаций, находятся на четвертом месте по распространенности после болезней кровообращения, дыхания и пищеварения.

В настоящее время проблема фальсифицированных лекарственных средств во всем мире становится все более серьезной. В нашей стране она представляет растущую угрозу здоровью российских граждан, затрагивает экономические интересы производителей и государства.

Объектами настоящего исследования выбраны нестероидные противовоспалительные лекарственные средства, фенилпропионовой кислоты (ибупрофен, «Татхимфармпрепарат»). Ибупрофен – нестероидное противовоспалительное, анальгезирующее, жаропонижающее лекарственное средство. Субстанция ибупрофена представляет собой белый кристаллический порошок, практически нерастворимый в воде, хорошо растворимый в органических растворителях (этанол, ацетон). Необходимо отметить, что ибупрофен является относительно безопасным средством лишь при использовании его в низких, анальгетических дозах (до 1600 мг/сут). Повышение дозы этого препарата закономерно сопровождается нарастанием риска развития лекарственных осложнений.

Критический анализ данных литературы и нормативной документации показал, что методы количественного анализа исследуемой группы препаратов несовершенны и не позволяют объективно оценить их качество. Так, количественное определение лекарственных веществ проводится титриметрическими методами: кислотно-основное титрование в среде ледяной уксусной кислоты, алкалиметрия в среде

этанола и ацетона. Эти методы являются длительными, трудоемкими, токсичными, в некоторых случаях определение ведется по фармакологически неактивной части молекулы.

Метод ИК-спектроскопии не является экспрессным и не позволяет проводить анализ в походных условиях, однако с его помощью можно практически однозначно установить подлинность лекарственного средства. Причем анализировать можно не только субстанции, как это принято в фармакопейном анализе, но и лекарственные препараты. Более широкому использованию данного метода для анализа субстанций препятствует отсутствие образцов сравнения. В связи с этим оптимизация спектроскопического определения объектов исследования с использованием внешних образцов сравнения - является актуальной проблемой [1].

Для анализа исследуемых таблеток ибупрофена использовали метод получения спектров пропускания в средней ИК – области. Для этой цели готовили образцы лекарственных веществ в виде таблеток в бромиде калия. Около 1 мг вещества перетирали с 100 мг бромида калия. Полученная смесь помещалась в пресс-форму, удалялся воздух при помощи вакуум – насоса и прессовалась под давлением. В результате получалась прозрачная таблетка толщиной 1 мм. ИК – спектры регистрировались на ИК – Фурье спектрофотометре EQUINOX 55 (Bruker) в области 400 – 4000 см⁻¹.

Таблица 1.

Характеристические полосы поглощения ибупрофена

Группы	Виды колебаний	Полосы поглощения		Ибупрофен, «Татхимфарм-препарат»
		Теоретические значения [2]	Эталонный спектр ибупрофена	
-CH ₃	ν	2960	2956	2956
		2870	2859	2860
	δ	1460	1463	1452
		1175-1165	1184	1168
		1380-1370	1381	1379
-CH ₂	ν	2890	2859	2860
		2870	2859	-
	δ	1480-1440	1442	1425
		1340	1329	1330
		750-720	780	779
-COOH	ν(димер)	3500-3350	3100	3100
	δ(димер)	1725-1700	1721	1714
	δ	955-890	957	936
Ar-	ν	3080-3030	3089	3000

кольцо	δ	1465-1440	1463	1425
		1070-1000	1008	1008
		860-800	868	849

Наличие или отсутствие каких – либо основных полос на инфракрасном спектре говорит о наличии либо отсутствии в исследуемом веществе функциональных групп, которым поглощение соответствует. Корреляция положения полос поглощения и химического строения вещества является правильной только в случае сохранения стандартных условий определения. Совокупность всех полос поглощения, образующая инфракрасный спектр данного вещества, однозначно определяет его индивидуальность [1]. В спектре ибупрофена можно выделить следующие полосы поглощения: $-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2$, $-\text{COOH}$, Аг-кольцо (табл. 1).

Так как полоса поглощения карбоксильной группы в спектре поглощения снижена на 21 см^{-1} , то можно сделать вывод о том, что молекула ибупрофена находится в виде димера. Полосы поглощения колебаний С – Н группы ароматического кольца имеет среднюю интенсивность. Выявлено поглощение в области $1600\text{-}1500 \text{ см}^{-1}$, что соответствует 2 полосам поглощения ароматического соединения: при 1562 см^{-1} , 1425 см^{-1} . В области 849 см^{-1} имеется полоса поглощения, которая относится к неплоским деформационным колебаниям С – Н ароматического кольца.

Таким образом в исследуемом образце найдены все характеристические полосы поглощения, на основании чего можно сделать вывод, что ибупрофен («Татхимфармпрепарат») является подлинным лекарственным веществом.

Список литературы

1. Арзамасцев А. П., Садчикова Н. П. и др. Современное состояние проблемы применения ИК-спектроскопии в фармацевтическом анализе лекарственных средств. // Химики – фармацевтический журнал. – 2008. – № 8 – С. 26–29.
2. Казицына Л.А. Применение УФ, ИК, ЯМР и масс-спектроскопии в органической химии / Л. А. Казицына, Н. Б. Куплетская . - М.: Высш. школа, 1979. – 264 с.

УДК: 543.421/424

УСТАНОВЛЕНИЕ ПОДЛИННОСТИ ДИКЛОФЕНАК-СОДЕРЖАЩИХ НЕСТЕРОИДНЫХ ПРОТИВОВОСПАЛИТЕЛЬНЫХ ПРЕПАРАТОВ

Корогод К.М.

ФГБОУ ВПО «Тверской государственный университет», г.Тверь, РФ

На современном этапе развития фармацевтической промышленности, для которого характерно расширение ассортимента лекарственных веществ и повышение требования к их качеству, возникает необходимость применять наряду с классическими химическими методами анализа и различные физико-химические методы.

Цель работы: Выявление подлинности нестероидных противовоспалительных препаратов различных производителей, действующим веществом которых является диклофенак натрия.

В качестве объектов исследования были выбраны нестероидный противовоспалительный препарат широкого спектра действия: диклофенак («Химико-фармацевтический комбинат «АКРИХИН»», Россия), диклофенак (ООО «Хемофарм», Россия) и вольтарен («Novartis Pharma», Швейцария).

В современном анализе лекарственных средств используется только ближняя и средняя ИК – область спектра, о чем есть указание в соответствующих статьях фармакопеи.

Для анализа исследуемых систем использовали метод получения спектров пропускания в средней ИК – области. ИК – спектры регистрировались на ИК – Фурье спектрометре фирмы Bruker в области 400 – 4000 см⁻¹. Использование бромида калия обусловлено тем, что он не имеет собственных полос поглощения в исследуемой нами области, достаточно пластичен при прессовании, сравнительно легко обезвоживается и химически инертен в твердом состоянии ко многим соединениям, в том числе и диклофенаку.

Наличие или отсутствие каких-либо основных полос на инфракрасном спектре говорит о наличии либо отсутствии в исследуемом веществе функциональных групп, которым соответствует данное поглощение. Совокупность всех полос поглощения, образующая инфракрасный спектр данного вещества, однозначно определяет его индивидуальность.

Таблица 1

Характеристические полосы поглощения диклофенака натрия

Группы	Виды колебаний	Справочные данные, см ⁻¹	Диклофенак (Эталон*), см ⁻¹	Диклофенак (Хемофарм), см ⁻¹	Вольтарен (Novartis Pharma), см ⁻¹	Диклофенак (Акрихин), см ⁻¹
-COO ⁻	δ	1610-1550	1577	1574	1575	1575
		1420-1300	1398	1399	1398	1401
Ag-кольцо	ν	3080-3030	3074	3074	3079	3081
	δ	1625-1575	1557	1563	1557	1556
		1600-1500	1508	1506	1507	1499

		1465-1440	1464	1464	1453	1453
		1225-1175	1196	1180	1194	1191
		1125-1090	1093	1092	1093	1067
		860-800	844	845	844	847
-NH-	ν	3390-3260	3389	3388	3385	3387
	δ	1360-1000	1235	1236	1235	1234
C-Cl	δ	2000-1660	1910	1913	1913	1914
		750-700	748	746	747	746
			717	717	715	717
		690-650	672	671	669	679

* Spectral Database for Organic Compounds, SDBS, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST) – Japan; 2014.)

В ИК – спектре диклофенака можно выделить характеристические полосы поглощения ионизированной карбоксильной группы, вторичной аминогруппы, ароматического кольца, хлор-заместителя. Данные по полосам поглощения представлены в таблице 1.

Как видно из таблицы 1 характеристические полосы поглощения деформационных колебаний бензольного кольца $1625\text{--}1575\text{ см}^{-1}$ смещены в область низких частот по сравнению с теоретическими значениями. Дело в том, что положение полосы поглощения ароматического соединения зависит от характера заместителя и его положения в бензольном кольце. Наличие двух атомов хлора, по своей сути электроно-акцепторных заместителей, в орто-положении оказывают на сопряженную систему воздействие, тем самым смещая на себя электронную плотность.

Колебания связи C-Cl достаточно стабильны. Смещения полос поглощения в областях деформационных колебаний $2000\text{--}1660\text{ см}^{-1}$ и $750\text{--}700\text{ см}^{-1}$ не характерны для галогенпроизводных. Изменения в данной области наблюдаются только при структурных изменениях самой молекулы. Совпадение этих полос поглощения однозначно идентифицирует положение заместителей.

Полоса поглощения препарата от Химико-фармацевтического комбината «АКРИХИН» отличается от эталона на 7 см^{-1} , но находится в пределах теоретических значений. Смещения структурных изомеров хлорпроизводных происходят с большим интервалом и имеют более сложную картину в области поглощения группового колебания C-Cl. Данное отличие можно рассматривать как иной конформер диклофенака натрия.

Частота колебаний ионизированной карбоксильной группы не зависит от строения алкильного радикала и находится в интервале теоретических значений. Отличие всех трех испытуемых образцов от эталонного лежат в допустимом пределе $0\text{--}3\text{ см}^{-1}$ что подтверждает их идентичность.

У всех типов аминов в области $1360-1000\text{см}^{-1}$ наблюдаются полосы поглощения вызванные участием связи C-N в скелетных колебаниях молекулы. Область $1600-1500\text{ см}^{-1}$ не определяется из-за маскировки скелетными колебаниями кольца. Валентные колебания по интенсивности поглощения и по частотному расположению идентичны эталонному с минимальной погрешностью.

На основании данных можно заключить, что все три образца имеют в своем составе заявленный производителем диклофенак натрия в качестве действующего вещества.

На основании полученных результатов можно сделать следующие выводы:

1. В результате проведенной работы была получена серия ИК-спектров диклофенака натрия различных производителей в таблетках с бромидом калия.
2. Проведено соотношение спектров с литературными данными.
3. Была установлена подлинность препаратов с помощью метода ИК-спектроскопии.

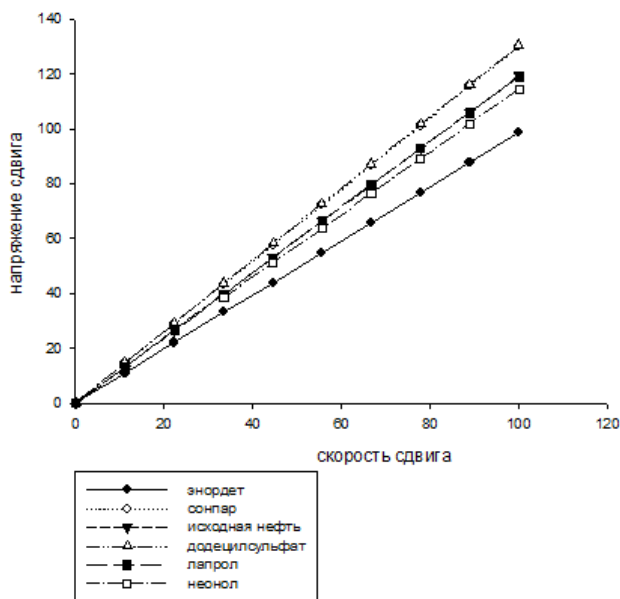
УДК 662.276.522

СНИЖЕНИЕ ВЯЗКОСТИ КАЗАХСТАНСКОЙ НЕФТИ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫМИ ВЕЩЕСТВАМИ

Салихова Г.А., Зайнуллина Ф.Т., Ширяева Р.Н.

Башкирский государственный университет (г. Уфа)

В настоящее время большое внимание уделяется освоению и вводу в промышленную разработку новых месторождений высоковязких нефтей. Добыча таких нефтей затруднена в связи их высокой вязкостью, которая связана высоким содержанием САВ. Для снижения вязкости нефти применяют ПАВ, депрессорные присадки и т.д. [1,2].



В данной работе проводилось изучение реологических свойств Казахстанской нефти, которая имеет следующий углеводородный состав (% масс.): парафино-нафтеновые углеводороды – 39,8; ароматические углеводороды – 45,3; смолы – 13,1; асфальтены – 1,8. Динамическую вязкость нефти измеряли на реометре “HAAKE MARS” в диапазоне скоростей сдвига от 1 до 100 с^{-1} при 20°C . В качестве ПАВ использовали сонпар, лапрол, неонол, додецилсульфат натрия, энордет в количестве от 0,01 до 0,2 % масс.

Характерные реограммы течения нефти Казахстанского месторождения приведены на рисунке. Видно, что зависимости напряжения сдвига от скорости сдвига линейны во всем диапазоне скоростей сдвига. Аналогичный характер зависимостей сохраняется и при введении в нефть ПАВ.

Применение додецилсульфата натрия и сонпара не привело к снижению вязкости нефти. Максимальное снижение вязкости достигается при введении энордет. Видимо, энордет адсорбируется на поверхности асфальтенов, увеличивает толщину их сольватных оболочек и ослабляет взаимодействие между частицами асфальтенов, тем самым препятствует коагуляции дисперсной фазы.

Таким образом, по данным исследования выбран реагент – энордет, который обладает наилучшими поверхностно-активными свойствами.

Список литературы

1. Телин А.Г., Валюшин А.И., Рагулин В.В., Калимуллина Г.З. Влияние депрессорных присадок на структурно-реологические свойства нефти НГДУ «Южносухокумскнефть» // Научно-технический вестник ОАО НК «Роснефть». – с. 45-48.
2. Рошин П.В., Петухов А.В. Исследование реологических свойств высоковязких и высокопарафинистых нефтей месторождений Самарской области // Нефтегазовая геология. Теория и практика. – 2013. – Т.8. - №1. – с. 1-16.

УДК 544.723:577.115: 661.183.6

ОСОБЕННОСТИ СИНТЕЗА И СОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ УПОРЯДОЧЕННЫХ МЕЗОПОРИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ МСМ-41 ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ФОСФАТИДИЛХОЛИНА

Синяева Л.А.¹, Аскурава А.С.¹, Карпов С.И.¹, Селеменев В.Ф.¹, Roessner F.²

¹ФГБОУ ВПО «Воронежский государственный университет», г. Воронеж

²Institute of Pure and Applied Chemistry, Carl von Ossietzky University,
Oldenburg, Germany

e-mail: liliya.sinyaevavsu@mail.ru

Сорбционные процессы широко применяются для очистки и выделения биологически активных веществ из различных природных объектов. Для разделения неполярных жирорастворимых веществ в основном применяют модифицированные силикагели с привитыми алифатическими органосиланами, активированные угли, а также цеолитные материалы. Медленный транспорт объемных молекул при их сорбции материалами с неупорядоченным расположением пор (полимерные сорбенты, силикагель) сказывается на разделении веществ в динамических условиях. Широкое распределение пор традиционных сорбентов по размеру обуславливает значительное размывание сорбционных фронтов, связанных, с одной стороны, с неравновесностью сорбционных процессов, а с другой – диффузионным лимитированием скорости сорбционного процесса.

Появление нового класса высокоупорядоченных материалов типа МСМ-41 с большими значениями удельной площади поверхности ($S_{уд} > 1000 \text{ м}^2/\text{г}$), объема пор ($V_p = 1,1 \text{ см}^3/\text{г}$) указывает на возможность достижения большей эффективности хроматографических процессов.

Особенности синтеза данного класса материалов позволяют в широких пределах варьировать текстурные свойства конечного продукта путем изменения состава и мольного соотношения компонентов в

реакционной смеси, и таким образом контролировать его сорбционные свойства по отношению к извлекаемому веществу. Целью данной работы являлось изучение сорбции фосфатидилхолина из гексановых растворов мезопористым материалом МСМ-41 и его синтезированными аналогами во времени и в статических условиях.

Учет влияния равновесного (коэффициент распределения), и кинетического (коэффициенты диффузии) факторов на режим динамики сорбции фосфолипида упорядоченными мезопористыми материалами позволил оценить зависимость размывания сорбционного фронта при варьировании природы сорбента, состава растворителя и определять условия повышения сорбционной способности мезопористых композитов на основе МСМ-41.

В результате изучения и обработки кинетических кривых сорбции фосфатидилхолина мезопористым материалом МСМ-41 и его синтезированными аналогами показано, что механизм сорбции можно считать многостадийным, при этом влияние оказывает как структура, свойства сорбента и исследуемого вещества, так и взаимодействия между ними. Структурированные мезопористые материалы обладают высокой адсорбционной емкостью по отношению к исследуемому фосфолипиду. Благодаря высокоупорядоченному строению и наличию мезопор обеспечивается высокая скорость массопереноса при сорбции на мезопористых кремнеземах, причем равновесие в системе раствор фосфолипида – сорбент устанавливается за несколько часов, в то время как при использовании классических сорбентов равновесие может устанавливаться от нескольких десятков часов до нескольких дней. В скорость сорбционного процесса вносят вклад как диффузионное лимитирование (внутри- и внешнедиффузионное), так и скорость стадии адсорбции. Диффузия в пленке и внутридиффузионный механизмы, которые помогают веществам достигать доступных сорбционных центров и затем адсорбироваться на этих активных центрах не являются определяющими (лимитирующими) скоростью стадиями процесса сорбции фосфолипида данными материалами.

Изучение равновесных параметров сорбции фосфатидилхолина на исходном МСМ-41 и материалах на его основе также свидетельствует о сложном характере взаимодействий извлекаемого вещества с сорбентом и характеризует полимолекулярную сорбцию, что говорит о необходимости учёта межмолекулярных взаимодействий в системе сорбат-сорбент-растворитель.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ АДСОРБЦИИ
ОРГАНИЧЕСКИХ МОЛЕКУЛ НА ГРАФИТИРОВАННОЙ
ТЕРМИЧЕСКОЙ САЖЕ, МОДИФИЦИРОВАННОЙ МОНОСЛОЕМ 5-
ГИДРОКСИ-6-МЕТИЛУРАЦИЛА

Шайхитдинова Ю.Ф., Габдульманова А.Ф., Гареева А.Н., Абдуллина
Л.Я., Рахматуллин И.И., Гайнуллина Ю.Ю., Гуськов В.Ю.

Башкирский государственный университет, Уфа, Россия

Многие органические вещества способны образовывать ассоциаты сложного строения-супрамолекулярные структуры. Некоторые из таких структур, например, супрамолекулярные сетчатые структуры урацила и его производных имеют в своем составе полости определенного размера, формы и полярности. При этом, при нанесении на твердые тела более одного слоя такой супрамолекулярной структуры, ее слои будут накладываться друг на друга с частичным перекрытием полостей. Поэтому представляет интерес исследовать свойства сорбентов с различным количеством слоев супрамолекулярных структур. В настоящей работе изучены термодинамические функции адсорбции органических веществ на графитированной термической саже, модифицированной монослоем 5-гидрокси-6-метилурацила.

Исследование проводилось методом газовой хроматографии на хроматографе ХРОМОС ГХ-1000 с пламенно-ионизационным детектором в температурном диапазоне 40-70°C. Скорость газа-носителя гелия составляла 10 мл/мин. Из полученных экспериментально удельных удерживаемых объемов были рассчитаны дифференциальные изостерические внутренние энергии и энтропии адсорбции.

Было обнаружено, что при адсорбции органических молекул наблюдаются размерные эффекты. Так, для пары гексан-гептан энергия и энтропия адсорбции совпадают. Аналогичный эффект наблюдался для пары октан-нонан. Это коррелирует с ранее обнаруженными размерными эффектами для пористых полимеров, графитированной термической сажи и инертных носителей, модифицированных 1% и 10% 5-гидрокси-6-метилурацила. Основное отличие заключается в том, что при нанесении такого количества модификатора образуется заведомо несколько слоев супрамолекулярной структуры, что сопровождается уменьшением энергии и энтропии адсорбции гептана и нонана относительно гексана и октана.

Таким образом, монослой супрамолекулярной структуры 5-гидрокси-6-метилурацила приводит к размерным эффектам при адсорбции алканов.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 14-03-31025 мол_а),

Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках базового государственного задания (проект № 2522), а также гранта Республики Башкортостан для молодых учёных и молодёжных научных коллективов за 2015 год.

УДК 543.552.054.1

ЭЛЕКТРООКИСЛЕНИЕ БИСОПРОЛОЛА НА ЭЛЕКТРОДАХ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПОЛИАРИЛЕНФТАЛИДАМИ

Хаблетдинова А.И., Яркаяева Ю.А., Зильберг Р.А.

Башкирский государственный университет, г. Уфа, Россия

В настоящее время электрохимические методы определения биологически активных веществ, в том числе используемых в фармацевтической химии, получили широкое распространение. Поскольку очень многие фармакологически активные соединения проявляют электрохимическую активность, т. е. могут вступать в реакции электронного переноса, то вполне понятно, что методы электроаналитической химии, и прежде всего вольтамперометрия нашли широкое применение в фармацевтическом анализе. Электрохимические методы характеризуются простотой инструментального оформления, умеренной стоимостью и портативностью. Подходы, используемые в электроанализе, могут быть легко адаптированы для решения проблем фармаанализа с высокой точностью, правильностью, чувствительностью, селективностью и воспроизводимостью. Это позволяет считать их достаточно универсальными для использования в фармацевтическом анализе.

Основные достижения и возможности электрохимических методов в анализе фармацевтических препаратов связаны с доступностью соответствующего оборудования и созданием различных электродов, а также со способами повышения чувствительности и селективности за счет выбора соответствующих рабочих условий регистрации отклика.

Целью настоящей работы явилось изучение электрохимического поведения бисопролола на модифицированных полиарилентфалидами электродах. Установлено, что оптимальными условиями для проведения электрохимического анализа бисопролола на предложенных электродах является скорость развертки потенциала 1 В/с, рН исследуемого раствора меньше 5 (0,1М H₂SO₄ в качестве фонового электролита), время накопления 90 секунд.

Для выяснения природы токов использовали критерий Семерано ($\Delta I_{gi_p}/\Delta I_{gV}$), позволяющий определить лимитирующую стадию, определяющую величину максимального тока. Полученные значения

критериев Семерано (0.53-0.71) позволяют сделать вывод о преимущественно диффузионном характере электродного процесса электроокисления биспролола. Также установлено, что с увеличением числа дифениленоксидных фрагментов возрастает вклад абсорбционной составляющей.

Авторы выражают благодарность Крайкину В.А. за предоставленные образцы полиарилефталидов.

УДК 665.7.033.28

ФРАКЦИОНИРОВАНИЕ АСФАЛЬТЕНОВ И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ СОСТАВА НА ПРИМЕРЕ НЕФТИ ОРЕНБУРГСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Ханова Г.А., Шафигуллина Д.И., Ширяева Р.Н.
БашГУ, г.Уфа, Россия

Асфальтены являются смесью наиболее тяжелых гетероароматических соединений дисперсных систем нефтей. Асфальтены обладают сложным

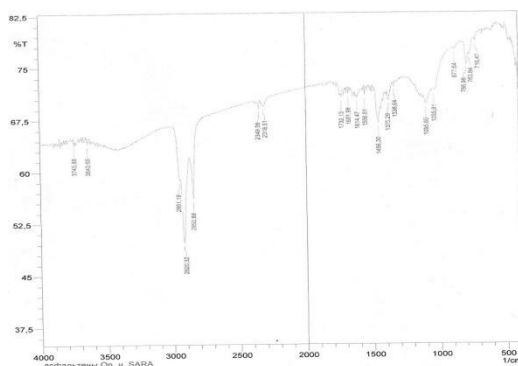


Рис. 1. Спектр асфальтенов Оренбургской нефти.

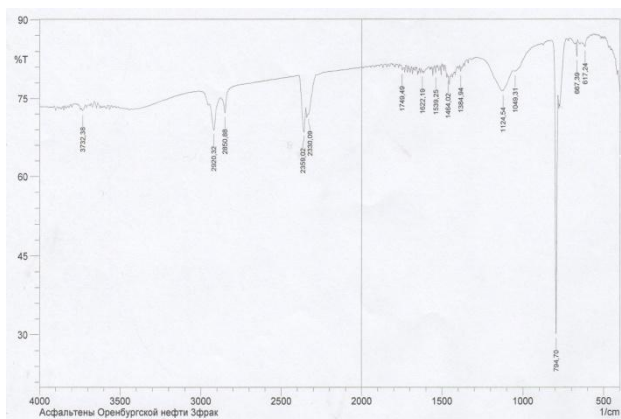


Рис.2. Спектр III фракции асфальтенов Оренбургской области.

строением и свойствами, которые обуславливают трудности при добыче, транспортировке и переработке тяжелого нефтяного сырья. Для оптимизации добычи нефти необходима информация о составе и свойствах асфальтенов, которые могут привести к образованию отложений. В изучении строения асфальтенов важное место занимает ИК-спектроскопия [1,2]. Объектом исследования являлись асфальтены, выделенные н-гептаном из Оренбургской нефти SARA-методом. Оренбургская нефть характеризуется высоким содержанием парафинов (27,9 % масс.), ароматических углеводородов (45,8 % масс.), смол (13,5 % масс.) и асфальтенов (11,0 % масс.). Асфальтены разделяли на фракции методом дробного осаждения смесями растворителей гептан:толуол в соотношениях 1:0, 2:1, 1:2, 0:1. Сорбентом служил силикагель марки АСК (зернение 0,25-0,40 мм.). Полученные фракции проанализировали методом ИК-спектроскопии.

Установлено, что III фракция асфальтенов в отличие от других фракций имеет блестящую кристаллическую форму. В этой фракции содержится метиленовые цепочки $(CH_2)_n$ ($n \geq 5$; 720 см^{-1}), OH – группы (3600 см^{-1}), уменьшается интенсивность полос поглощения CH_3 - и CH_2 -групп ($2920, 2850, 1460, 1380\text{ см}^{-1}$) и карбонильных групп (1680 см^{-1}).

Полоса поглощения, характерная для ароматических групп (794 см^{-1}), имеет интенсивность в 5 раз выше, чем исходные асфальтены (рис. 1, 2).

Вероятно, III фракция асфальтенов может быть ответственной за образование отложений в нефтепроводах.

Список литературы

1. Ширяева Р.Н., Асадуллина А.С. Исследование структуры асфальтенов спектральными методами // Международный научно-исследовательский журнал. – 2014.- №3 (22). – с.31-34.

2. Кайшибаева Д.К. ИК - спектроскопическое изучение химической структуры асфальтенов из нефтей разных типов // Проблемы геологии и освоения недр. – с.89-92.

УДК 543.552.054.1

ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКАЯ ИДЕНТИФИКАЦИЯ АНТИАРИТМИЧЕСКИХ ПРЕПАРАТОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕТОДА ГЛАВНЫХ КОМПОНЕНТ И SIMCA - КЛАССИФИКАЦИИ

Храмилова А.В., Аничкова Ю. Г., Яркаева Ю.А., Зильберг Р.А.,
Сидельников А.В.

Башкирский государственный университет, г. Уфа, Россия

С использованием хемометрических методов анализа многомерных данных (SIMCA и МГК моделирование) при обработке результатов циклической вольтамперометрии изучена возможность идентификации антиаритмических препаратов, относящихся к классу β - адrenoблокаторов.

Нами показано, что трехэлектродная мультисенсорная система содержащая полиарилефталиды с различным числом дифениленоксидных фрагментов в полимерной цепи в качестве модификаторов позволяет с высокой степенью достоверности

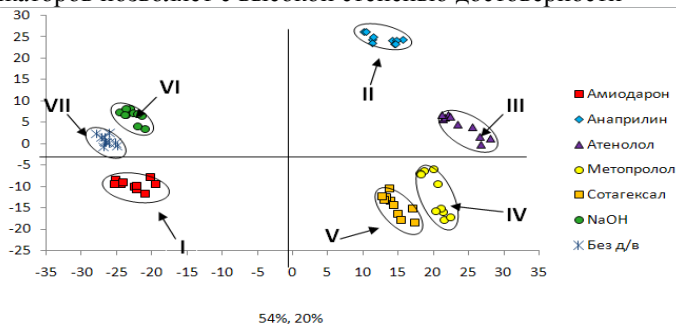


Рис.1. График счетов МГК-моделирования циклических вольтамперограмм амиодарона(I), анаприлина(II), атенолола(III), метопролола(IV), сотагексала(V), раствора наполнителя (VII) на фоне 0,1 М NaOH и фонового раствора(VI) на модифицированном стеклоглеродном электроде

идентифицировать действующие вещества ряда антиаритмических препаратов: амиодарона, анаприлина, атенолола, метопролола и сотагексала. Как показывают результаты МГК моделирования, использование полиарилефталидов позволяет обеспечить хорошее разделение сигналов откликов на плоскости главных компонент на графике счетов (рис.1) в случае всех изученных препаратов. SIMCA-

классификации позволяет распознавать антиаритмические препараты на основе различных действующих веществ со степенью достоверности не ниже 70%. При этом использование модификаторов позволяет проводить анализ лекарственных веществ без предварительной пробоподготовки и концентрирования.

УДК 543.555

**ИМПЕДАНСОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ АНИОННЫХ
ПОВЕРХОСТНО-АКТИВНЫХ
ВЕЩЕСТВ В ВОДЕ И ВОДНО-ОРГАНИЧЕСКИХ ЭМУЛЬСИЯХ**
Баймуратова Г.Р., Дубровский Д.И., Сидельников А.В., Майстренко В.Н.
ФГБОУ ВПО «Башкирский государственный университет», Россия, г.
Уфа

Пути повышения селективности методик определения в аналитической химии, как известно, разнообразны. Например, в потенциометрии разрабатывают мембраны для изготовления ион-селективных сенсоров, во многих других методах селективность повышают экстракцией или сорбцией веществ или сочетанием методов. Важнейшими задачами при этом остаются повышение селективности, чувствительности определения веществ при одновременном улучшении характеристик экспрессности, автоматизации для проведения on-line, in-line анализа. Первостепенно такие задачи необходимо решать при разработке методик определения и контроля загрязнителей, масштабно используемых в промышленности и быту. Одними из таких веществ являются поверхностно-активные вещества, которые широко используются в производстве косметико-гигиенических препаратов, антистатиков, кондиционеров для тканей, в медицине - в качестве дезинфекционных и антисептических средств, в нефтедобывающей промышленности для увеличения нефтеотдачи и др. В работе предложен новый способ определения ПАВ методом импедансной спектроскопии, позволяющий снизить нижний предел обнаружения ПАВ и уменьшить объемы исследуемых проб с возможностью проведения он-лайн анализа.

Импедансная спектроскопия - это метод исследования различных объектов, основанный на измерении и анализе зависимостей импеданса от частоты переменного тока. Важным преимуществом метода является высокая чувствительность измерений, отсутствие требований к селективности электродов, присутствию окрашенных компонентов, наличию гетерогенных фаз и др.

Нами разработаны электрохимические системы и хеометрические подходы к извлечению информации о содержании АПАВ в воде и водно-органических смесях методом импедансометрического титрования.

Спектры мнимой и действительной составляющих импеданса, регистрируемые онлайн в процессе титрования, преобразовывали методом главных компонент (ГК) в точки на плоскости ГК. Впервые показано, что вокруг КТТ точки на графике счетов МГК-моделирования формируются линейные участки, а перегиб кривых характеризует состояние эквивалентности титриметрической реакции между катионным и анионным ПАВ в процессе титрования. Рассчитаны метрологические характеристики предлагаемой методики определения ПАВ.

УДК-547.432.22.542.64

ДИАЛИЗ ХЛОРИДА НАТРИЯ С МОЗАИЧНЫМИ МЕМБРАНАМИ

Белякова Н.В., Бутырская Е.В., Нечаева Л.С.

Воронежский государственный университет, г. Воронеж, Россия

E-mail: antonynat@yandex.ru

Исследован перенос электролита NaCl различных концентраций через мозаичные мембраны АК-45, АК-30, АК-80.

Эксперимент проводили в двухкамерной ячейке с проточной начальной секцией и закрытой приемной секцией (концентрирование), разделенными мозаичной мембраной. Скорость подачи во всех случаях составляла 2,9 мл/мин. В приемной секции находилась дистиллированная вода. Максимальный перенос электролита наблюдается через АК-45.

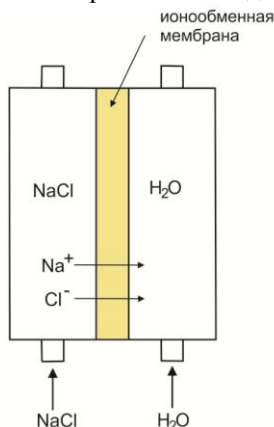


Рис 1. Проточная диализная ячейка

Для мембраны АК-45 при начальной концентрации $C_0 = 0.01$ моль/л за это время через мембрану переносится 10% , при $C_0 = 0.1$ моль/л – 6% электролита, а при $C_0 = 0,2$ моль/л - 8% электролита. За 5 часов для АК-45 концентрация электролита в приемной секции становится практически

равной исходной 0,0094 моль/л ($C_0 = 0,01$ моль/л). При $C_0 = 0,1$ моль/л за это же время через АК-45 переносится 0,0418 моль/л, что составляет только 41,8 % первоначальной концентрации; для $C_0 = 0,2$ моль/л переносится 0,0410 моль/л, что составляет 20,5% при первоначальной концентрации.

Известно, что перенос малых концентраций NaCl (~0.001 моль/л) через катионообменную мембрану МК-40 в Na-форме не наблюдается вследствие доннановского исключения электролита. Но через мозаичные мембраны перенос имеет место. Мы объясняем это следующим: заряженная ионообменная мембрана вследствие доннановского исключения не пропускает коионы (анионы для катионообменной мембраны, катионы для анионообменной мембраны). Катионообменная часть мозаичной мембраны отталкивая анионы пропускает катионы, а ее анионообменная часть отталкивая катионы пропускает анионы. Таким образом, условие электронейтральности внутри мембраны соблюдается и электролит переносится посредством молекулярной диффузии. Большая скорость потока для малых концентраций электролитов, возможно, обусловлена структурными особенностями мембраны, однако это требует дополнительных исследований. Во всех случаях мозаичные мембраны эффективны для переноса малых концентраций электролитов.

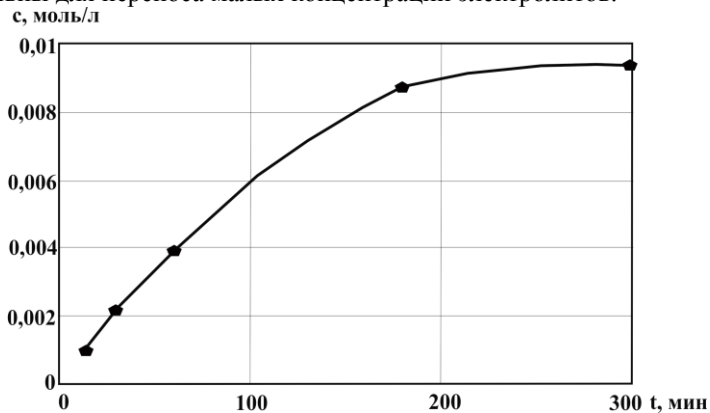


Рис. 2 Зависимость концентрации NaCl в приемной секции от времени ($C_0 = 0,01$ моль/л).

Максимальный перенос наблюдается через мембрану АК-45. При уменьшении (АК-30) или увеличении (АК-80) анионообменной доли перенос снижается и практически исчезает для "чисто" катионообменной и анионообменных мембран, что объясняется явлением Доннана

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания ВУЗам в сфере научной деятельности на 2014-2016 годы. Проект № 951.

УДК 58.01/07

ПЧЕЛЫ И ПРОДУКТЫ ПЧЕЛОВОДСТВА КАК БИОИНДИКАТОРЫ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ

Владимирец Е. С.

Башкирский государственный университет, г.Уфа, Россия

Продукты пчеловодства - мёд, прополис, цветочная пыльца, маточное молочко занимают среди продуктов питания особое положение. Они широко используются не только как пищевые продукты, но и как лекарственные средства в народной и официальной медицине. Разумеется, что качество и экологическая безопасность продуктов, используемых в лечебных целях, должны отвечать самым высоким требованиям.

Качество продуктов пчеловодства во многом зависит от состояния окружающей среды. К сожалению, пчеловоды-практики обычно не обращают внимания на значимость данной проблемы. Пасеки часто располагаются в населённых пунктах, вблизи промышленных предприятий и автомобильных дорог. Это негативно влияет на экологические параметры продуктов пчеловодства

Таким образом, отбор образцов пчел и продуктов пчеловодства обеспечивает ученых информацией, заслуживающей исключительного доверия. Речь идет о том, что пчелы или их продукты, как биоиндикаторы, несут на своем теле или во всех продуктах следы анализируемых вредных веществ.

Мы провели эксперимент, в котором разместили несколько семей пчел около оживленной трассы М5 1538 км. В течение 5 недель регулярно собирали пробы меда, умерших пчел и растений-медоносов, обильно посещаемых пчелами. В результате спектрального анализа всех этих образцов было установлено, что в меде, в пчелах и в пчелином молочке обнаружены следы кадмия, свинца и цинка, которые, при этом, однозначно коррелировали с содержанием этих веществ и в медоносах. Мы исследовали также состояние пчел и установили, что кадмий и цинк присутствовали больше на поверхности их тел (т.е. в хитиновом покрове), в то время как свинец был отмечен во внутренних органах, и концентрация этих веществ в течение всего эксперимента имела тенденцию к повышению. Содержание вредных веществ в меду было ниже, чем в остальных продуктах пчеловодства и в самих пчелах. Пчелы, как утверждают ученые, «фильтруют» мед.

ЭФФЕКТИВНОСТЬ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД, ПОСТУПАЮЩИХ В МАЛЫЕ РЕКИ КРАЙНЕГО СЕВЕРА

Дагаева Е.В., Кудашева Ф.Х.

ФГБОУ ВПО Башкирский Государственный Университет,
г. Уфа, РФ.

Среди водоохранных мероприятий особое место занимает проблема охраны малых рек. Малые реки могут деградировать и отмирать, особенно если они приближены к мощным потребителям..

Река Ирелях, (Западная Якутия, бассейн р. Виллой) протекает в многолетнемерзлых породах на самом севере умеренного пояса Северного полушария. В этом районе климат резко континентальный, зима очень холодная и долгая (7-8 месяцев), лето короткое, но достаточно тёплое. Река находится в зоне действия предприятий нефтяной, газодобывающей, горнодобывающей промышленности.

Очистные сооружения города принимают промышленные и хозяйственно-бытовые стоки и осуществляют выпуск очищенных сточных вод в р. Ирелях.

Для определения эффективности очистки сточных вод очистных сооружений проводился качественный и количественный анализ по основным показателям: уровень pH, содержание биогенных элементов, органических веществ и наиболее важных загрязняющих веществ, содержащихся в сточных водах, включая взвешенные вещества, фенолы, нефтепродукты, АПАВ, жиры, по методикам, допущенным для целей государственного и производственного экологического контроля.

Таким образом, на основе проведенных исследований по основным показателям очистка сточных вод сбрасываемых в реку Ирелях протекает в удовлетворительном режиме, за исключением некоторых показателей.

Наблюдается превышение допустимых концентраций загрязняющих веществ: по фосфат - ионам, нитрит - ионам, БПК₅, ионам аммония, фенолам, железу общему, нефтепродуктам, АПАВ, жирам.

Требуется усовершенствование системы очистки сточных вод, при этом необходимо, чтобы дополнительные использованные мероприятия должны быть практичными и не оказывающими негативного воздействия на окружающую среду.

Из анализа литературных данных по доведению эффективности очистки до требуемых показателей наиболее перспективными являются включение в технологическую схему очистки, блока доочистки с применением таких поглотителей как гидрогель, позволяющий снизить концентрацию соединений азота и фосфора, а так же интенсификация процессов путем стимулирования функционирующего биоценоза активного ила.

УДК 547.233.4:665.622.43.065.6

ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА ТВЕРДЫХ ОТХОДОВ КОЖЕВЕННОГО ПРОИЗВОДСТВА И СПОСОБОВ ИХ ОЧИСТКИ

Италмасова А.А., Хабибуллина Ф.Р, Кашаева С.Р., Бадикова А.Д.,
Умаров И.А.

Башкирский государственный университет, г. Уфа, Россия

В кожевенной промышленности образуется значительное (около 50% от массы сырья) количество отходов, в состав которых входят различные экологически опасные соединения, прежде всего соединения хрома.

В этой связи целью является исследование состава твердых отходов кожевенного производства, а также способов их очистки.

Определение состава отхода кожевенного предприятия – кожевенной стружки осуществлялось методом ЭДРФА рентгенофлуоресцентным спектральным методом анализа на спектрометре EDX-800HS фирмы Shimadzu [1,2]. В составе кожевенных отходов определены (% масс.): С - 80–85; Cl – 3,72–11,63; К - 0,2–0,87; Сг – 5,08; Р – 0,24–0,40; Fe – 0,04–0,42; Si – 1,70. Содержание соединений хрома согласовано с данными титриметрического и фотометрического методами анализа (4,78;5,1).

Следовательно, по результатам экспериментальной работы определено содержание соединений хрома в кожевенной стружке что, безусловно, превышает нормы ПДК (0,1 мг/л) и не позволяет использовать его вторично.

Очистка промотхода кожевенного производства от соединений хрома осуществлялось коагуляцией при использовании реагента сульфата железа (II). Эффективность очистки улучшается при увеличении соотношения «коагулянт : сток». Степень извлечения 92 % достигнута при концентрации коагулянта 0,2 % масс.

Литература:

1.ГОСТ Р 52962 – 2008. Вода. Метод определения содержания хрома (VI) и общего хрома. Введен 29.09. 2008. – М: Стандартинформ, С. 5 - 13.

2.ГОСТ 938.3 – 77. Кожа. Метод определения содержания окиси хрома. Введен 01.07. 1978. – М.: Стандартинформ, С. 2 – 3.

ОЦЕНКА СОРБЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ ПОЛИМЕРОВ С
МОЛЕКУЛЯРНЫМИ ОТПЕЧАТКАМИ ЖИРНЫХ КИСЛОТ

Кривоносова И.А., Дуванова О.В., Зяблов А.Н.
ФГБОУ ВПО «Воронежский государственный университет»,
г. Воронеж, Россия

В настоящее время поиск новых селективных сорбентов является актуальной задачей. К числу наиболее перспективных материалов относятся полимеры с молекулярными отпечатками (ПМО), которые получают все большее распространение не только в научных исследованиях, но и в химической, биологической и фармацевтической промышленности.

Целью работы была оценка сорбционной способности полимеров с молекулярными отпечатками пальмитиновой и олеиновой кислот.

В работе были синтезированы на основе полиимидов ПАК (ароматический сополимер 1,2,4,5-бензолтетракарбоновой кислоты и 4,4'-диаминодифенилоксида), РД (ароматический сополимер диангидрид дифенилоксид-3,4,3',4'-тетракарбоновой кислоты и ди(4-амино)фениловый эфир резорцина), ДФО (ароматический сополимер диангидрид дифенилоксид-3,4,3',4'-тетракарбоновой кислоты и фениловый эфир 4,4'-диаминодифенилоксида) полимеры сравнения (ПС) (производства ОАО МИПП НПО «Пластик», г. Москва), а также полимеры с молекулярными. В качестве молекул-шаблонов использовали пальмитиновую (Palmitic) и олеиновую кислоты (Oleic).

Для изучения сорбции жирных кислот использовали метод прямой кондуктометрии с помощью установки состоящей из конической колбы, внутри которой закреплен электрод, последовательно соединенный с кондуктометром, контроллером аналогового ввода, преобразователем интерфейсов, компьютером. Измерения проводили в on-line режиме.

Все полученные сорбенты были исследованы на предмет извлечения из спиртовых растворов жирных кислот, в присутствии которых был осуществлен их синтез. По полученным данным рассчитывали величины степеней извлечения ($R, \%$), значения коэффициентов распределения (D), а также импринтинг-фактора (IF).

Экспериментальные результаты указывают на то, что полимеры с молекулярными отпечатками жирных кислот на основе полиимида ПАК обладает лучшей способностью к молекулярному распознаванию (IF (ПМО_{ЧИПАК}-Palmitic) = 12,7, IF (ПМО_{ЧИПАК}-Oleic) = 8,5). А для ПМО на основе полиимидов РД и ДФО значения импринтинг-фактора менее 3.

Установлено, что ПМО на основе ПАК обладает лучшей сорбционной способностью, чем ПМО на основе РД и ДФО.

УДК 544.723: 577.161.3: 661.183

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРНО-МОРФОЛОГИЧЕСКИХ ОСОБЕННОСТЕЙ УПОРЯДОЧЕННЫХ КРЕМНИЙСОДЕРЖАЩИХ МАТЕРИАЛОВ НА СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ПО ОТНОШЕНИЮ К α -ТОКОФЕРОЛУ

Крижановская О.О., Карпов С.И., Селеменев В.Ф., Шаталов Г.В.

ФГБОУ ВПО «Воронежский государственный университет»,
г. Воронеж, Россия

В последнее десятилетие областью активных исследований является создание, изучение структуры нанопорядоченных материалов с высокоразвитой поверхностью, большим объемом пор и строгим распределением пор по размеру, возможностью варьирования их текстурных свойств путем изменения условий синтеза и модификации их поверхности. Указанные особенности позволяют использовать данный класс материалов в качестве селективных сорбентов по отношению к физиологически активным веществам. Целью данной работы являлось получение аналогов мезопористого упорядоченного кремнезема МСМ-41, изучение влияния их структуры на сорбционные свойства по отношению к α -токоферолу, а также сравнение сорбционных характеристик с традиционными сорбентами (силикагелем).

Для управления структурными характеристиками сорбента (упорядоченностью, удельной площадью поверхности, объемом и диаметром пор) был проведен синтез мезоструктурированных материалов с изменением состава и мольного соотношения компонентов реакционной смеси. Показано, что полученные материалы характеризуются достаточно высокими величинами удельной площади поверхности ($\sim 1000 \text{ м}^2/\text{г}$) и диаметром пор 2-6 нм. При этом упорядоченная гексагональная структура, характерная для материалов этого класса, сохраняется.

Изучение кинетических и равновесных параметров сорбции α -токоферола на полученных материалах, а также силикагеле показало, что упорядоченная структура и довольно большой размер пор обеспечивают высокую скорость массопереноса вещества на исследуемых материалах. Степень извлечения вещества из раствора составляет от 50 (силикагель) до 80% (мезопористые материалы) в соответствии с возрастанием величин удельной площади поверхности и размера пор используемых сорбентов.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СИНТЕТИЧЕСКИХ КРАСИТЕЛЕЙ
МОДИФИЦИРОВАННЫМИ ПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕСКИМИ
СЕНСОРАМИ

Музашвили А.С., Хальзова С.А., Зяблов А.Н.
ФГБОУ ВПО «Воронежский государственный университет»,
г. Воронеж, Россия

Для сохранения, улучшения и придания продуктам определенного цвета и внешнего вида производители используют синтетические, натуральные и идентичные натуральным пищевые красители. В настоящее время синтетические красители благодаря термостабильности широко применяются в различных продуктах, поскольку окрашиваемый ими продукт можно подвергать всем необходимым технологическим операциям, в том числе пастеризации, стерилизации, охлаждению и замораживанию. Степень опасности пищевых добавок зависит от различных факторов и в первую очередь от концентрации. Именно поэтому предельно допустимая концентрация пищевых добавок жестко нормируется санитарными нормами.

Целью работы было определение красных пищевых красителей (Е122, Е123, Е127) в безалкогольных жидкостях с помощью модифицированного пьезоэлектрического сенсора.

При выполнении эксперимента использовали пьезоэлектрические кварцевые резонаторы АТ-среза (угол $35^{\circ}25'$) с серебряными электродами диаметром 5 мм и толщиной 0,3 мм (производство ОАО «Пьезокварц», Москва) с номинальной резонансной частотой 4 МГц. Для модификации электродов пьезокварцевых резонаторов использовали полимеры на основе частично имидизированной полиамидокислоты (ПАК) АД-9103 ТУ-6-19-283-85 производства ОАО МИПП НПО «Пластик», г. Москва. В качестве молекул-шаблонов использовали красители Е122 - азорубин (кармуазин), Е123 - амарант, Е127 - эритрозин.

С помощью пьезосенсоров, модифицированных полимерами с молекулярными отпечатками были проанализированы соки: вишневый «Фрутмотив», нектар «Губка боб», вишня свежесжатая, «Я». По полученным данным было установлено, что в соках «Фрутмотив» и «Я» содержится краситель Е123.

Разработанные сенсоры с молекулярными отпечатками чувствительны к тому красителю, который использовался в качестве шаблона при модификации поверхности сенсоров. Предложенный способ позволяет контролировать содержание синтетических красителей в безалкогольных напитках.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОГО СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА ПОЧВ ПРОМЫШЛЕННЫХ ЗОН

Сабирова А.Т., Кашаева С.Р., Ялалова Р.А., Бадикова А. Д.
Башкирский государственный университет, г.Уфа, Россия

Одним из основных источников загрязнения почв являются производственные стоки и отходы. Микробиологическое состояние почв под воздействием избытка ионов тяжелых металлов ТМ: Cu, Zn, Fe, Pb, Ti и других загрязнителей также претерпевает изменение, кроме того весьма актуален вопрос создания экологических паспортов предприятий, в котором указаны нормы выбросов токсичных веществ [1]. Следовательно, мониторинг почв промышленных площадок необходим. Для этого широко используются химические методы анализа, однако, большинство из них имеют ряд существенных недостатков: длительная пробоподготовка, большой расход реагентов, погрешность, вызванную влиянием мешающих компонентов.

В этой связи целью работы явилось определение элементного состава почв некоторых промышленных площадок энергодисперсионным рентгенофлуоресцентным методом анализа (ЭДРФА), подбор оптимальных условий, пробоподготовки почв, исследование элементного состава .

В качестве объектов исследования использовались почвы производственных площадок ОАО Башнефть «Новыйл», ОАО «УГОК». Образцы почв анализировались энергодисперсионным рентгенофлуоресцентным спектральным методом анализа на спектрометре EDX–

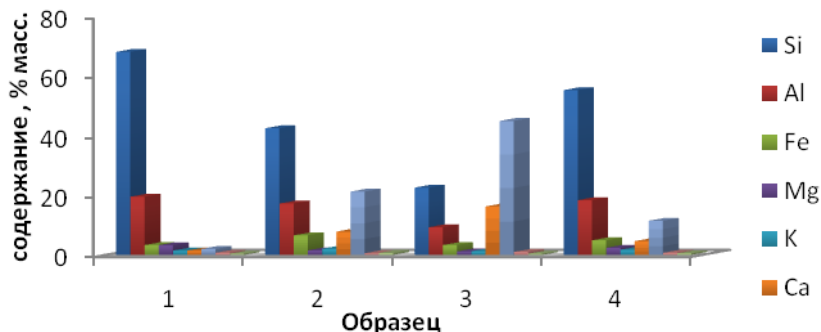


Рис.1. 1 – ОАО Башнефть «Новыйл», 2 ,3 – ОАО «УГОК» (1,2), 4 – стандарт

Условия анализа: канал [Ti-U], [C-Sc], [S-K], коллиматор 5 мм, атмосфера вакуум.

800HS фирмы Shimadzu. Усреднение состава почв осуществлялось растиранием в ступке и прокаливанием при $t=130^{\circ}\text{C}$, пробоподготовку проводили прессованием порошкообразных образцов почв в таблетки на подложке борной кислоты с использованием пресс – форм ($d=27$ мм). Суть метода заключается в снятии рентгеновских спектров, которые излучают элементы, спектры как атомные массы являются характерными для каждого элемента, по интенсивности спектра определяется процентное содержание элемента. Подбирали оптимальные условия проведения анализа с использованием стандартного образца почвы. При выбранных условиях проанализировали образцы почв (рис 1.)

Количественное содержание их варьируется от 2 до 70 %.

Для подтверждения результатов эксперимента параллельно осуществлялся анализ комплексонометрическим титрованием и атомно-абсорбционным методом с предварительной минерализацией почв, полученные концентраты исследовали на содержание железа (таб. 1)

Образец	Содержание Fe, % масс.		
	Рентгено– флуоресцентный метод	Титриметрический комплексоно- метрический метод	Атомно - абсорбционн ый метод
ОАО «Новыйл»	3,2±0,02	3,1±0,04	3,5±0,03
ОАО «УГОК»(1)	6,5±0,03	7,2±0,04	6,4±0,05
ОАО «УГОК»(2)	3,1±0,04	2,3±0,06	3,6±0,05

Сравнительный анализ 3х независимых методов показал, что результаты рентгенофлуоресцентного спектрального анализа почв ОАО Башнефть «Новыйл» и ОАО «УГОК» сопоставимы с гостированными и широко используются в лабораторной практике промышленных предприятий.

Список литературы

1. Воробьева Л.А. Теория и практика химического анализа почв. - М.: ГЕОС, 2006.- 400 с

ИССЛЕДОВАНИЕ ИНГИБИРУЮЩИХ СВОЙСТВ ГЛИНИСТЫХ
БУРОВЫХ РАСТВОРОВ РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНЫМ
СПЕКТРАЛЬНЫМ МЕТОДОМ АНАЛИЗА

Садритдинов А.Р., Ялалова Р.А., Бадикова А.Д., Шарипов Т.В.

Башкирский государственный университет, г.Уфа, Россия

В настоящее время часто встречаются пласты со сложными геологическими условиями, при которых легко происходят осложнения и аварии, в случае применения некачественных буровых растворов. Также проблемами при использовании глинистых буровых растворов являются токсичность применяемых реагентов, коррозия бурильного оборудования и разбухание глин. Разбухание может мешать течению раствора или прохождению бурового инструмента. Кроме того, разбухание может привести к разрушению стенки. Данные проблемы могут быть решены с помощью силикатных буровых растворов.

Силикатный буровой раствор – это раствор, содержащий в качестве ингибирующей добавки силикат натрия или калия. Применяются они для повышения устойчивости ствола скважины при разбуривании осыпающихся и неосыпающихся пород. Для повышения качества и снижения стоимости буровых растворов были изучены ингибирующие свойства опытных образцов, полученных на основе метасиликатного полупродукта, содержащего примеси фторида натрия [1].

В этой связи, целью работы стало исследование свойств и анализ глинистых буровых растворов с введением метасиликатной добавки и возможность использования метасиликатного отхода химического производства в составе глинистых буровых растворов.

Эксперимент осуществлялся на приборе EDX-800HS фирмы Shimadzu с программным обеспечением, с рентгеновской трубкой с родиевым анодом (напряжение 15-50кВ, ток 20-1000 мкА) в атмосфере вакуума, при варьировании коллиматора 1-10 мм и времени измерения 10-15 мин, использовании каналов [Rh-Cd], [Zn-As, Pb], [Cr-Fe], [S-K]. Анализ подвергались металлические пластинки марки Ст-3, в которых определялась потеря массы за время пребывания их в ингибированной и неингибированной испытуемых средах с последующей оценкой защитной способности ингибитора по изменению массы пластинок и скорости коррозии.

Результаты представлены на рис. 1.

Согласно полученным результатам, показано, что добавка опытных образцов в количестве 1,5-5 % масс. позволяет обеспечить защитный эффект 69-92 %, что также согласуется с гостированными методами анализа (гравиметрический метод осуществлялся по ГОСТ 9.506-87), при

этом скорость коррозии – $0,01 \cdot 10^{-8}$ – $0,09 \cdot 10^{-8}$ г·м⁻²·ч⁻¹. Методом ЭДРФА показано, что во всех экспериментальных пробах не выявлен кислород, что обуславливает хорошие ингибирующие свойства добавок, в отличие от холостого опыта.

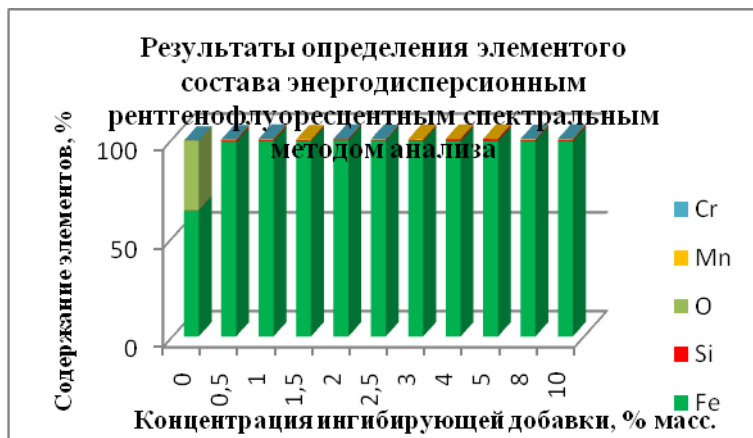


Рис.1. Содержание элементов в опытных образцах

Таким образом, показана возможность использования метасиликатного полупродукта химического производства в качестве ингибирующей добавки в составе буровых растворов.

Список литературы

1. Ли Цзиньян. Перспективы и современный опыт применения силикатов щелочных металлов при бурении скважин // Нефтегазовое дело: электронный научный журнал. – 2012. – №3 [Электронный ресурс]. URL: http://www.ogbus.ru/authors/Jinyang/Jinyang_1.pdf
2. Садритдинов А.Р., Ялалова Р.А., Кашаева С.Р., Куляшова И.Н., Бадикова А.Д. Определение степени защиты метасиликатной ингибирующей добавки к буровому раствору. // Научное и экологическое обеспечение современных технологий. Материалы I Всероссийской конференции молодых ученых. Уфа, 2015. – 158 с.

АДСОРБЦИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ МОЛЕКУЛ НА
ВЫСОКОУПОРЯДОЧЕННОМ СОРБЕНТЕ МСМ-41 И ЕГО
МОДИФИЦИРОВАННЫХ АНАЛОГАХ

Сухарева Д.А., Салихова Г.Р., Вальмиев А.И.

Башкирский государственный университет, г.Уфа, Россия

Одними из наиболее перспективных адсорбентов являются материалы типа МСМ-41. Для устранения их излишней гидрофильности применяется дериватизация поверхности различными неполярными группами. В работе изучены физико-химические характеристики адсорбции органических молекул, в том числе энантиомеров, на высокоупорядоченном сорбенте МСМ-41 и его модифицированных аналогах..

В качестве неподвижной фазы использовались мезопористый силикагель МСМ-41, модифицированные метильными и фенильными группами сорбенты МMet и MDC, а также модифицированный меламинам МMet. Удельные удерживаемые объёмы определялись в режиме бесконечного разбавления проб на хроматографе «Цвет 500М» с детектором по теплопроводности. Все сорбенты кондиционировались при температуре 170°C.

Для оценки полярности изучаемых адсорбентов строилась зависимость ΔF адсорбции от поляризуемости *n*-алканов. Вклад различных типов взаимодействий в энергию специфических взаимодействий оценивался методом линейного разложения энергии адсорбции. Функция неоднородности рассчитана методом асимптотически корректной конденсационной аппроксимации.

Было обнаружено, что полярность МСМ-41 ниже, чем в случае с C-120. В результате модифицирования МСМ-41 метильными и фенильными группами полярность поверхности уменьшается, причём образец МMet несколько менее полярен, чем MDC. Снижение полярности в результате модифицирования в основном обусловлено ослаблением индукционных и ориентационных взаимодействий. После модифицирования поверхность сохраняет способность к образованию водородных связей.

Показано, что геометрическая неоднородность поверхности для сорбента МСМ-41 отсутствует. В результате метилирования однородная структура МСМ-41 практически не нарушается, а после модифицирования фенильными группами поверхность становится неоднородной.

При исследовании сорбента МMet, модифицированного меламинам обнаружено, что при переходе от *n*-октана к изо-октану термодинамические функции сорбции на модифицированном меламинам

ММет возрастают, а на исходном уменьшаются. Это свидетельствует о наличии размерных эффектов на поверхности данного образца.

Также было обнаружено, что для ($\pm$)-лимоненов значения удельных удерживаемых объемов, измеренные в температурном диапазоне 150-170°C имеют отличающиеся значения для (+)-изомера и (-)-изомера.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 14-03-31025 мол а), Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках базового государственного задания (проект № 2522), а также гранта Республики Башкортостан для молодых учёных и молодёжных научных коллективов за 2015 год.

УДК 543.054:547.466

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЖИРНЫХ КИСЛОТ В МАСЛАХ ПЬЕЗОСЕНСОРАМИ НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕРОВ С МОЛЕКУЛЯРНЫМИ ОТПЕЧАТКАМИ

Удовика Т.В., Дуванова О.В., Зяблов А.Н.

ФГБОУ ВПО «Воронежский государственный университет»,
г. Воронеж, Россия

Сегодня во всем мире большим спросом пользуются растительные масла. Главным критерием идентификации, оценки потребительских свойств и биологической ценности растительных масел является их жирно-кислотный состав. На сегодняшний день актуальным является разработка экспресс-метода оценки качества и идентификации растительных масел.

Целью работы было определение олеиновой и пальмитиновой кислот в растительных маслах пьезосенсорами на основе полимеров с молекулярными отпечатками (ПМО).

При выполнении эксперимента использовали пьезоэлектрические кварцевые резонаторы АТ-среза с серебряными электродами с номинальной резонансной частотой 4,607 МГц. Для модификации электродов использовали полимеры на основе частично имидизированной полиамидокислоты (ЧИПАК) (смесь исходных мономеров 1,2,4,5-бензолтетракарбоновой кислоты и 4,4'-диаминодифенилоксида) производства ОАО МИПП НПО «Пластик», г. Москва.

Получены сенсор модифицированный полимером сравнения (ПС_{ЧИПАК}), сенсор на основе ПМО олеиновой (ПМО_{ЧИПАК}-Oleic) кислоты и сенсор на основе ПМО пальмитиновой (ПМО_{ЧИПАК}-Palmitic) кислоты.

При оценке свойств ПМО сравнивали значения импринтинг-фактора (IF). Для модифицированных сенсоров импринтинг-фактор имеет следующие значения: для ПМО_{ЧИПАК}-Oleic IF = 6,4; для ПМО_{ЧИПАК}-Palmitic IF = 7,8.

Модифицированные пьезоэлектрические сенсоры апробированы при анализе оливкового масла "Maestro de Oliva", льняного и рапсового масел. Правильность определения жирных кислот проверено методом «введено – найдено». В качестве метода сравнения использовали хромато-масс-спектрометрию (хромато-масс-спектрометрический комплекс Agilent Technological 7890B GC Systems с детектором Agilent Technological 5977A MSD). Разность результатов определения кислот пьезоэлектрическим сенсором и методом хромато-масс-спектрометрии не превышает 10 %.

Полученные результаты указывают на возможность применения сенсоров с молекулярными отпечатками жирных кислот на основе ЧИПАК в области контроля качества и безопасности масложировых продуктов.

УДК 544.51:535.37

ПЛАЗМОН-УСИЛЕННАЯ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК CdSe/CdS ВБЛИЗИ СЛОЯ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА

А.А. Нугаева, Р.Р. Шамилов, А.Л. Степанов, Ю.Г. Галяметдинов
Казанский национальный исследовательский технологический университет (КНИТУ), кафедра физической и коллоидной химии 420015
Казань, ул. К. Маркса 68, E-mail: xepbern2012@mail.ru

Представлены результаты исследований многослойных тонкопленочных структур, состоящих из слоя гибридных квантовых точек CdSe/CdS ядро/оболочка нанесенных на поверхность кварцевого стекла, содержащие в приповерхностной области наночастицы серебра, полученные методом ионной имплантации [1]. Наночастицы серебра характеризуются оптическим поглощением вследствие проявления локализованного поверхностного плазмонного резонанса.

Целью работы стало изучение влияния локализованного плазмонного поля НЧ серебра на люминесцентные характеристики квантовых точек (КТ). Для этой цели использовались гибридные КТ CdSe/CdS с зеленым светом излучения, полученные ранее по коллоидному методу синтеза в водно-органических средах [2]. Исследована зависимость интенсивности люминесценции слоя квантовых точек от их расстояния до поверхности кварца с металлическими наночастицами. Это стало возможным за счет предварительного нанесения слоя полимера ПММА необходимой толщины на кварцевую подложку с наночастицами серебра (исследуемый образец) и без них (контрольный образец).

Наблюдены эффекты тушения и повышения интенсивности фотолюминесценции квантовых точек при ее возбуждении в спектральной области плазмонного поглощения наночастиц серебра.

Определено оптимальное расстояние между слоями для максимального проявления эффекта усиления фотолюминесценции квантовых точек в ближнем плазмонном поле металлических наночастиц.

Исследования показали, что максимальное усиление интенсивности люминесценции КТ достигается на расстоянии 140 нм слоя с наночастицами серебра. Использование слоя ПММА привело к увеличению интенсивности люминесценции до 50% при длине волны возбуждения 388 нм.

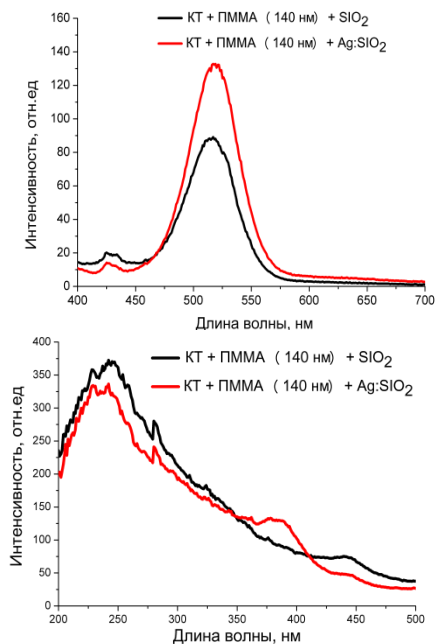


Рис. 1. Спектры люминесценции ($\lambda_{\text{возб.}} = 388 \text{ нм}$) и возбуждения исследуемых образцов ($\lambda_{\text{изл.}} = 515 \text{ нм}$).

Усиление люминесценции происходит за счет увеличения интенсивности возбуждения КТ, в результате повышенного рассеяния света НЧ серебра, из-за их плазмонного возбуждения. Это подтверждается спектрами возбуждения образцов, согласно которым усиление люминесценции происходит в пределах 350-410 нм, что соответствует наиболее интенсивным значениям полосы плазмонного резонанса НЧ серебра [1].

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Минобразования № 4.323.2014/К.

Литература

1. А.Л. Степанов, Фотонные среды с наночастицами, синтезированными ионной имплантацией. Саарбрюккен: Lambert Acad. Publ., 2014. С. 17-119.
2. Р.Р. Шамилов, Р.Р. Гарайшина, Ю.Г. Галяметдинов, Синтез и люминесцентные свойства гибридных квантовых точек CdSe/CdS в водно-органических средах // Вестник Казанского Технологического Университета. Т. 17, № 7. С. 60-63 (2014).

УДК 543.552.054.1

ДИАГНОСТИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ДЛЯ ЭКСПРЕСС-КОНТРОЛЯ ПОДЛИННОСТИ ЛЕКАРСТВЕННЫХ СРЕДСТВ НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПОЛИАРИЛЕНФТАЛИДАМИ ЭЛЕКТРОДОВ

Яркаева Ю.А., Зильберг Р.А., Аничкова Ю.Г., Сидельников А.В.
Башкирский государственный университет, г.Уфа, Россия

В последние годы наблюдается тенденция к подделке лекарственных препаратов. Производство и продажи контрафакта в мире растут ужасающими темпами. ВОЗ относит к контрафактным препаратам те вещества, которые содержат компоненты, не присутствующие в исходной рецептуре производителя «легальных» лекарств, а также содержащие на упаковке неверные сведения. Особую опасность представляют контрафактные лекарства, предназначенные для лечения сердечнососудистых, мочеполовых, желудочно-кишечных, раковых заболеваний. По сравнению с показателями 2013 года сообщаемость о нежелательных реакциях лекарственных препаратов увеличилось на 25%. В связи с этим возникает необходимость разработки новых методов экспресс-контроля подлинности лекарственных препаратов.

Для фармацевтического анализа, как правило, используют методы УФ-, видимой и ИК-спектроскопии, ядерный магнитный резонанс (ЯМР), высокоэффективная жидкостная хроматография (ВЭЖХ), газовая хроматография, масс-спектрометрия и др. При несомненных достоинствах эти методы зачастую не решают проблем идентификации и экспресс-оценки качества лекарственных средств в целом. Кроме того, они не всегда позволяют получить ответ о подлинности лекарственных средств и источниках их поступления на рынок. Нами предложен совершенно новый подход к идентификации антиаритмических препаратов, который на порядок дешевле, более прост в использовании и не требует высококвалифицированных специалистов. Особенностью проекта является применение вольтамперометрических сенсоров типа

«электронный язык», позволяющих устанавливать не только природу и содержание лекарственных веществ в присутствии других электроактивных и неэлектроактивных компонентов, но и различать лекарственные формы различных фирм-производителей без выделения действующих веществ. Предложенная методика идентификации лекарственных препаратов основывается на последовательном применении модифицированных электродов с перекрестной чувствительностью. Предложено применение трех разновидностей полиарилефталидов с различным соотношением электроакцепторных и электродонорных (терфениленовых и дифениленоксидных, соответственно) фрагментов. Полученные результаты обрабатываются хемометрически на программном обеспечении Chemometrics Add-In для Microsoft Office Excel.

Каждый полимер по отношению к определенному веществу (лекарственному средству) в отдельности не обладает селективностью, но в совокупности они обладают перекрестной чувствительностью (кросс-чувствительность), что в комплексе с хемометрической обработкой данных (МГК-моделирование, ПЛС, SIMCA-классификация) позволяет создать образы исследуемых препаратов. Полученные образы сравниваются со стандартными образцами из приложенного банка данных. В результате это дает качественную характеристику лекарств.

Показано, что аналитические характеристики разработанных методик идентификации позволяют с высокой вероятностью идентифицировать природу анализируемого образца и контролировать его качество.

УДК 542.943-92

КИНЕТИКА ОКИСЛЕНИЯ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА
ПРИ СОВМЕСТНОМ ВОЗДЕЙСТВИИ ОЗОН-КИСЛОРОДНОЙ СМЕСИ
И ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА

Амирова Р.Р., Кутлугильдина Г.Г., Зимин Ю.С.

Башкирский государственный университет, г. Уфа, Россия

Ранее [1] было показано, что окисление поливинилового спирта (ПВС) под действием O_3 - O_2 -смеси и пероксида водорода сопровождается окислительной деструкцией и функционализацией образующихся продуктов. Было установлено [1], что в изученных реакционных системах «ПВС + O_3 + O_2 + H_2O » и «ПВС + H_2O_2 + O_2 + H_2O » карбоксильные группы накапливаются со временем t по следующему закону:

$$[-COOH] = a \cdot t + b \cdot t^2$$

где a и b – эффективные параметры, характеризующие, соответственно, первый и второй каналы накопления -COOH групп. При этом совместное воздействие двух окислителей изучено не было.

В связи с этим, настоящая работа посвящена изучению окислительных превращений ПВС в водной среде при совместном воздействии O_3 - O_2 -смеси и H_2O_2 . За кинетикой процесса следили по накоплению карбоксильных групп, уменьшению массы осадков окисленных фракций ПВС и изменению характеристической вязкости водных растворов полимеров.

Установлено, что совместное действие двух окислителей (O_3 - O_2 -смесь и H_2O_2) не приводит к изменению закономерностей накопления -COOH групп. Показано, что с увеличением $[H_2O_2]_0$ в реакционной системе «ПВС + O_3 + O_2 + H_2O_2 + H_2O » параметры a и b линейно возрастают. Полученный результат объяснен увеличением скорости инициирования радикальных процессов при введении пероксида водорода как дополнительного инициатора. Изучение температурной зависимости параметров a и b позволило определить активационные параметры процессов накопления карбоксильных групп.

В настоящей работе изучено влияние условий проведения процесса на степень деструктивных превращений поливинилового спирта. Показано, что деструктивным превращениям полимера способствуют увеличение времени окисления, повышение температуры и увеличение начальной концентрации пероксида водорода в реакционной системе «ПВС + O_3 + O_2 + H_2O_2 + H_2O ».

Работа выполнена при поддержке проекта № 4.299.2014/К, исполняемого в рамках проектной части госзадания Минобрнауки РФ в сфере

научной деятельности, и гранта РФФИ (проект 14-03-97026 р_поволжье_a).

Список литературы

1. Zimin Yu.S., Borisov I.M., Borisova N.S., Mustafin A.G. Oxidation and destruction of polyvinyl alcohol in the aqueous phase // International Journal of Chemical Kinetics. 2013. V. 45, № 12. P. 821-831.

УДК 535.372

ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ПЛЁНОК ПОЛИДИФЕНИЛЕНФТАЛИДА СЕНСИБИЛИЗИРОВАННОГО КОМПЛЕКСАМИ ТЕРБИЯ

Патрушев Н. В. *, Антипин В. А. **

*Башкирский государственный университет (г. Уфа, РФ)

**Уфимский институт химии Российской академии наук (г. Уфа, РФ)

В молекулярной электронике и прикладной синтетической химии является актуальным расширенный поиск новых материалов для создания электролюминесцентных органических диодов (OLED), пригодных в качестве базовых элементов различных электролюминесцентных устройств (дисплеев, экономичных и эффективных источников света).

Изготовлены и исследованы плёнки полидифениленфталида (ПДФ) с 3%-ой добавкой по массе комплексных соединений: Tb(ПТФА)₃*ДАМ, Tb(ПТФА)₃*ПДАМ, Tb(ПТФА)₃*ФДАМ. Плёнки изготовлены из раствора хлороформа методом полива. Измерение спектров испускания люминесценции проводилось на спектрофлуориметре CM2203 (Solar) при длинах волн пиков поглощения ПДФ ($\lambda_{\text{возб}} = 270\text{nm}$) (рис.1) и лигандов комплексов Tb ($\lambda_{\text{возб}} = 335\text{nm}$) (рис.2).

Спектры испускания пленок ПДФ Tb³⁺T20 (Ех: 270нм; Ех5нм; Ет: 1нм) ш1 оч быстр чвысок
отн. ед.

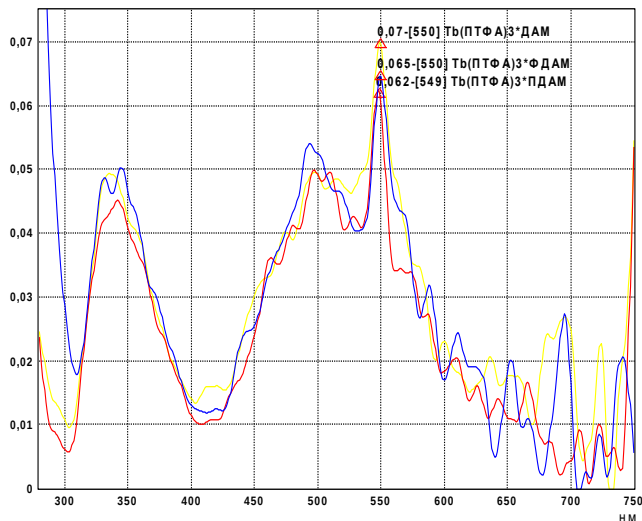


Рисунок 1. Спектры испускания пленок с добавкой комплексных соединений Tb³⁺ при $\lambda_{\text{возб}}=270$ нм.

Спектры испускания пленок ПДФ Tb³⁺T20 (Ех: 335нм; Ех5нм; Ет: 1нм) ш1 оч быстр чвысок
отн. ед.

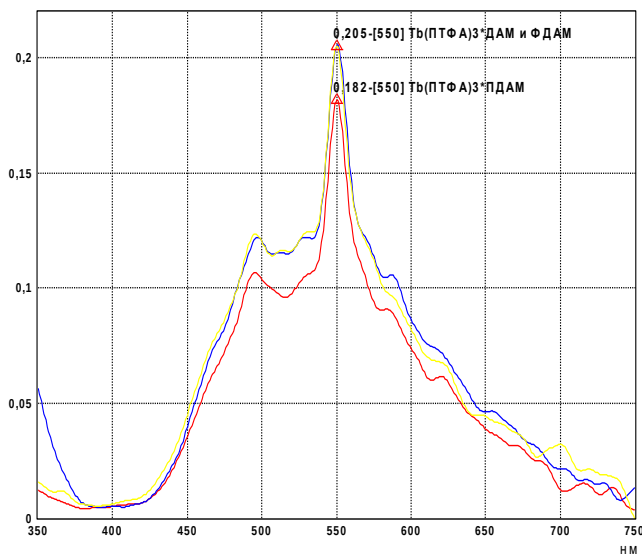


Рисунок 2. Спектры испускания пленок с добавкой комплексных соединений Tb³⁺ при $\lambda_{\text{возб}}=335$ нм

Выявлено, что В спектрах испускания комплексов Tb(III) (Tb(ПТФА)₃*ДАМ, Tb(ПТФА)₃*ПДАМ, Tb(ПТФА)₃*ФДАМ) спектры отличаются по интенсивности незначительно, но самым ярким здесь является Tb(ПТФА)₃*ДАМ, так как перенос энергии от диантипирилметана (ДАМ) к иону Tb⁺³ происходит эффективнее, чем от его пропил- (ПДАМ) и фенил-(ФДАМ) производных. Снижение эффективности передачи энергии возможно связано с колебаниями в пропил- и фенил- заместителях СН-групп [1]. Максимум интенсивности приходится на область 550 нм. Установлено, что интенсивность свечения зависела от длины волны возбуждающего луча - при $\lambda_{\text{возб}} = 270\text{ нм}$ она ниже, чем при $\lambda_{\text{возб}} = 335\text{ нм}$. Проведено обсуждение полученных результатов.

Автор благодарит за предоставленные образцы полимеров д.х.н. Салазкина С.Н. и комплексов РЗЭ д.х.н. Мешкову С.Б.

1. Мешкова С.Б., Кириак А.В., Топилова З.М., Левшов С.М. Способы повышения чувствительности люминесцентного определения лантанидов с использованием их комплексных соединений // Вестник Харьковского национального университета 2008. №820 – С. 59-75.

УДК 544.653.2/3

АНТИОКСИДАНТНЫЕ СВОЙСТВА ГИДРОКСИЗАМЕЩЕННЫХ ТЕТРАФЕНИЛПОРФИНОВ

Бортник А. Н.¹, Тесакова М. В.², Парфенюк В.И.²

¹Костромской государственный университет им. Н.А. Некрасова,
Кострома, Россия

²Институт химии растворов им. Г. А. Крестова РАН, Иваново, Россия

На сегодняшний день одной из важнейших задач современных исследований является поиск новых антиоксидантов, способных «гасить» свободные радикалы, предотвращая окислительный стресс. Ускорение перекисного окисления липидов в клетках и образование активных форм кислорода и свободных радикалов приводит к разрушению клеточных мембран и старению организма. Особый интерес представляет изучение антиоксидантных свойств соединений порфиринового ряда.

Широко известно, что природные порфирины представляют собой макрогетероциклические соединения, которые играют важную роль в метаболизме живых организмов. Примерами могут служить железо-содержащий порфирин гема крови (гемоглобина) и магний-содержащий

порфирин (хлорин), обнаруженный в хлоропластах [1, 2]. В представленной работе синтезированы производные тетрафенилпорфина, имеющие гидроксильную группу, и изучена антиоксидантная активность синтезированных порфиринов в реакции со свободным радикалом 2,2-дифенил-1-пикрилгидразилом (DPPH). Для оценки антиоксидантной активности порфиринов использовали метод циклической вольтамперометрии (ЦВА). В работа изучены следующие соединения порфиринового ряда: тетрафенилпорфин, 5,10,15,20-тетракис(4-гидроксифенил)порфин, 5,10,15,20-тетракис(3-гидроксифенил)порфин, 5,10,15,20-тетракис(4-гидрокси-3,5-ди-трет-бутилфенил)порфин, 5,10,15,20-тетракис(4-гидроксидиметиленоксифенил)порфин и 5,10,15,20-тетракис[4-(4-гидроксibuтилокси)фенил]порфин.

На рис. 1 представлены структурные формулы всех исследованных порфиринов. Наличие в молекуле порфиринов гидроксильной группы с подвижным атомом водорода предполагает наличие у них антиоксидантных свойств, подобно фенольным антиоксидантам [3], поскольку один из вероятных механизмов антиоксидантного действия порфиринов, имеющих гидроксильную группу, заключается в передаче водорода свободным радикалам.

При циклировании раствора DPPH в интервале потенциалов от -0,1 до +1,4 В на ЦВА наблюдаются четыре одноэлектронные обратимые волны, отвечающие обратимому восстановлению и окислению радикала [4]. Для изучения реакции порфиринов с DPPH, к раствору DPPH с концентрацией $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л добавляли раствор порфирина той же концентрации в разных объемных соотношениях. Из уравнения Шевичика–Рэндлса [5] $I_p = 2,69 \cdot 10^5 \cdot z^{3/2} S D^{1/2} v^{1/2} C_i^0$ следует, что при заданной поверхности электрода и скорости развертки потенциала отношение токов пиков восстановления (окисления) DPPH в ходе реакции равно отношению концентраций: $I/I_0 = C/C_0$, где I – значение тока в пике при данной концентрации DPPH C , I_0 – значение тока в пике при начальной концентрации DPPH C_0 . Следовательно, изменение величины тока в пике окислительно-восстановительного процесса определяется изменением концентрации DPPH и может служить для оценки антиоксидантной активности вступающего в реакцию вещества.

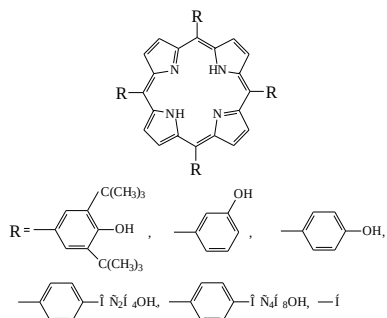


Рис. 1

По результатам проведенных исследований показано, что все исследованные порфирины обладают антиоксидантными свойствами, за исключением незамещенного тетрафенилпорфина. Наибольшей антирадикальной активностью по отношению к DPPH обладает 5,10,15,20-тетракис(4-гидроксифенил)порфин и 5,10,15,20-тетракис(4-гидроксидиметиленоксифенил)порфин. Один из вероятных механизмов антиоксидантного действия исследованных соединений связан с гомолитическим отрывом водорода от гидроксильной группы фенильного кольца.

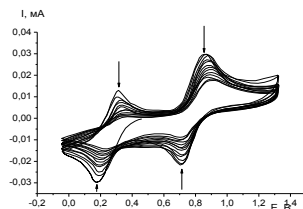


Рис. 2 ЦВА раствора DPPH при добавлении $\text{H}_2\text{T}(3\text{-OHPh})\text{P}$ в этаноле.

Список литературы

1. Milgrom L. R. The Colours of Life. An Introduction to the Chemistry of Porphyrins and Related Compounds. - Oxford University Press, 1997. 256 p.
2. Dolphin D. The Porphyrins. - NY: Academic Press, 1978. V.5. 548 p.
3. Milaeva E. R., Shpakovsky D. B., Gracheva Y. A., *et al.* // *Dalton Trans.* 2013. 42. 6817–6828.
4. Solon E., Bard A.J. // *J. Amer. Chem. Soc.* 1964. V. 86. P. 1926.
5. Галус З. Теоретические основы электрохимического анализа. - М.: Мир, 1974. 552 с.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ (№13-03-00087).

УДК 544.543

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ АДсорбЦИИ ОРГАНИЧЕСКИХ МОЛЕКУЛ НА ПИРИМИДИНОФАНЕ

Гайнуллина Ю.Ю., Гуськов В.Ю.

Баширский государственный университет г. Уфа.

Как известно, урати́лы растворяются в воде, а полости в супрамолекулярной структуре образуются за счет водородных связей, что делает их недостаточно стабильными. Поэтому представляют интерес

нерастворимые в воде модификаторы, обладающие высокой стабильностью и селективностью по отношению к молекулам изомеров. В данной работе в качестве такого модификатора предлагается использовать макроциклическое соединение, содержащие 6-метилурациловые фрагменты, 7,19-диаза-7,19-диэтил^{1,2,6,13,13⁴}тетраоксо-1⁴,13⁶-диметил-1(1,3),13(1,3)-дипиримидинацикло - тетракосафан.

В качестве инертного носителя был выбран Chromaton NAW (размер гранул 0.16—0.25 мм, удельная поверхность 1 м²•г⁻¹). Модификатор пиримидинофан синтезированный В.Е. Семеновым по известной методике. Его температура плавления составляет 100 °С. Модифицирование пиримидинофаном проводили из его разбавленного раствора в ацетоне путем отгона растворителя. Масса наносимого модификатора составляла 10% от массы инертного носителя. Для адсорбента на основе пиримидинофана характерны размерные эффекты по отношению к способным к образованию водородных связей молекулам спиртов. Такая неаддитивность термодинамических функций адсорбции аналогична наблюдаемым размерным эффектам на сорбентах с супрамолекулярными сетчатыми структурами.

Отсутствие размерных эффектов для алканов, по всей вероятности, связано с неупорядоченным расположением полостей макроцикла. Наличие размерных эффектов для спиртов связано с взаимодействием гидроксильных групп спиртов с атомами азота пиримидинофана, в результате чего молекула спирта оказывается жестко закрепленной внутри полости. Это приводит к появлению размерного эффекта для пары гептанол-октанол.

Таким образом, адсорбция органических молекул на пиримидинофане характеризуется размерными эффектами, схожими с таковыми для сорбентов на основе супрамолекулярных сетчатых структур.

Явление различий в значениях теплотах и энтропиях адсорбции проявляется только для гомологического ряда *n*' и изоспиртов, вероятно, за счет образования водородных связей с атомами азота в полости макроцикла. При адсорбции в полости молекулы спиртов взаимодействуют гидроксильными радикалами с атомами азота N(7) и N(19) пиримидинофана. Адсорбция органических молекул преимущественно делокализованная.

Полярность исследуемого образца близка к полярности силикагелей.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 14-03-31025 мол_а), Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках

базового государственного задания (проект № 2522), а также гранта Республики Башкортостан для молодых учёных и молодёжных научных коллективов за 2015 год.

УДК 544.543

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ АДсорбЦИИ
ЭНАНТИОМЕРОВ НА СОРБЕНТАХ НА ОСНОВЕ
СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ СЕТЧАТЫХ СТРУКТУР УРАЦИЛА

Гайнуллина Ю.Ю., Гуськов В.Ю.

Башкирский государственный Университет, г. Уфа

Несмотря на большое число работ, посвященных аналитическим аспектам энантиоселективности, термодинамика сорбции органических соединений на модифицированных супрамолекулярными сетчатыми структурами сорбентах изучена недостаточно. Поэтому детальное рассмотрение термодинамики сорбции различных органических соединений на таких сорбентах в условиях газовой хроматографии является актуальной задачей.

Целью данного исследования было изучение энантиоселективности адсорбентов на основе супрамолекулярных структур урацила по отношению к энантиомерам ментола, камфена, лимонена и камфоры.

Для определения термодинамических функций энантиомеров предлагается наносить указанные выше соединения на поверхность различных твёрдых тел: инертных носителей и сорбентов с различающейся химией поверхности и пористостью: графитированную

	камфен		лимонен		камфора	
	(+)	(-)	(+)	(-)	(+)	(-)
-ΔU, кДж/моль	73.4±2. 1	39.2±2. 4	42.9±3. 1	39.8±3. 5	51.1±4. 5	38.6±2. 7
-ΔS, Дж/мольК	198.5±6 .0	109.4± 7.0	119.1±9 .2	110.8±1 0.6	134.6±1 4.1	96.0±8. 3
г	0.9992	0.9946	0.9824	0.9735	0.9923	0.9925
диапазон °С	65-80	55-80	40-80		45-60	45-75
	лимонен				камфора	
	(+)	(-)	(+)	(-)	(+)	(-)
-ΔU, кДж/моль	26.9±0. 7	17.7±1. 3	56.3±2. 5	55.4±2.7	63.8±3. 6	
-ΔS, Дж/мольК	72.3±2. 1	46.6±3. 7	161.0± 7.6	159.2±8. 3	167.9±1 0.2	

г	0.9993	0.9949	0.9981	0.9964	0.9948	
диапазон °C	60-80		40-60		60-95	

термическую сажу (непористый сорбент с плоской поверхностью), пористые полимерные сорбенты (микропористый полимер Dowex L-285, мезопористый Sepabeads SP-207, макропористый Полисорб-1. В таблице приведены мольные изменения внутренней энергии адсорбции и величины, пропорциональные мольным изменениям энтропии адсорбции камфена, лимонена и камфоры на адсорбенте на основе супрамолекулярной сетчатой структуры урацила.

Как видно из таблицы, для камфена и камфоры теплоты и энтропии адсорбции энантиомеров заметно различаются. Так, для камфена $-\Delta U$ и $-\Delta S$ различаются практически в два раза! Для лимонена в диапазоне 40-60 °C термодинамические характеристики адсорбции не различаются, в то время как в диапазоне 60-80 °C $-\Delta U$ и $-\Delta S$ различаются. При этом интересно отметить, что на разных линейных участках зависимости логарифма удельного удерживаемого объёма (+)- и (-)-лимонена от обратной температуры величины термодинамических функций адсорбции различаются более чем в 2 раза, причём при меньших температурах теплота и энтропия адсорбции больше.

Таким образом, можно сделать вывод, что в случае достаточно высокой энантиоселективности адсорбента по отношению к анализам можно наблюдать различие термодинамических характеристик адсорбции между энантиомерами, причём в ряде случаев такое различие может быть достаточно существенным. Таким образом, неподвижная фаза на основе урацила способна разделять энантиомеры.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 14-03-31025 мол_а), Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках базового государственного задания (проект № 2522), а также гранта Республики Башкортостан для молодых учёных и молодёжных научных коллективов за 2015 год.

УДК 544.543

ЗАКОНОМЕРНОСТИ СОРЕБЦИИ ЭНАНТИОМЕРОВ НА СОРБЕНТАХ НА ОСНОВЕ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ СЕТЧАТЫХ СТРУКТУР МЕЛАМИНА

Гайнуллина Ю.Ю., Гуськов В.Ю.

Башкирский государственный Университет, г. Уфа

В последние годы усилия исследователей в России и за рубежом были сосредоточены на повышении селективности хиральных неподвижных фаз для обеспечения возможности крупномасштабного внедрения препаративного хроматографического разделения в производство оптически чистых веществ. При этом, большинство разработок сосредоточены на модифицировании циклодекстринов различными функциональными группами, или использовании смешанных фаз циклодекстринов-добавка (например, смесь бэта-циклодекстрина и нематического жидкого кристалла). При этом достигается лишь относительно небольшое увеличение энантиоселективности. Поэтому представляет интерес поиск совершенно новых хиральных неподвижных фаз. В этой связи интересны супрамолекулярные сетчатые структуры, которые образуют урацил, некоторые его производные, а также схожие гетероциклические соединения – меламина.

Целью данного исследования было изучение энантиоселективности адсорбентов на основе супрамолекулярных структур меламина по отношению к энантиомерам ментола, камфоры, лимонена.

Для определения термодинамических функций энантиомеров предлагается наносить указанные выше соединения на поверхность различных твёрдых тел: инертных носителей и сорбентов с различающейся химией поверхности и пористостью: графитированную термическую сажу (непористый сорбент с плоской поверхностью), пористые полимерные сорбенты (микропористый полимер Dowex L-285, мезопористый Sepabeads SP-207, макропористый Полисорб-1).

	ЛИМОНЕН					
	(+)	(-)	(+)	(-)	(+)	(-)
-ΔU, кДж/моль	35.2±4. 2	26.2±2. 8	72.4±1 2.5	50.1±4.8	22.9±1. 7	13.4±1.6
-ΔS, Дж/моль К	98.9±1 2.7	73.0±8. 5	215.5± 39.4	147.9±15 .1	62.9±5. 0	35.9±4.5
г	0.9530	0.9618	0.9854	0.9954	0.9866	0.9804
диапазон °С	40-80		40-50		50-80	
	МЕНТОЛ		КАМФОРА			

	(+)	(-)	(+)	(-)
$-\Delta U$, кДж/моль	91.8 ± 5.6	63.8 ± 4.1	36.8 ± 3.5	46.5 ± 4.1
$-\Delta S$, Дж/моль К	245.0 ± 16.6	163.2 ± 12.0	91.2 ± 10.4	121.1 ± 12.1
τ	0.9928	0.9918	0.9866	0.9886
диапазон °С	40-80		55-80	55-75

В таблице приведены мольные изменения внутренней энергии адсорбции и величины, пропорциональные мольным изменениям энтропии адсорбции ментола, лимонена и камфоры на адсорбенте на основе супрамолекулярной сетчатой структуры меламина.

На меламинах, вследствие высокой энантиоселективности, во всех случаях наблюдалось значимое отличие термодинамических характеристик адсорбции энантиомеров друг от друга. В некоторых случаях оно достигало 20-30 кДж/моль. Для лимоненов $-\Delta U$ и $-\Delta S$ адсорбции в диапазоне 40-50 °С примерно в 3 раза больше, чем в диапазоне 50-80 °С. Таким образом, неподвижная фаза на основе меламина способна разделять энантиомеры.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 14-03-31025 мол_а), Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках базового государственного задания (проект № 2522), а также гранта Республики Башкортостан для молодых учёных и молодёжных научных коллективов за 2015 год.

УДК 544.543

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ АДсорбции ЭНантиомеров на сорбентах на основе СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ СЕТЧАТЫХ СТРУКТУР 5-ГИДРОКСИ-6- МЕТИЛУРАИЛА

Гайнуллина Ю.Ю., Гуськов В.Ю.

Башкирский государственный Университет, г. Уфа

В связи с тем, что термодинамика сорбции органических соединений на модифицированных супрамолекулярными сетчатыми структурами сорбентах изучена недостаточно, детальное рассмотрение термодинамики сорбции различных органических соединений на таких сорбентах в условиях газовой хроматографии является актуальной задачей.

Целью данного исследования было изучение энантиоселективности адсорбентов на основе супрамолекулярных структур 5-гидрокси-6-метилурацила по отношению к энантиомерам ментола, камфена, лимонена и камфоры.

	лимонен					
	(+)	(-)	(+)	(-)	(+)	(-)
$-\Delta U$, кДж/моль	21.2±2.1	20.6±1.9	-	33.6±2.6	-	17.4±0.2
$-\Delta S$, Дж/мольК	54.5±6.4	52.9±5.8	-	93.7±8.2	-	43.5±0.3
г	0.9665	0.9706	-	0.9939	-	0.9998
диапазон °C	40-80		-	40-55	-	60-75
	ментол					
	(+)	(-)	(+)	(-)	(+)	(-)
$-\Delta U$, кДж/моль	48.3±2.3	51.5±1.2	65.1±9.5	53.2±1.1	41.2±0.1	44.2±1.3
$-\Delta S$, Дж/мольК	105.5±6.9	114.8±3.5	157.2±29.4	120.2±3.5	84.8±0.4	93.1±3.7
г	0.9931	0.9987	0.9895	0.9995	0.9999	0.9992
диапазон °C	45-80		45-55		60-80	

В таблице приведены молярные изменения внутренней энергии адсорбции и величины, пропорциональные молярным изменениям энтропии адсорбции камфена, лимонена, ментола и камфоры на адсорбенте на основе супрамолекулярной сетчатой структуры 5-гидрокси-6-метилурацила.

На ГМУ во многих случаях различие между термодинамическими характеристиками адсорбции лежит в пределах ошибки. Только для ментолов и для камфоры в диапазоне 60-80 °C теплоты и энтропии адсорбции различаются значимо. Вероятно это связано с низкими факторами селективности при разделении энантиомеров на ГМУ. При этом, в области больших температур $-\Delta U$ и $-\Delta S$ адсорбции ниже, чем в области меньших, и во всех случаях это различие лежит заведомо за границами погрешностей. Таким образом, неподвижная фаза на основе 5-гидрокси-6-метилурацила способна разделять энантиомеры.

	камфен					
	(+)	(-)	(+)	(-)	(+)	(-)
$-\Delta U$, кДж/моль	38.9±1.6	39.1±1.4	47.0±6.9	51.1±2.1	43.8±1.5	41.1±0.8
$-\Delta S$, Дж/мольК	91.4±4.8	92.2±4.0	116.7±21.4	129.1±6.6	105.5±4.3	97.6±2.5
г	0.9949	0.9964	0.9894	0.9991	0.9983	0.9997
диапазон °C	45-80		45-55		60-80	

	камфора					
	(+)	(-)	(+)	(-)	(+)	(-)
$-\Delta U$, кДж/моль	48.6 $\pm$ 0.8	49.3 $\pm$ 0.9	43.5 $\pm$ 1.1	45.9 $\pm$ 2.8	49.0 $\pm$ 1.7	53.0 $\pm$ 1.0
$-\Delta S$, Дж/мольК	109.2 $\pm$ 2. 3	111.4 $\pm$ 2. 7	93.2 $\pm$ 3.5	100.8 $\pm$ 8.5	110.5 $\pm$ 4.9	121.9 $\pm$ 3.0
τ	0.9993	0.9989	0.9997	0.9964	0.9982	0.9994

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 14-03-31025 мол_а), Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках базового государственного задания (проект № 2522), а также гранта Республики Башкортостан для молодых учёных и молодёжных научных коллективов за 2015 год.

УДК 544.543

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ СОРБЦИИ ОРГАНИЧЕСКИХ МОЛЕКУЛ НА ПОВЕРХНОСТИ МОДИФИЦИРОВАННОГО УРАЦИЛОМ ПОРИСТОГО ПОЛИМЕРНОГО СОРБЕНТА

Ганиева А.Г., Валиева Э.М., Билалова Р.В., Гуськов В.Ю.

Башкирский Государственный Университет

г. Уфа

Многие органические вещества способны образовывать в твердом состоянии ассоциаты сложного строения - супрамолекулярные сетчатые структуры. При достаточно высокой концентрации такие ассоциаты могут образовываться на поверхности твердых тел. В случае урацила было обнаружено, что он способен создавать супрамолекулярную структуру на поверхности пористых полимеров только при очень высокой концентрации. Поэтому представляет интерес выяснить, какие процессы происходят при адсорбции различных количеств урацила на поверхности пористых полимеров.

В качестве неподвижной фазы использовался пористый полимерный сорбент Dowex L-285. Нанесение модификатора урацила на его поверхность проводилось из водных растворов путем отгона растворителя. Полученный таким образом сорбент доводился до постоянной массы и изучался методом обращенной газовой хроматографии. Исследование проводилось на хроматографе «Chrom-5» с пламенно-ионизационным детектором.

Термодинамические функции адсорбции для пары пентан-гексан, для которой должны проявляться размерные эффекты для урацила приведены в таблице. Как видно из полученных данных, размерные эффекты наблюдаются только в случае самой большой концентрации урацила. Это говорит о том, что супрамолекулярная структура окончательно

формируются только при нанесении 5% урацила на поверхность полимера.

Таблица1. Изменение внутренней энергии и энтропии пары пентан-гексан на сорбентах с увеличением концентрации урацила.

	-dU, кДж/моль						-dS, кДж/моль *К					
	10 ⁻⁶	10 ⁻⁵	10 ⁻⁴	10 ⁻³	10 ⁻²	5*10 ⁻²	10 ⁻⁶	10 ⁻⁵	10 ⁻⁴	10 ⁻³	10 ⁻²	5*10 ⁻²
пента н	41	53	63	44	51	44	57	84	110	68	80	67
гексан	47	61	78	51	57	47	65	93	133	74	86	65

Установлено, что размерный эффект для пары пентан-гексан, соответствующий полости урацила, проявляется только при нанесении 5% модификатора. Таким образом, только в данном случае происходит окончательное формирование супрамолекулярной структуры урацила.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 14-03-31025 мол а), Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках базового государственного задания (проект № 2522), а также гранта Республики Башкортостан для молодых учёных и молодёжных научных коллективов за 2015 год.

УДК 544

РАЗРАБОТКА СИСТЕМЫ ДОСТАВКИ АНТИКОАГУЛЯНТА ВАРФАРИН НА ОСНОВЕ МЕЗОПОРИСТЫХ ЧАСТИЦ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ: ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ ПОДХОД.

Долинина Е.С., Власенкова М.И., Романова Н.С.

Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии
наук,
г. Иваново, Российская Федерация

Разработка систем доставки для лекарственных препаратов на основе частиц пористых материалов является в настоящее время интенсивно развивающимся направлением, решающим задачи материаловедения, биохимии, фармакологии, которое позволяет создать инновационные лекарственные препараты с улучшенными фармакологическими и потребительскими свойствами.

Ключевой проблемой при разработке систем доставки лекарственных веществ является подбор оптимального материала-носителя. Он должен быть нетоксичным, обладать определенной устойчивостью к действию биологической среды и микробным атакам, но, в то же время, выполнив свою функцию, удалиться из организма без

причинения ему вреда, т.е. с течением времени подвергаться биоразложению. Как показали многочисленные исследования, пористые частицы коллоидного диоксида кремния обладают этими свойствами и поэтому часто предлагаются в качестве носителей для разнообразных лекарственных веществ. Следует отметить, что коллоидный диоксид кремния признан в России и во всем мире безопасной пищевой добавкой и уже давно используется как вспомогательное вещество в различных лекарственных препаратах. Кроме того, достаточно легкий и недорогостоящий способ синтеза, возможность широкого варьирования текстурных, морфологических и физико-химических свойств аморфного диоксида кремния делают его привлекательным материалом для разработки лекарственных композитов на их основе.

Варфарин- сильный антикоагулянт, широко применяющийся во всем мире для лечения заболеваний, связанных с повышенной свертываемостью крови. Серьезный недостаток варфарина заключается в том, что он имеет очень узкое терапевтическое окно. Прием других лекарственных средств и поступление витаминов и питательных веществ с пищей конкурирует с варфарином за связывание с белком в плазме крови и вызывает сильные колебания концентрации его активной формы, что может привести к развитию кровотечений или наоборот к тромбообразованию. Применение варфарина также осложнено тем, что его антикоагуляционный эффект наступает с задержкой в несколько дней. Это тоже вызывает значительные флуктуации концентрации препарата в плазме крови. Поэтому цель данной работы заключается в разработке лекарственного композита варфарина с пористым аморфным диоксидом кремния, который будет способствовать модифицированному высвобождению варфарина, что приведет к уменьшению его дозы и длительному поддержанию его терапевтической концентрации, а также защитить антикоагулянт от конкурирующих взаимодействий с другими лигандами (лекарственными препаратами, питательными веществами) за связывание с белком.

Оптимальный композит варфарина с диоксидом должен содержать наибольшее количество препарата, удерживать его достаточно прочно, чтобы противостоять быстрому вымыванию и высвобождать варфарин замедленным способом. Способность носителя к «загрузке» оптимального количества транспортируемого лекарственного препарата и его контролируемому высвобождению определяется прежде всего размером и количеством пор, а также наличием определенных поверхностных функциональных групп, взаимодействующих с лекарственным веществом. Так как размер молекул варфарина составляет $1.2 \times 0.8 \text{ нм}^1$, то методом золь-гель синтеза были получены мезопористые диоксиды кремния (диаметр пор $\sim 3 \text{ нм}$). Так как варфарин является

полифункциональной молекулой (Рисунок 1), то были синтезированы материалы с различными поверхностными функциональными группами (гидроксильными (НМДК), метильными (ММДК), меркаптопропильными (МПМДК), фенильными (ФМДК)). Все они обладают высокими удельной поверхностью (400-600 м²/г) и объемом пор (0.3-0.4 см³/г) и узким распределением пор по размерам.

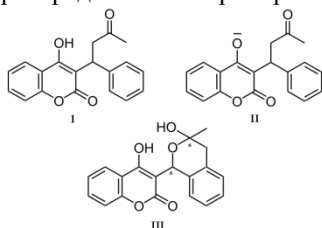


Рисунок 1. Структурные изомеры варфарина: I – нейтральная открытоцепная форма; II – открытая депротонированная форма; III – гемикетальная форма

Характеристики пористой структуры синтезированных диоксидов кремния получены с помощью метода низкотемпературной адсорбции/десорбции азота, а введение функциональных групп в матрицу диоксида кремния доказано методом ИК-Фурье спектроскопии.

Адсорбция является одним из наиболее простых и широко применяемых методов получения композитов органических веществ с пористыми частицами диоксида кремния. Исследования адсорбции варфарина на синтезированных диоксидах кремния проводились из растворов с pH 1.6 и pH 7.4 и при температурах 293, 298, 310, 318 и 325 К. Количество адсорбированного варфарина рассчитывалось по разнице его концентрации в растворе до и после адсорбции. Концентрация лекарственного вещества определялась методом УФ-спектроскопии с использованием калибровочных графиков.

Исследования адсорбции показали, что варфарин адсорбируется на синтезированных материалах только при pH 1.6. При pH 7.4. адсорбция

¹ J.M. Vasquez, A.Vu, J.S. Schultz, and V. I. Vullev. Biotechnol. Prog. 2009. V. 25 . P. 906-914

незначительна.

Этот экспериментальный факт может быть объяснен электростатическим отталкиванием одноименно заряженных молекул варфарина ($pK_a = 5$)¹ и частиц диоксида кремния (их измеренный ζ-потенциал в растворе с pH 7.4 составил от -11 до – 20 мВ) при pH 7.4.

Таблица 1. Термодинамические характеристики адсорбции варфарина на мезопористых диоксидах кремния.

Диокси д кремни я	T, К	$\Delta_{ads} G^0$, кДж·моль ⁻¹ ^a	$\Delta_{ads} H^0$, кДж·моль ⁻¹ ^b	$\Delta_{ads} S^0$, Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹ _{1b}

НМДК	293	-15.1	-27	-38
	298	-14.9		
	310	-14.9		
	318	-15.0		
	325	-14.3		
МПМДК	293	-16.9	-29	-42
	298	-16.8		
	310	-16.6		
	318	-16.0		
	325	-15.6		
ФМДК	293	-14.7	-29	-49
	298	-14.5		
	310	-14.5		
	318	-13.8		
	325	-13.0		
ММДК	293	-16.7	-12	-14
	298	-16.6		
	310	-16.8		
	318	-17.0		
	325	-16.7		

^a Погрешность составляет 2-4 %

^b Погрешность составляет 10%

Образование композита происходит за счет адсорбционных взаимодействий вещества с функциональными группами на поверхности частиц и на стенках пор. От энергии этих взаимодействий зависят функциональные свойства создаваемой системы доставки. Поэтому на основе экспериментальных данных при различных температурах были рассчитаны термодинамические характеристики адсорбции ($\Delta_{\text{адс}}G^0$, $\Delta_{\text{адс}}H^0$, $\Delta_{\text{адс}}S^0$) варфарина на синтезированных материалах диоксида кремния при pH 1.6.

Стандартная термодинамическая константа процесса адсорбции, величины изменения стандартной свободной энергии Гиббса, энтальпии и энтропии рассчитывались по соотношениям (1-3):

$$K^0 = \lim_{C_{\text{равн}} \rightarrow 0} \left(\frac{\gamma_{\text{адс}} C_{\text{адс}}}{\gamma_{\text{равн}} C_{\text{равн}}} \right) \quad (1), \quad \Delta_{\text{адс}}G^0 = -RT \ln K^0 \quad (2)$$

$$\ln K^0 = \frac{\Delta_{\text{адс}}S^0}{R} - \frac{\Delta_{\text{адс}}H^0}{R} \frac{1}{T} \quad (3)$$

Полученные данные приведены в таблице 1.

Как следует из таблицы 1, что величины $\Delta_{\text{адс}}G^0$ отрицательны и близки по величине.

Адсорбция варфарина на синтезированных материалах сопровождается отрицательными величинами $\Delta_{\text{адс}}H^0$. Экзотермический эффект свидетельствует об адсорбции варфарина за счет специфических

взаимодействий. При pH 1.6 варфарин существует преимущественно в виде гемикетальной формы², а поверхность диоксидов кремния протонирована. По-видимому, основной вклад в изменение энтальпии вносит образование водородных связей между варфарином и поверхностными функциональными группами диоксидов кремния. Нельзя исключить вклад π - π взаимодействий в энергию процесса адсорбции варфарина на ФМДК. Процесс адсорбции на ММДК характеризуется наименьшим экзотермическим эффектом взаимодействия и наименее отрицательной величиной изменения энтропии. Этот факт может быть связан со значительным вкладом гидрофобных взаимодействий варфарина с поверхностью диоксида кремния, модифицированной гидрофобными CH_3 группами. Согласно литературным данным, в сильноокислой среде варфарин существует в виде гемикеталей, которые более гидрофобны, чем все остальные структурные изомеры варфарина. Это способствует гидрофобным взаимодействиям варфарина с гидрофобной поверхностью ММДК.

Работа поддержана грантом РФФИ 14-03-00022.

²A.M. Rosengren, B. C.G. Karlsson. Biochem. Biophys. Res. Comm. 2011V. 407. P. 318-320

УДК 544.163.2

РАСЧЕТ ДОНОРНЫХ СОСТАВЛЯЮЩИХ АКТИВНОГО СЛОЯ В ОРГАНИЧЕСКИХ СОЛНЕЧНЫХ БАТАРЕЯХ

Дремина А.А., Хамитов Э.М., Биглова Ю.Н

Башкирский государственный университет, Уфа, Россия

С помощью квантово-химических методов исследованы производные полианилинов, предложенные как донорные составляющие активного слоя в органических солнечных батареях. Расчет проведен методом теории функционала плотности с применением гибридного функционала B3LYP и базисного набора 6-31G(d).

На основании литературных данных [1-3] было показано, что расчеты выбранным методом достаточно точно согласуются с экспериментальными (таблица 1).

Таблица 1. Сравнение результатов расчетов с экспериментальными данными.

Название	Экспериментальные данные		Расчет	
	$E_{\text{НОМО}}, \text{эВ}$	$E_{\text{ЛУМО}}, \text{эВ}$	$E_{\text{НОМО}}, \text{эВ}$	$E_{\text{ЛУМО}}, \text{эВ}$
PDTPBT	-4.89	-3.08	-4.94	-

				2.38
PBTz4T	-5.30	-3.40	-5.06	⁻ 2.65
PTB7	-5.15	-3.31	-5.19	⁻ 2.05

Определена равновесная геометрическая структура полимеров и величины энергий высшей занятой молекулярной орбитали (E_{HOMO}) и низшей свободной молекулярной орбитали (E_{LUMO}). Известно, что степень переноса заряда определяется потенциалом ионизации донорной составляющей активного слоя в органической солнечной батарее, I_D , и электронным сродством акцепторной составляющей, E_A , а точнее их разностью $\Delta = I_D - E_A$. Чем меньше эта разность, тем больше перенос заряда в основном состоянии. Потенциалу ионизации донора, I_D , соответствует значение энергии высшей занятой молекулярной орбитали (E_{HOMO}). Отсюда следует, что чем меньше энергия E_{HOMO} , тем сильнее проявляются донорные свойства.

Результаты расчетов представлены в таблице 2:

Результаты исследования показали, что наиболее сильными донорными свойствами будет обладать поли-2,6-бис[(2E)-1-метил-2-бутен-1-ил]анилин.

Таблица 2. Структуры, предложенные в качестве доноров, и их энергии молекулярных орбиталей

Название полимера	E_{HOMO} , эВ	E_{LUMO} , эВ
сополимер о-толуидина и 2-[(2E)-1-метил-2-бутен-1-ил]анилина (мол. соотн. 1:1)	-4.58	-2.36
сополимер о-толуидина и 2-[(2E)-1-метил-2-бутен-1-ил]анилина (мол. соотн. 1:3)	-4.59	-2.37
сополимер о-толуидина и 2-[(2E)-1-метил-2-бутен-1-ил]анилина (мол. соотн. 3:1)	-4.64	-2.39
поли-2-[(2E)-1-метил-2-бутен-1-ил]анилин	-4.61	-2.29
поли-2,6-бис[(2E)-1-метил-2-бутен-1-ил]анилин	-4.74	-2.29

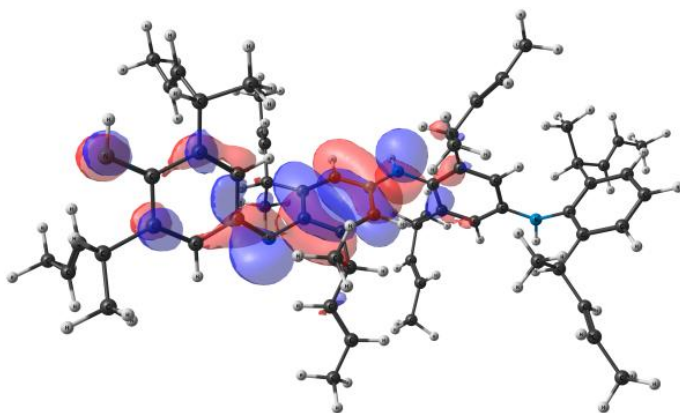


Рисунок 1. Высшая занятая молекулярная орбиталь поли-2,6-бис[(2Е)-1-метил-2-бутен-1-ил]анилина

Список литературы

1. Л.М. Николенко, В.Ф. Разумов. Коллоидные квантовые точки в солнечных элементах. Успехи химии. 2013. V. 82. P. 429–448.
2. H.-H. Chang, C.-E. Tsai, Y.-Y. Lai, D.-Y. Chiou, S.-L. Hsu, C.-S. Hsu, Yen-Ju Cheng. Synthesis, Molecular and Photovoltaic Properties of Donor–Acceptor Conju-gated Polymers Incorporating a New Heptacyclic Indacenodithieno[3,2-b]thiophene Arene. *Macromolecules*. 2012. V. 45. P. 9282–9291.
3. B. Carsten, J. M. Szarko, H. J. Son, W. Wang, L. Lu, F. He, B. S. Rolczynski, S. J. Lou, L. X. Chen, L. Yu. Examining the Effect of the Dipole Moment on Charge Separation in DonorAcceptor Polymers for Organic Photovoltaic Applications. *J.Am.Chem.Soc.* 2011. V. 133. P. 20468–20475.

УДК 544.18; 544.183; 544.18.2; 547.853; 547.854.4

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПРИРОДЫ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ ПРОИЗВОДНЫХ УРАЦИЛА НА КИСЛОТНО- ОСНОВНОЕ РАВНОВЕСИЕ

Ильина М.Г.¹, Хамитов Э.М.²

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

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

Урацилы входят в группу наиболее важных пиримидинов, играющих ключевую роль в структуре и функционировании нуклеиновых кислот, ферментов и лекарств [1]. Расчеты проводились с использованием программного пакета Gaussian09 [2]. Геометрические параметры всех соединений находили полной оптимизацией строения исследуемых

соединений без ограничения по симметрии. Энергию стационарных точек на поверхности потенциальной энергии рассчитывали в рамках теории функционала плотности TPSS в сочетании с базисным набором тройного валентного расщепления 6-311+G(d, p) с добавлением диффузных и поляризационных функций. В работе учитывали специфическую и неспецифическую сольватацию молекул и анионов. Модель сольватации имеет следующие отличительные особенности: для учета специфических взаимодействий с растворителем вокруг исследуемой молекулы рассматривали первичную сольватную оболочку из пяти молекул воды. Сольватная оболочка имеет одинаковое строение, как в нейтральной, так и у анионных форм [3]. Для учета неспецифической сольватации использовали модель SMD.

Для расчета значений pK_a использовалась формула:

$$pK_a = \frac{1}{2.303RT} \Delta G_{\text{депрот}}^0, \text{ где}$$

$$\Delta G_{\text{депрот}}^0 = G^0(A^-) + G^0(H^+) - G^0(HA)$$

В вышеуказанном уравнении мы использовали значение $G^0(H^+) = -265.9 \text{ ккал/моль}$ [4].

Результаты приведены в таблице 1.

По результатам видно, что расчетные значения вполне удовлетворительно описывают экспериментальные данные с величиной достоверности аппроксимации (R^2) равной 0.95.

Также был проведен анализ атомных орбиталей всех исследуемых молекул и идентифицированы верхние занятые молекулярные орбитали (ВЗМО) (рисунок 1). На основании формы ВЗМО был проведен NBO-анализ на том же уровне теории, чтобы оценить величину донорно-акцепторного взаимодействия заместителей в производных урацила.

Таблица 1.

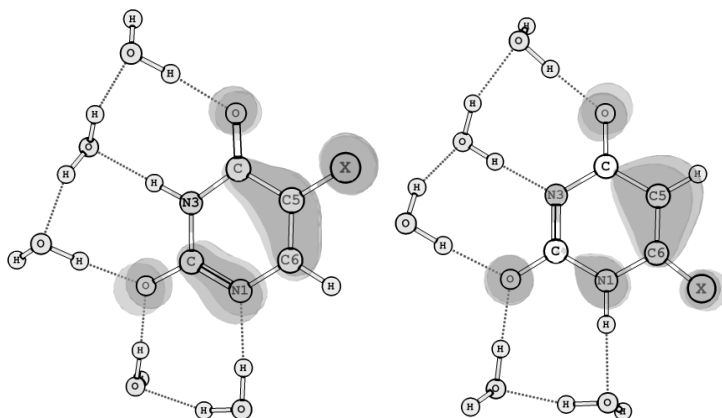
Экспериментальные и теоретические значения pK_a (25⁰C) для различных 5,6-замещенных производных урацила

Соединение	pK_a (эксп.)	pK_a (расчет)
5NH ₂ U	9,30	12,93
5BrU	8,05	10,38
5ClU	7,95	10,21
5FU	7,98	10,53
5CH ₃ U	9,87	12,62
5NO ₂ U	5,66	6,11
6ClU	5,67	6,88
6FU	4,03	5,89

6CH ₃ U	9,56	13,36
U	9,43	12,58
$R^2 = 0.95$		

Рисунок 1.

Верхние занятые молекулярные орбитали анионов N1 и N3 для производных урацила



где X= NH₂, Br Cl, F, CH₃, NO₂.

В качестве тестового набора соединений были выбраны CIU, FU, MeU и OHU, в которых заместители располагали сначала в 5, затем в 6 положение (табл. 2).

Таблица 2.

Энергия донорно-акцепторных взаимодействий заместителей в анионных формах производных урацила (в ккал/моль)

Соединение	N1-анион	N3-анион
5NH ₂ U	20,15	22,14
5BrU	11,12	12,00
5CIU	9,39	10,29
5FU	14,87	15,59
5CH ₃ U	10,37	10,92
5NO ₂ U	17,64	18,67
6CIU	12,65	14,04

6FU	16,76	17,02
6CH ₃ U	12,85	13,74

Таким образом, установлено, что:

- 1) находясь в 6 положении, заместитель оказывает влияние сильнее, чем когда находится в 5 положении;
- 2) в анионе N3 заместитель оказывает влияние значительнее, чем в анионе N1
- 3) можно установить следующий ряд относительной устойчивости производных в зависимости от заместителей $\text{Cl} < \text{CH}_3 < \text{Br} < \text{F} < \text{NO}_2 < \text{NH}_2$. Ряд устойчивости одинаков как для 5- так и для 6-замещенных производных.

Работа выполнена при поддержке проекта №4.299.2014/К, исполняемого в рамках проектной части государственного задания Минобрнауки РФ в сфере научной деятельности.

Список литературы

1. А.Р. Гимадиева, Ю.Н. Чернышенко, А.Г. Мустафин, И.Б. Абдрахманов, Синтез и биологическая активность производных пиримидина (обзор), 2007, Башкирский химический журнал Т.14, №3. С.5-21.
2. Gaussian 09, Revision C.01, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, D. J. Fox, Gaussian 09 Website. Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2010, <http://www.gaussian.com/> (last update 11.08.2014, last visit 3.03.2014)
3. T. Lukmanov, S. Ivanov, E. Khamitov, S. Khursan. *Computational and Theoretical Chemistry*, 2013, **1023**, 38-45
4. Donald M. Camaioni, Christine A. Schwerdtfeger, "Accurate Experimental Values for the Free Energies of Hydration of H⁺, OH⁻, and H₃O⁺", J. Phys. Chem. A 2005, 109, 10795-10797

УДК 541.138.2:546.59

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРОЦЕССОВ АНОДНОГО ОКИСЛЕНИЯ ГЛИЦИНА И α -АЛАНИНА НА ЗОЛОТЕ В ЩЕЛОЧНОМ РАСТВОРЕ. СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ.

Кулешова Н.Е., Введенский А. В., Бобринская Е. В.,
Химический факультет Воронежского государственного
университета, Воронеж, Россия.

Для выявления корреляции между адсорбционными и кинетическими закономерностями электродных процессов с участием аминокислот и установления механизма их влияния на скорость иных процессов на границе металл|раствор электролита, необходимо установить взаимосвязь между природой металлического электрода, структурной изомерией, числом функциональных групп в молекуле аминокислоты и ее электрохимическим и адсорбционным поведением. Данные о закономерностях адсорбции и окислительно-восстановительной устойчивости аминокислот как элементарных фрагментов белковых и пептидных цепей могут быть полезными при создании электрохимических сенсорных устройств, избирательно чувствительных к той или иной аминокислоте, ферментных биосенсоров, а также способны служить основой для постановки вычислительных экспериментов по адсорбции сложных органических соединений методами квантовой электрохимии [1].

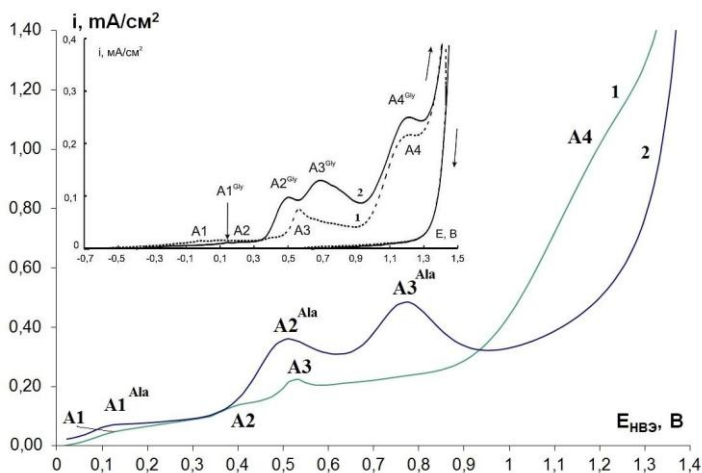


Рис. 1 Циклические вольтамперограммы, полученные на Au электроде в растворе 0,1М NaOH (1) и с добавкой 0,05М α -аланина (2) при скорости сканирования потенциала 0,05В/с. Врезка: циклические

вольтамперограммы, полученные на Au электроде в растворе 0,1M NaOH (1) и с добавкой 0,05M глицина при скорости сканирования потенциала 0,05В/с.

Целью настоящей работы является сопоставление кинетических характеристик процессов электроокисления глицина и α -аланина на золотом электроде в щелочной среде для оценки влияния структуры аминокислоты на закономерности электроокисления.

Исследования проведены с использованием методов линейной вольтамперометрии, вращающегося дискового электрода, а также кулонометрических измерений, дополненных фотометрическим определением концентрации аминокислоты в растворе. Рабочим электродом служил гладкий золотой электрод. В качестве фонового электролита использовали 0,1M раствор NaOH, в который до опыта вводили определенную aliquоту раствора аминокислоты. Все потенциалы в работе приведены относительно нормального водородного электрода.

Известно [2], что в системе $\text{Au}|\text{OH}^-, \text{H}_2\text{O}$ электроокисление золота идет через стадию адсорбции OH^- -ионов, которая сопровождается частичным переносом заряда с последующим образованием моно- и бирадикалов адсорбированного кислорода, а также фазового оксида или гидроксида Au(III). Состав продуктов зависит от величины анодного потенциала. На вольтамперограмме, полученной на Au-электроде в фоновом электролите, регистрируется четыре анодных максимума тока.

На анодных вольтамперограммах процессов окисления анионов глицина и α -аланина на золоте, как и для $i, E(t)$ -зависимости в фоновом электролите, имеются четырех максимума. Введение в систему $\text{Au}|\text{OH}^-, \text{H}_2\text{O}$ анионов как глицина, так и аланина приводит к изменению положения первых трех анодных максимумов тока, по сравнению с аналогичными, полученными в растворе фонового электролита. При этом потенциал четвертого максимума практически не меняется, что косвенно свидетельствует о неизменной природе процессов, протекающих в этой области при введении в реакцию систему анионов обеих аминокислот. Отметим, что амплитуды максимумов полученных для аланина больше чем для глицина. При этом, если потенциалы первого и второго анодных пиков для анионов обеих аминокислот практически совпадают, составляя в среднем 135 ± 10 мВ и 510 ± 10 мВ соответственно, то третий анодный максимум электроокисления $\alpha\text{-Ala}^-$ регистрируется при 790 ± 10 мВ, что на 100 мВ положительнее, чем для глицина. Резонно предположить, что разница связана с различной природой участвующих в данных процессах продуктов.

Кулонометрически установлено, что деструкция как анионов Gly⁻, так и α-Ala⁻ осуществляется лишь в области потенциалов второго и третьего пиков и протекает с участием адсорбированных OH⁻-ионов и продуктов их электроокисления, а значит парциальные электродные процессы кинетически взаимосвязаны. При этом в брутто-реакциях окисления аниона аланина в области потенциалов второго и третьего максимума тока должны участвовать соответственно 4 и 8 электронов, тогда как электроокисление аниона глицина в области третьего максимума сопровождается потерей 6 электронов.

Методом вращающегося дискового электрода показано, что положение и амплитуды анодных максимумов тока, полученных на золотом электроде в щелочной среде для исследуемых аминокислот инвариантны к скорости вращения дискового электрода, а потому появление данных пиков не связано с жидкофазной диффузией реагентов или продуктов реакции.

Количественную обработку результатов проводили в рамках теории линейной вольтамперометрии для гетерогенной Red-Ox реакции, не осложненной диффузией, но сопровождаемой недиссоциативной заместительной коадсорбцией реагента и продукта. Оказалось, что при постоянной концентрации анионов обеих аминокислот последовательное увеличение скорости сканирования потенциала приводит к росту амплитуды всех трех максимумов тока и смещению их потенциалов в область анодных значений. Зависимости $i_a^m - v$ линейны и с учетом погрешности экстраполируются в начало координат. Это указывает на то, что стадия переноса заряда осложнена адсорбционным накоплением на электроде исходных веществ, продуктов реакции или интермедиатов, причем не исключено, что одновременно.

Вывод об обратимом или необратимом характере процесса сделан по анализу влияния v на потенциал максимума. Установлено, что потенциал первого максимума в растворах, содержащих анионы обеих аминокислот практически инвариантен к скорости сканирования потенциала, что указывает на квазиравновесность соответствующей электродной реакции. Положение второго анодного максимума, наблюдаемого в растворе α-Ala⁻ и в растворе Gly⁻ при $v > 0.04$ В/с, изменяется. Наклоны соответствующих $E^m, \lg v$ -зависимостей близки, составляя $0,067 \pm 0,007$ и $0,072 \pm 0,009$ В. Это свидетельствует об участии в необратимом процессе электроокисления двух электронов, поскольку при $\beta = 0,5$ теоретическое значение $dE^m / d \lg v$ должно быть равно 0,059В. То же характерно и для процессов, протекающих в области третьего анодного максимума, однако, если для глицина количество участвующих электронов при этом

не меняется, то для $\alpha\text{-Ala}^-$ в анодном процессе должны участвовать уже три электрона, поскольку величина наклона $dE^m / d \lg v$ составляет

$0,030 \pm 0,009$ В. Тот факт, что влияние v на потенциал максимума для второго и третьего пиков возникает практически при одном и том же значении скорости сканирования косвенно указывает: продукты одной реакции являются исходными веществами для другой, а, значит, процессы в области потенциалов этих максимумов являются стадиями одной реакции.

Наряду со скоростью сканирования потенциала, на амплитуду и положение максимумов оказывают влияние концентрации анионов аминокислот и гидрокислых ионов. С ростом концентрации анионов обеих аминокислот амплитуды первых трех анодных максимумов растут. Увеличение концентрации фонового электролита также приводит к росту амплитуды и разблагораживанию потенциалов максимумов. Зависимости

$\lg i^m - \lg c_{\text{AK}^-}$ как и $\lg i^m, \lg c_{\text{OH}^-}$ оказались линейными, причем с

наклоном существенно меньшем 1. На наш взгляд, полученный результат подтверждает: окисление анионов обеих аминокислот идет именно из адсорбированного состояния, при этом в разных стадиях этого процесса принимают участие адсорбированные ионы гидроксила или продукты их анодного превращения. Сложнее влияние концентрации анионов аминокислот на потенциалы анодных максимумов. Положение первого и третьего максимума для аланина, а также первого и второго для глицина практически инвариантно к изменению концентрации анионов аминокислот. Второй анодный максимум в реакции окисления $\alpha\text{-Ala}^-$ облагораживается с ростом концентрации аниона, как и третий максимум в случае окисления Gly^- , но лишь при $c_{\text{Gly}^-} > 0,07$ М. Показательно, что наклоны соответствующих $dE^m / d \lg c_{\text{AK}^-}$ зависимостей равны $0,115 \pm$

$0,010$ В в случае глицина и $0,050 \pm 0,009$ В для α -аланина, что отвечает лимитирующей стадии с участием одного и двух электронов соответственно. Наконец, сам факт изменения потенциала максимума с концентрацией электроактивного вещества указывает на неленгмюровский характер адсорбции всех участников процесса электроокисления.

Исследование поддержано Минобрнауки России в рамках госзадания вузам в сфере научной деятельности на 2014-2016 гг., проект №675.

Литература.

1. *Витнова О.А.* Влияние строения молекулы аминокислоты на закономерности адсорбции и электроокисления: магистерская дисс. /

О.А. Витнова; Воронеж гос. ун-т, каф. физ. химии – Воронеж, 2012. - 97с.

2. *Кращенко Т.Г.* Адсорбция и анодные процессы на поликристаллическом золоте в щелочных глицинсодержащих растворах: Дисс. канд. хим. наук./ Т.Г. Кращенко; Воронеж гос. ун-т, каф. физ. химии – Воронеж, 2014. – 188с.

УДК 544.726.2

ИССЛЕДОВАНИЕ ДИНАМИЧЕСКОЙ СОРБЦИИ ИОНОВ МЕДИ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ КАТИОНИТОМ КУ-2

Медведева А. Н., Третьякова Н. А.

ФГАОУ ВПО «УрФУ имени первого Президента России

Б.Н.Ельцина»

Екатеринбург, Россия

Загрязнение сточных вод тяжелыми металлами является проблемой актуальной для многих стран. Тяжелые металлы классифицируются как токсичные вещества из-за их неспособности к разложению микроорганизмами и тенденции к биоаккумуляции в живых организмах. Так, медь при превышении концентраций может вызвать функциональные расстройства нервной системы, нарушения функций печени и почек, желудочно-кишечные расстройства и т. д.

Эффективным способом водоподготовки является метод ионного обмена, который позволяет не только очищать воду от загрязнителей до ПДК, но и утилизировать ценные компоненты, содержащиеся в сточных водах. Достоинствами данного метода являются небольшая площадь, занимаемая очистными установками, а также невысокая стоимость и доступность ионообменных материалов [1].

Для проведения очистки воды данным способом применяются иониты различных типов. Катионит КУ-2 представляет собой высокомолекулярное вещество синтетического происхождения на основе стирола и сополимеров дивинилбензола. Имеет сильнокислотные свойства.

Цель данной работы состоит в исследовании адсорбционной способности катионной смолы КУ-2 в динамических условиях.

Отличительной способностью ионитов является то, что они способны обратимо обменивать ионы. На этом основано многократное использование одной и той же порции ионита для очистки сточных вод в промышленности. В связи с этим работе также было изучено изменение сорбционных характеристик катионита КУ-2 после регенерации.

В работе в качестве модельного раствора использовались водные растворы сульфата меди (II) с начальными концентрациями 1,0 и 2,0 г/л.

Исследования проводились с использованием ионообменной колонки с фиксированным слоем. Скорость фильтрации раствора через колонку составляла 10 мл/мин [2]. Для построения выходной кривой и изучения сорбционных характеристик катионита в мерные колбы отбирались пробы фильтрата объемом 50 мл, которые затем анализировались на содержание меди. Концентрация ионов меди в растворах определялась фотометрическим методом при длине волны 430 нм. Для чего использовались растворы цитрата аммония (40%), трилона Б (0,1М), аммиака (1:1), диэтилдитиокарбамата натрия (1%). После проведения сорбции ионов меди катионит регенерировали 5%-ым раствором серной кислоты [3], тщательно промывали дистиллированной водой и использовали повторно.

Важнейшими технологическими характеристиками процесса ионного обмена являются динамическая обменная емкость и предельная динамическая обменная емкость.

Динамическая обменная емкость показывает, какой объем раствора может быть пропущен через колонку до появления ионов в фильтрате (или до заданной концентрации ионов в растворе, например, до величины ПДК в сточных водах).

Расчет динамической обменной емкости катионита проводился по формуле (мг/г):

$$DOE_{пр} = \frac{C_0 \cdot V_{пр}}{m},$$

где C_0 – исходная концентрация Cu^{2+} , мг/л; $V_{пр}$ – объем раствора, пропущенный через ионит до появления ионов Cu^{2+} в фильтрате, т. е. до проскока, л; m – масса воздушно-сухого сорбента, г.

Предельную, максимально возможную при данных условиях нагрузку на ионит по данному иону характеризует полная динамическая обменная емкость, определяемая числом ионогенных групп.

Полная динамическая обменная емкость рассчитывается суммированием количества поглощенного элемента из каждой порции пропущенного раствора (мг/г или моль/л):

$$ПДОЕ = \frac{(C_0 \cdot V_{\phi} - \sum C_n \cdot V_n)}{m},$$

где V_{ϕ} – общий объем раствора, пропущенный через ионит до уравнивания концентраций ионов в фильтрате и исходном растворах, л; C_0 – исходная концентрация элемента, мг/л; V_n – объем порции фильтрата после появления ионов (после проскока), л; C_n – концентрация раствора в порции фильтрата после проскока, мг/л; m – масса воздушно-сухого сорбента, г.

Рассчитанное по данным проведенных экспериментов значение динамической обменной емкости составило 80 мг/г для обеих начальных

концентраций ионов меди в растворе (рисунок). Полная динамическая обменная емкость составила 128,0 и 139,1 мг/л для начальных концентраций ионов меди в растворе 1,0 и 2,0 г/л соответственно.

Исследования ионообменной сорбции меди ионитом КУ-2 после его регенерации показали незначительное увеличение полной динамической обменной емкости сорбента до 133,0 и 151,1 мг/г для начальных концентраций 1,0 и 2,0 г/л соответственно.

Основываясь на данных результатах, можно сказать, что у КУ-2 есть хороший потенциал, который может быть использован в адсорбции ионов тяжелых металлов из водных растворов.

Список литературы

1. А. С. Чугунов, А. Ф. Нечаев / Сравнительное исследование некоторых промышленно выпускаемых катионитов // Известия Санкт-Петербургского Государственного Технологического Института (Технического Университета). – 2015. – № 28 (54) – С. 20-24.

2. Контроль ионов токсичных металлов в сточных водах ионообменной смолой КУ-2-8 / Р. Ф. Абзалов, Р. А. Юсупов, А. Г. Валиуллина, В. Ф. Сопин // Вестник Казанского Технологического Университета. – 2009. – С. 41-46.

3. И. Н. Паршина, А. В. Стряпков / Исследование процесса десорбции меди и цинка из катионита КУ-2×8 // Вестник ОГУ. – 2004 – №1. – С. 97-100.

УДК 544.163.2

РАСЧЕТ АКЦЕПТОРНЫХ СОСТАВЛЯЮЩИХ АКТИВНОГО СЛОЯ В ОРГАНИЧЕСКИХ СОЛНЕЧНЫХ БАТАРЕЯХ

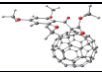
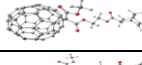
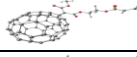
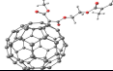
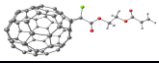
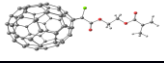
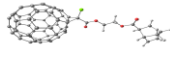
Минеева Е.Д., Хамитов Э.М., Биглова Ю.Н..

Башкирский государственный университет

Проведен квантово-химический анализ метанофуллеренов как акцепторной составляющей активного слоя органической солнечной батареи. По данным произведенных расчетов прогнозировалась эффективность предложенных структур. (см. таблицу 1)

Расчеты проводились на уровне теории DFT, функционалом B3LYP, для которого перед началом работы установлено соответствие между результатами, полученными этим методом и литературными данными. Также был использован базисный набор 6-31G(d). С его помощью можно получить корректное описание геометрических характеристик подавляющего числа органических соединений, а также данный базисный набор хорошо воспроизводит межатомные расстояния как полярных, так и неполярных соединений.

Таблица 1. Значения энергий HOMO и LUMO, эВ

№	Структура	E_{HOMO}	E_{LUMO}	$E_{(\text{LUMO}-\text{HOMO})}$
7		- 5,52	-2,96	2,5 6
6		- 5,73	-3,14	2,5 9
1		- 5,73	-3,15	2,5 8
2		- 5,73	-3,15	2,5 8
3		- 5,82	-3,22	2,6 0
4		- 5,82	-3,22	2,6 0
5		- 5,82	-3,22	2,6 0

По результатам расчетов самым перспективным акцептором оказалась структура 7:

Суть расчетов заключалась в нахождении оптимальной структуры молекулы и вторых производных энергии по координатам для нахождения стационарных точек, в которых эти производные обращаются в ноль. Были исследованы синтезированные в УФИХ РАН структуры метанофуллеренов, которые предполагается использовать в качестве акцепторных составляющих активного слоя органических солнечных батарей.

Лучший перенос заряда в основном состоянии характеризуется наибольшим значением энергии LUMO структуры, поэтому полученные результаты проанализировали в порядке возрастания энергии LUMO (табл.1).

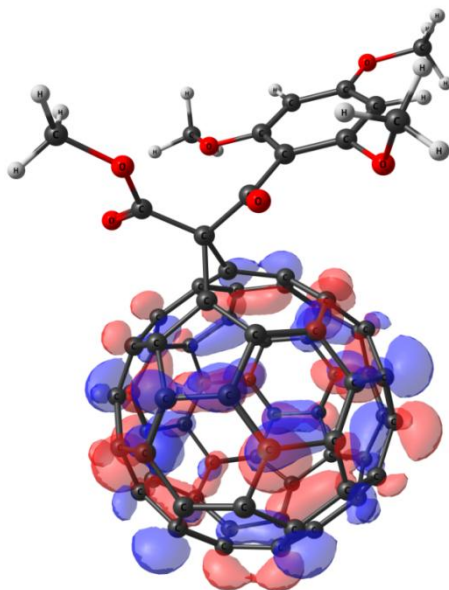


Рис. Низшая свободная молекулярная орбиталь метанофуллерена №7

УДК 543.421/.424:547.1-32:547.917

ИЗУЧЕНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ β -ЦИКЛОДЕКСТРИНА С 4- И 5-АМИНОСАЛИЦИЛОВЫМИ КИСЛОТАМИ СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Мурзакова Л.И., Зимин Ю.С.

Башкирский государственный университет, г. Уфа, Россия

Циклодекстрины (ЦД) – природные циклические олигосахариды – обладают рядом свойств (нетоксичность, биоразлагаемость, дешевизна), которые обуславливают их широкое применение во многих отраслях промышленности. Благодаря своему строению ЦД могут образовывать с различными органическими субстратами комплексы включения, которые хорошо растворимы в водных средах. Это свойство ЦД определяет направление их практического использования в качестве стабилизирующих и солюбилизирующих агентов, а также средств доставки лекарственных препаратов [1]. В связи с изложенным настоящая работа посвящена изучению комплексообразования β -циклодекстрина (β -ЦД) с 4- и 5-аминосалициловыми кислотами (4- и 5-АСК).

Комплексообразование изучали спектрофотометрическим методом на максимумах поглощения 4- и 5-АСК. Комплексные соединения получали в равновесных условиях при низких концентрациях исходных реагентов

($10^{-5} \div 10^{-4}$ моль/л) в водных растворах.

Обнаружено, что добавление β -ЦД к водным растворам 4-АСК (или 5-АСК) приводит к сдвигам максимумов поглощения в длинноволновую область и уменьшению интенсивностей пиков полос поглощения. Данный факт можно рассматривать как результат межмолекулярных взаимодействий, происходящих в реакционных системах «4-АСК(5-АСК) + β -ЦД + H_2O » и приводящих к образованию комплексных соединений.

Спектральными методами показано, что β -циклодекстрин образует с 4- и 5-аминосалициловыми кислотами достаточно прочные комплексные соединения (константы устойчивости $K \approx 10^3 \div 10^4$ л/моль) состава 1 : 1. В интервале 296-316 К изучена температурная зависимость значений К и оценены термодинамические параметры комплексообразования. Установлено, что увеличение температуры понижает устойчивость изучаемых комплексных соединений. Процесс комплексообразования протекает самопроизвольно и с выделением тепла.

Работа выполнена при поддержке проекта № 4.299.2014/К, исполняе-мого в рамках проектной части госзадания Минобрнауки РФ в сфере научной деятельности, и гранта РФФИ (проект 14-03-97026 p_поволжье_a).

Список литературы

1. Терехова И.В. Комплексообразование циклодекстринов с некоторыми биологически активными соединениями в водных растворах. Дисс. ... докт. хим. наук. – Иваново, 2013. – 301 с.

УДК 544.165

ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕМЕНТАРНОСТИ НЕКОТОРЫХ ПРОИЗВОДНЫХ СЕЛЕНОФЕНА С АКТИВНЫМ ЦЕНТРОМ ТОПОИЗОМЕРАЗЫ-1

Насырова Р.Ф., Хайруллина В.Р., Герчиков А.Я., Хамитов Э.М., Зарудий Ф.С.*

Башкирский государственный университет, г. Уфа, Российская
Федерация

*Башкирский государственный медицинский университет, г. Уфа,
Российская Федерация

Топоизомераза I – это локализованный в ядре клетки фермент, функция которого заключается в катализе топологических изменений, протекающих с молекулой ДНК в процессах репликации и транскрипции. Его повышенная активность наблюдается в опухолевых клетках, вследствие их высокой скорости роста и развития. Поиск биологически активных веществ, способных ингибировать активность топоизомеразы-I,

AutoGrid; генерацию конформеров лигандов и позиционирование их в активном центре TOP-I; оценку свободных энергий связывания полученных комплексов «макромолекула-лиганд» в программе AutoDock 4.2.

Установлено, что производные селенофена могут быть достаточно эффективными ингибиторами топоизомеразы-1. Они характеризуются достаточно высокой афинностью с активным центром данной макромолекулы и по энергии связывания сопоставимы с ранее изученными производными селенохромена и камптотецина, который представляет собой действующее вещество известного высокоэффективного противоопухолевого препарата с одноименным названием. Наиболее эффективно с активным центром топоизомеразы-1 будет связываться соединение IV, которое содержит атом хлора в паре-положении в кольце А. Включение атома хлора в цикл А приводит к смещению остова молекулы в более полярную область. Установлено, что такое положение соединения IV в активном центре топоизомера-1 способствует образованию электростатических взаимодействий карбонильной группы данной молекулы с аргинином Arg364. Все остальные исследуемые молекулы близки по энергии связывания с активным центром друг с другом.

Полученная нами информация может найти практическое применение при разработке новых противоопухолевых лекарственных средств. Кроме того, информация о теоретических частотах колебаний производных селенофена может быть использована для расшифровки КР-спектров селенсодержащих гетероциклических соединений.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 14-04-97035 и проекта №4.299.2014/К, исполняемого в рамках проектной части государственного задания Минобрнауки РФ в сфере научной деятельности.

УДК 544.653:544.016:544.313.2.031

THE POTENTIAL – pH DIAGRAM FOR Sc – H₂O SYSTEM

Nikolaychuk P. A.

Chelyabinsk State University, Chelyabinsk, Russian Federation

The electrochemical properties of scandium are not yet well studied. This study summarizes thermodynamic properties of scandium aqueous species and presents the Pourbaix diagram of Sc – H₂O system.

Compound	$-\Delta_f G_{298}^0, \frac{\text{J}}{\text{mol}}$
Sc ₂ O ₃ (s)	1819500
ScH ₂ (s)	157300
Sc ³⁺ (aq)	601300
ScOH ²⁺ (aq)	833450

Table 1 Scandium forms only one oxide, Sc_2O_3 . The aqueous species of scandium are Sc^{3+} and ScOH^{2+} . The hydrated form, $\text{Sc}(\text{OH})_4^+$, exist only at very low concentrations in very basic solutions. Scandium can be also reduced to hydride ScH_2 . The standard Gibbs energies of formation of scandium species are presented in Table 1. Characteristics of basic chemical and electrochemical equilibria in system are listed in Table 2.

Electrode reaction	E, V (SHE) or solution pH
$\text{Sc}^{3+}(\text{aq}) + 3\text{e}^- = \text{Sc}(\text{hcp})$	$E = -2,077 + 0,0197 \cdot \lg a_{\text{Sc}^{3+}}$
$\text{Sc}^{3+}(\text{aq}) + 2\text{H}^+ + 5\text{e}^- = \text{ScH}_2(\text{s})$	$E = -0,920 - 0,0236 \cdot \text{pH} + 0,0197 \cdot \lg a_{\text{Sc}^{3+}}$
$\text{Sc}_2\text{O}_3(\text{s}) + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- = 2\text{Sc}(\text{hcp}) + 3\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	$E = -1,914 - 0,0591 \cdot \text{pH}$
$\text{Sc}_2\text{O}_3(\text{s}) + 10\text{H}^+ + 10\text{e}^- = 2\text{ScH}_2(\text{s}) + 3\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	$E = -0,822 - 0,0591 \cdot \text{pH}$
$\text{Sc}_2\text{O}_3(\text{s}) + 6\text{H}^+ = 2\text{Sc}^{3+}(\text{aq}) + 3\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	$\text{pH} = 2,769 - 0,333 \cdot \lg a_{\text{Sc}^{3+}}$
$\text{Sc}_2\text{O}_3(\text{s}) + 4\text{H}^+ = 2\text{ScOH}^{2+}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	$\text{pH} = 3,707 - 0,5 \cdot \lg a_{\text{ScOH}^{2+}}$
$\text{ScOH}^{2+}(\text{aq}) + \text{H}^+ = \text{Sc}^{3+}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	$\text{pH} = 0,893 - \lg a_{\text{Sc}^{3+}}$

Table 2

The activity – pH diagram of Sc (III) species is shown at Figure 1. As can be seen, ScOH^{2+} is thermodynamically stable only in very dilute solutions, when $\lg a_{\text{Sc}} \leq -12,36$. Therefore, it is not present at the potential – pH diagram of Sc – H_2O system, which is shown at Figure 2. The domains of thermodynamic stability of $\text{Sc}(\text{hcp})$, $\text{Sc}_2\text{O}_3(\text{s})$,

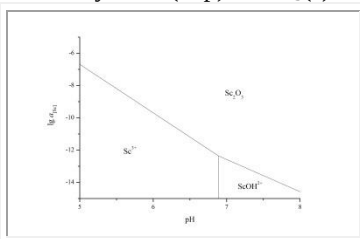


Figure 1

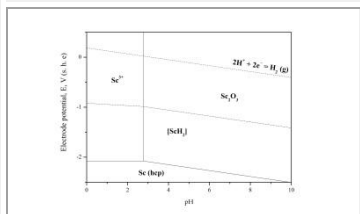


Figure 2

$\text{ScH}_2(\text{s})$ and $\text{Sc}^{3+}(\text{aq})$ are depicted at the diagram. Calculation shows that, like many other metals, elemental scandium becomes unstable in presence of hydride. Scandium sesquioxide Sc_2O_3 can be electrochemically reduced directly to scandium hydride ScH_2 . In strongly acidic environments scandium dissolves and forms Sc^{3+} ions, while at higher pH the passivation film from scandium sesquioxide can be formed.

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ
РЕАКЦИИ ОЗОНА С ПРОИЗВОДНЫМИ УРАЦИЛА

Панкратова А.П., Зимин Ю.С.

Башкирский государственный университет, г. Уфа, Россия

Интерес к производным пиримидина постоянно усиливался по мере обнаружения у них практически полезных свойств [1] и выявления их роли в процессах жизнедеятельности. Пиримидиновые основания входят в состав нуклеиновых кислот, нуклеотидов, некоторых коферментов, витаминов и др. Значительный интерес в последнее время стала вызывать проблема окисления пиримидиновых оснований, приводящая к разрушению нуклеиновых кислот (ДНК и РНК). При изучении данной проблемы исследователями были использованы различные окислители: молекулярный кислород (в присутствии солей металлов переменной валентности), пероксидные соединения, свободные радикалы. Весьма интересным представляется изучение окисления производных пиримидина под действием озон-кислородной смеси, способной генерировать радикальные интермедиаты в водной среде.

В связи с изложенным настоящая работа посвящена изучению кинетики озонированного окисления производных урацила (ПУ) в водных растворах методом УФ-спектроскопии. Исследования выполнены на примере двух урацилов – 6-метилурацила и 5-бром-6-метилурацила. Окисление ПУ проводили в стеклянном термостатируемом реакторе при постоянном перемешивании. Отбираемые пробы подвергали охлаждению (с помощью снега), а остаточный озон выдували с помощью аргона. За кинетикой процесса следили по уменьшению интенсивности полосы, относящейся к поглощению сопряжения $\text{—}\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}=\text{C—C=}$ урацильного кольца.

Установлено, что при сопоставимых концентрациях реагентов кинетические кривые расходования производных урацила описываются уравнением суммарного второго порядка:

$$V = -d[\text{ПУ}]/dt = k[\text{ПУ}][\text{O}_3],$$

где k – константы скорости реакции озона с 6-метилурацилом или 5-бром-6-метилурацилом. В интервале $9\div 40^\circ\text{C}$ изучена температурная зависимость k и определены активационные параметры процесса.

Работа выполнена при поддержке проекта № 4.299.2014/К, исполняемого в рамках проектной части госзадания Минобрнауки РФ в сфере научной деятельности, и гранта РФФИ (проект 14-03-97026 р_поволжье_а).

1. Гимадиева А.Р., Чернышенко Ю.Н., Абдрахманов И.Б., Мустафин А.Г.

Синтез, модификации и биологическая активность урацилов. – Уфа: Гилем, 2013. – 176 с.

УДК 546.284:541.536

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ СУЛЬФИДНОЙ ЕМКОСТИ ОКСИДНО-ФТОРИДНЫХ ШЛАКОВ $\text{CaO} - \text{CaF}_2$

Працкова С.Е., Тюрин А.Г.

ФГБОУ ВПО «Челябинский государственный университет»,
г. Челябинск. Россия

Одна из важнейших функций шлакового расплава – удаление из

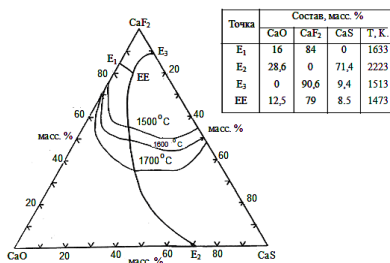


Рис. 1. Расчетная фазовая диаграмма состояния системы $\text{CaO} - \text{CaF}_2 - \text{CaS}$

жидкого металла вредных примесей, в том числе серы. Из всех шлаковых расплавов, используемых при электрошлаковом переплаве, максимальной десульфуризирующей способностью обладают оксидно-фторидные расплавы 60 мас. % CaF_2 + 40 мас. % CaO . Для термодинамического анализа сульфидной емкости синтетических шлаков $\text{CaO} - \text{CaF}_2$ была построена фазовая диаграмма системы $\text{CaO} - \text{CaF}_2 - \text{CaS}$ (рис. 1).

УДК 544.47

АКТИВНОСТЬ, СЕЛЕКТИВНОСТЬ И КОРРОЗИОННАЯ СТОЙКОСТЬ СТАБИЛИЗИРОВАННЫХ NiCu КАТАЛИЗАТОРОВ ГИДРООБРАБОТКИ БИОНЕФТИ

Рехтина М.А.^{1,2}, Быкова М. В.^{1,2}

¹Институт катализа им. Г. К. Борескова СО РАН, г. Новосибирск,
Россия

²Новосибирский государственный университет, г. Новосибирск, Россия
E-mail: rekhtina@catalysis.ru

В связи с постепенным истощением ископаемых источников энергии перед человечеством стоит вопрос перехода на альтернативные источники энергии. Одним из них является растительная биомасса. Среди

способов переработки биомассы стоит выделить быстрый пиролиз, позволяющий получать высокие выходы жидкого продукта, называемого бионефть. Бионефть обладает более высокой энергетической плотностью, чем исходная древесина, кроме того жидкий продукт удобно перерабатывать при наличии подходящих каталитических технологий. Однако бионефть имеет ряд недостатков, таких как высокая вязкость, повышенная кислотность ($\text{pH} \sim 2-3$), химическая нестабильность, несмешиваемость с продуктами нефтепереработки. Все эти свойства бионефти обусловлены тем, что она представляет собой сложную смесь кислородсодержащих соединений различных классов [2]. Поэтому необходимо предварительное улучшение эксплуатационных характеристик бионефти путем каталитического гидрооблагораживания. Было показано, что биметаллические NiCu системы проявляют высокую активность в процессе гидрооблагораживания бионефти. Однако NiCu катализаторы имеют и недостатки – прежде всего это низкая стабильность в условиях кислой реакционной среды. Для её повышения было предложено модифицирование NiCu систем молибденом, что позволило значительно повысить их коррозионную стойкость, механическую прочность и стабильность к коксообразованию [1]. Однако для данных систем на основе никеля до сих пор не было определено оптимальное содержание добавки молибдена с точки зрения активности и стабильности получаемых катализаторов.

На первом этапе работы золь-гель методом была приготовлена серия NiCuMo/SiO₂ катализаторов с различным содержанием молибдена ($\text{Mo/Ni(атом.)}=0; 0.04; 0.08; 0.125; 0.175; 0.3$). Исследование коррозионной стойкости образцов путем обработки уксусной кислотой в жестких условиях показало, что при увеличении содержания молибдена удается добиться значительной стабилизации катализаторов: для наиболее стабильного образца потеря массы составила 2%, по сравнению с 31% для немодифицированной системы. Согласно данным РФЭС и РФА, это может быть обусловлено повышением содержания атомного Mo⁰/Ni⁰ на поверхности катализаторов и образованием твердых растворов никель-молибденовых растворов.

Исследование катализаторов в гидрооблагораживании модельного соединения бионефти гваякола показало, что с ростом содержания молибдена изменяется селективность образования продуктов, в частности увеличивается селективность образования целевого продукта циклогексана. Также было показано, что селективность реакций гидродеоксигенации гваякола возрастает с увеличением молибдена в составе катализатора, а селективность реакций гидрирования, соответственно, снижается. Согласно исследованию катализаторов набором физико-химических методов (ТПВ, хемосорбция

СО, хемосорбция Н₂, физическая адсорбция N₂, РСФА, РФА, РФЭС, ПЭМВР), данный эффект может быть обусловлен активацией О-содержащих компонентов реакционной смеси на оксидных формах молибдена Mo⁴⁺ и Mo⁵⁺, и твердом металлическом никель-молибденовом растворе с возможным включением меди (влияние геометрического фактора на адсорбцию молекул на поверхности катализатора).

Наибольшей коррозионной стойкостью обладал катализатор NiCuMo(0,3)/SiO₂. Кроме того, данная каталитическая система проявила наибольшую селективность в реакциях гидродеоксигенации, что очень важно для процесса стабилизации бионефти. Таким образом, катализатор NiCuMo(0,3)/SiO₂ является наиболее оптимальным с точки зрения стабильности, активности и селективности.

Список литературы

1. Bykova M.V., Ermakov D.Yu., Khromova S.A. Stabilized Ni-based catalysts for bio-oil hydrotreatment: Reactivity studies using guaiacol // Catalysis Today. 2014, V. 220-222, p. 21 –31.
2. Zhang Q., Chang J., Wang T. Review of biomass pyrolysis oil properties and upgrading research // Energy Conversion and Management. 2007, V. 48, p. 87-92.

УДК 535.378, 535.373.4

TOWARD THE RATIONAL DESIGN OF π -CONJUGATED OLIGOMERS FOR PHOTOVOLTAIC DEVICES AND ORGANIC ELECTRONICS: COMPUTATIONAL AND THEORETICAL INSIGHTS

Talipov M. R., Timerghazin Q. K., Rathore Rajendra

*Department of Chemistry
Marquette University
Milwaukee, WI
United States of America*

π -Conjugated polymers hold a great promise in photovoltaic applications and organic electronics. The optoelectronic properties of these polymers are generally believed to follow a linear $1/n$ trend, where n is the number of monomer units. It will be demonstrated in this talk on the example of poly-*p*-phenylene cation radicals that the electron-donating terminal groups can significantly alter the $1/n$ trend. The origins of the $1/n$ dependence and the reasons for its breakdown can be related to the interplay of the inter-monomer electronic coupling and structural reorganization of polymeric chain needed to

accommodate positive charge. This interplay was analyzed by a newly developed multi-state parabolic model (Figures 1 and 2), which was extensively validated against experimental data and results of the density functional calculations (Figure 3).

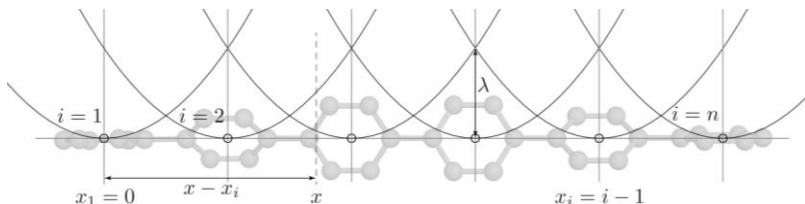


Figure 1. Schematic representation of the multiparabolic model.

$$\mathbf{H}/\lambda = \begin{bmatrix} x^2 - \Delta\varepsilon/\lambda & H_{ab}/\lambda & . & . & 0 & . \\ H_{ab}/\lambda & (1-x)^2 & . & . & H_{ab}/\lambda & . \\ . & . & \ddots & . & . & . \\ 0 & H_{ab}/\lambda & . & (n-2-x)^2 & H_{ab}/\lambda & . \\ 0 & 0 & . & H_{ab}/\lambda & (n-1-x)^2 - \Delta\varepsilon/\lambda & . \end{bmatrix}$$

Figure 2. Effective model Hamiltonian of MPM.

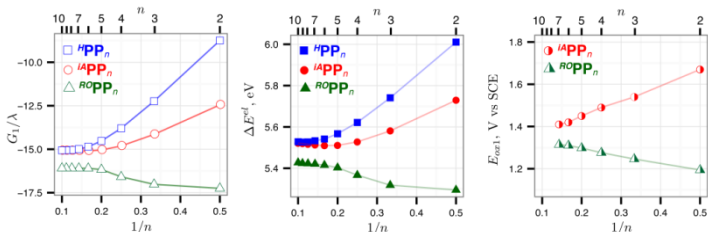


Figure 3. Comparison of the oligo-*p*-phenylenes oxidation energies, obtained by MPM (left), DFT calculations at the B1LYP40/6-31G(d)+PCM(dichloromethane) level of theory (middle), and by means of electrochemistry studies (right).

Due to the easy tunability of MPM, it can be readily applied for the studies of more complex π -conjugated and π -stacked donor-spacer-acceptor systems including those with non-linear topology. The insights gained using the simple yet powerful MPM are important for understanding of the charge transport in π -conjugated polymers and can inspire new developments in the area of photovoltaic devices and organic electronics.

The presented work was financially supported by the NSF and NIH foundations. The calculations were performed on the high-performance

computing cluster Père at Marquette University funded by NSF awards OCI-0923037 and CBET-0521602 and the Extreme Science and Engineering Discovery Environment (XSEDE) funded by NSF (TG-CHE130101).

References

1. Rathore et al., J. Am. Chem. Soc. **2007**, 129, 8070.
2. Rathore et al., J. Am. Chem. Soc. **2009**, 131, 1780.
3. Rathore et al., Langmuir **2012**, 28, 71.
4. Talipov et al., J. Phys. Chem. C **2013**, 117, 23568.
5. Talipov et al., J. Phys. Chem. C **2014**, 118, 21400.
6. Talipov et al., Angew. Chemie Int. Ed. **2014**, 53, 938.

УДК 535.378, 535.373.4

ТУШЕНИЕ ЭЛЕКТРОННО-ВОЗБУЖДЕННОГО ИОНА Tb^{3+} ФУЛЛЕРЕНАМИ C_{60} И C_{70} В ТВЕРДОЙ ФАЗЕ

Тухбатуллин А.А., Шарипов Г.Л.

Институт нефтехимии и катализа РАН, 450075 Уфа, Россия

Материалы, содержащие в своем составе соединения лантанидов и фуллеренов, перспективны и широко используются при разработке оптически активных систем, а именно для создания преобразователей солнечной энергии, лазерных затворов и т. д. В связи с этим изучение эффектов активации и тушения люминесценции в композициях, содержащих фуллерены и ионы лантанидов, является актуальным.

В настоящей работе исследовано влияние содержания фуллеренов C_{60} и C_{70} в их смеси с кристаллогидратом сульфата тербия на интенсивность и спектры высвечивания возбужденного иона Tb^{3+} при фотолюминесценции (ФЛ) и триболоминесценции (ТЛ). Обнаружено, что добавка C_{60} и C_{70} к кристаллам $Tb_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$ приводит к снижению интенсивности как ФЛ, так и ТЛ иона Tb^{3+} . Например, при добавлении 5 мг фуллеренов к 200 мг сульфата тербия интенсивность ФЛ уменьшается примерно в 4, а ТЛ – в 2 раза. Тушение люминесценции фуллереном C_{70} чуть более эффективно. При соотношении сульфата тербия к фуллеренам 10 к 1 соответственно, интенсивность ФЛ уменьшается примерно до 0,5 % от исходной величины. Добавка фуллеренов при этом не влияет на положение максимумов свечения иона Tb^{3+} , соответствующих электронным переходам $^5D_4 \rightarrow ^7F_j$ ($j=0...6$).

В работе [1] отмечали, что в растворах тушение ионов Ln^{3+*} добавками фуллеренов происходит весьма эффективно и осуществляется с высокой бимолекулярной константой скорости для взаимодействия ионов люминофора и тушителя – $2,48 \cdot 10^8$ л/(моль·с). Величина этой константы близка к диффузионному пределу $\sim 10^{10}$ л/(моль·с) [2].

Очевидно, существование эффективного тушения ФЛ и ТЛ сульфата тербия в механической смеси с фуллеренами свидетельствует о наличии механизма тушения в твердой фазе аналогичному механизму тушения в растворах, то есть за счет безызлучательного переноса энергии от возбужденного иона Tb³⁺ на молекулу фуллерена. Перенос энергии осуществляется через области контакта поверхностей кристаллов люминофора и тушителя.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты № 14-02-97015, № 14-02-31019).

Литература

1. Р.Г.Булгаков, Д.И. Галимов, Д.Ш. Сабилов, *Письма в ЖЭТФ*, **85**, 767
2. Дж. Лакович Основы флуоресцентной спектроскопии. М.: Мир, (1986). 496 с.

УДК 544

ЦИКЛОДЕКСТРИНЫ С КОМПЛЕКСАМИ ВКЛЮЧЕНИЯ 4-АМИНОСАЛИЦИЛОВОЙ И 5-АМИНОСАЛИЦИЛОВОЙ КИСЛОТАМИ.

Чанышова С.З., Хамитов Э.М.

*Башкирский государственный университет, г.Уфа,
e-mail: chanyshovas@mail.ru*

Циклодекстрины - макроциклические рецепторы природного происхождения, образующиеся при ферментативном расщеплении крахмала и состоящие из остатков D-глюкопиранозы, связанных «голова к хвосту» α (1-4)-гликозидной связью. (рис.1). Наиболее хорошо изученными являются α-, β- и γ-циклодекстрин, имеющие в своем строении соответственно шесть, семь и восемь глюкопиранозных фрагментов и различающиеся диаметром макроциклической полости.[1]

Накопление циклодекстринов существенным образом сказывается на процессах обмена веществ в целом. Решением этой проблемы может быть синтез комплексов включения.

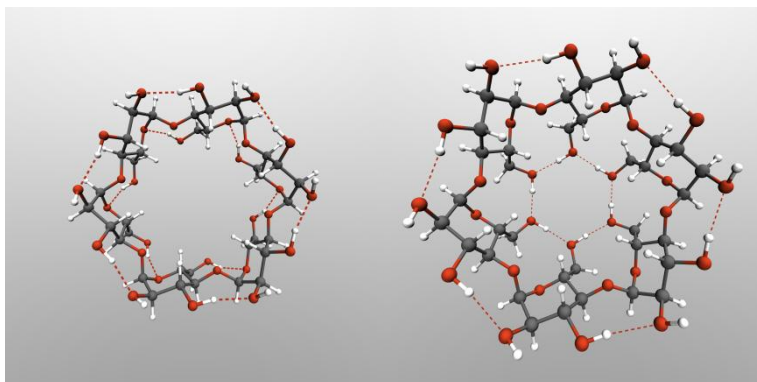


Рис.1. Изомеры α -циклодекстрина.

Комплексы циклодекстринов с активными молекулами, такими как 4-аминосалициловая и 5-аминосалициловая кислоты, благодаря интересу фармацевтических компаний, представляют собой одни из наиболее интенсивно изучаемых объектов химии соединений включения в последние годы. Главными результатами этих исследований являются открытые эффекты увеличения растворимости органических молекул в составе комплексов с циклодекстринами, повышение их стабильности в среде физиологических жидкостей и при хранении, улучшение вкусовых качеств, усиление фармакологической активности, снижение побочных эффектов и т.д. Получены и интерпретированы новые термодинамические и структурные характеристики процессов комплексообразования циклодекстринов с рассматриваемыми молекулами-гостями в водных растворах. Выявлены основные закономерности влияния строения и физико-химических свойств реагентов на возможность образования комплексов включения [2].

В данной работе были исследованы комплексы включения 4-аминосалициловой и 5-аминосалициловой кислот с циклодекстринами.

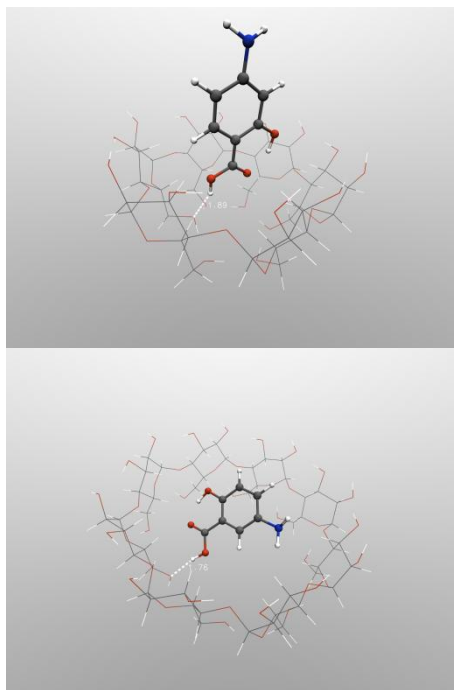


Рис.2. Комплекс α - и γ -циклодекстринов с 4- и 5-аминосалициловыми кислотами, соответственно.

Квантово-химические расчеты проводились с использованием программного пакета Gaussian 09. Поиск равновесных геометрических параметров и расчет энергетических характеристик проводили гибридным TPSSH теории функционала плотности с валентно-расщепленным базисным набором с поляризационными функциями 6-31 G (d)

Процесс включения молекул 4-аминосалициловой и 5-аминосалициловой кислот в полость молекул α -, β -, γ -циклодекстринов был исследован с помощью методов PM6, TPSSH/6-31G(d). Полученные результаты ясно показывают ориентацию, в которой молекула гостя проникает в гидрофобные полости α -, β -, γ -циклодекстринов.

На первом этапе для предоптимизации геометрических параметров молекул и комплексов использовался полуэмпирический метод PM6. После этого структуры были рассчитаны на более высоком уровне расчета. Благодаря данному методу была установлена равновесная геометрия исследуемых структур. Структура комплекса включения показана на рис.2.

1. Терехова И.В. Взаимодействие циклодекстринов с кислотами в водном растворе // Известия академии наук. Серия химическая. – 2010. - №3.-С.521-526.

2. Терехова И.В., Кумеев Р.С.Термодинамические параметры циклодекстринов// Журнал физической химии.-2010.-Т.84.-№1.-С.5-10.

УДК 541.14:547.551.2

АНТИОКИСЛИТЕЛЬНАЯ АКТИВНОСТЬ ФУЛЛЕРЕНА C₆₀

Шарипова Г.М., Хусаинова Э.В., Ахатова Г.Р., Герчиков А.Я.

Бакирский государственный университет, г. Уфа, Россия

Исследование антиокислительной активности фуллеренов и их производных является одним из наиболее развивающихся областей в современной химии и биохимии [1]. Основной задачей в изучении фуллеренов в качестве ингибиторов в процессе жидкофазного радикально-цепного окисления органических соединений является определение их количественных кинетических характеристик.

В данной работе на примере модельной реакции инициированного азодиизобутиронитрилом окисления 1,4-диоксана изучена антирадикальная активность фуллерена C₆₀.

Кинетику реакции изучали методом кинетической фотометрии на максимуме поглощения фуллерена C₆₀ ($\lambda = 256\text{nm}$). Реакцию проводили в термостатируемой кварцевой кювете толщиной 1см, находящуюся в кюветной камере спектрофотометра.

Было установлено, что в интервале концентраций изучаемого соединения $0 \div 7 \cdot 10^{-5}$ М зависимость эффективности ингибирования от концентрации изучаемого соединения носит прямолинейный характер. И поскольку инициированное окисление 1,4-диоксана при 348К и $V_i = 2 \times 10^{-7}$ М/с протекает в цепном режиме, то скорость расходования ингибитора описывается дифференциальным уравнением 1-го порядка:

$$V = -\frac{d[C_{60}]}{dt} = \frac{k_{in}}{\sqrt{2k_6}}[C_{60}]\sqrt{V_i}$$

На основании этой зависимости рассчитано значение k_{in} , которое оказалось равным $k_{in} = (1,5 \pm 0,1) \cdot 10^4 \text{ М}^{-1} \text{ с}^{-1}$.

В интервале температур 338-363 К была изучена температурная зависимость константы скорости реакции окисления 1,4- диоксана в присутствии фуллерена C₆₀ и получена удовлетворительная Аррениусовская зависимость.

Из данной зависимости определены активационные параметры реакции в виде энергии активации и предэкспоненциального множителя:

$$E_a = (70 \pm 10) \text{ кДж/моль}$$

$$\lg A = (15 \pm 2)$$

Список литературы

1. Троицкий Б.Б., Троицкая Л.С., Яхнов А.С., Дмитриев А.А., Денисова В.Н., Новикова М. А., Аникина Л.И., Домрачев Г.А. Изучение фуллеренов в качестве высокотемпературных антиоксидантов полиметилметакрилата и полистирола // ДАН. – 1998. – Т.363. – С. 79–81.

УДК 544.18: 547.854.4: 544.332.031: 544.183: 544.183.2

ОТНОСИТЕЛЬНАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ ДИМЕРОВ И ТРИМЕРОВ 5-ГИДРОКСИ-6-МЕТИЛУРАЦИЛА

Шаяхметова Р.Х., Хамитов Э.М.

Башкирский государственный университет, Уфа, Россия

В настоящей работе были рассчитаны равновесные геометрические параметры и энергетические характеристики, димеров, тримеров 5-гидрокси-6-метилурацила (ГМУ) определены ряды устойчивости данных ассоциатов. Проведен анализ электронной плотности, определены дипольные моменты и типы водородных связей в ассоциатах ГМУ.

Квантово-химические расчеты проводили с использованием программного пакета Gaussian09. Поиск равновесных геометрических параметров и расчет энергетических характеристик ГМУ и его ассоциатов выполняли в приближении TPSSh/TZVP. Для визуализации геометрического строения молекул и ассоциатов ГМУ использовали программу ChemCraft. Неспецифическую сольватацию исследуемых ассоциатов учитывали с помощью модели поляризованного континуума SMD (Solvation Model Based on Solute Electron Density). Гидратацию мономера и димеров ГМУ учитывали с помощью модели полного учета гидратации, т.е. наложением неспецифической гидратации, в рамках SMD и специфической гидратации. Первичная сольватная оболочка для мономера ГМУ состоит из 7 молекул воды (рис. 1), для димера из 10 молекул воды (рис. 2). Моделирование тримеров проводили без учета влияния растворителя.

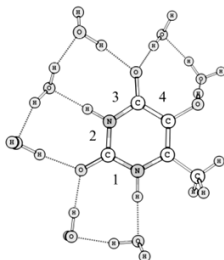


Рис. 1. Структура ГМУ с первичной сольватной оболочкой из 7 молекул воды.

*Цифрами обозначены ЦР

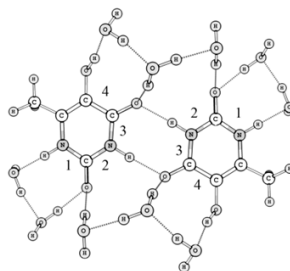


Рис. 2. Структура димера 3-3 ГМУ с первичной сольватной оболочкой из 10 молекул воды.

Ранее нами было показано, что образование димеров по 5 ЦР наименее энергетически выгодный процесс, чем по ЦР 1,2,3,4. На основании расчетов в рамках модели полного учета гидратации, были рассчитаны ряды устойчивости димеров образованных по ЦР 1,2,3,4 (табл. 1). Было установлено, что димер 3-3 (рис. 2) имеет самую выгодную энтальпию ассоциации.

Димеры	ΔH , кДж/моль
1-1	9.6
1-2	9.4
1-3	10.5
1-4	9.5
2-2	9.5
2-3	4.7
2-4	7.4
3-3	0.0
3-4	6.1
4-4	7.7

Таблица 1. Относительные энтальпии димеров ГМУ, образованных по различным ЦР.

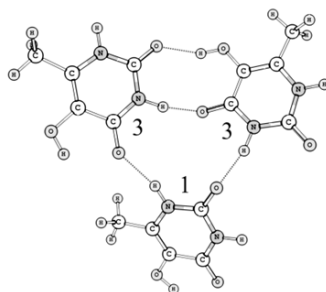


Рис. 3. Тример, образованный из мономера ГМУ ориентированного 1 ЦР по отношению к димеру 3-3.

Исходя из структуры димера 3-3, рассмотрены 4 варианта образования тримеров, в которых третья молекула ГМУ ориентирована ЦР 1,2,3,4 по отношению к димеру 3-3. Было установлено что наименьшей энтальпией ассоциации обладает тример 1 (рис 3).

Список литературы 1. Гимадиева А.Р., Чернышенко Ю.Н., Абдрахманов И.Б. и др. Синтез, модификация и биологическая активность урацилов. Уфа: Гилем, 2013. 176с

Работа выполнена при поддержке проекта №4.299.2014/К, исполняемого в рамках проектной части государственного задания Минобрнауки РФ в сфере научной деятельности и гранта РФФИ 14-04-97035

Коллектив авторов благодарит ЦКП «Химия» УфИХ РАН за возможность использования кластерного

УДК. 631.811

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ПИТАТЕЛЬНОЙ СМЕСИ, СОДЕРЖАЩЕЙ
НАНОРАЗМЕРНЫЙ ОКСИД ЖЕЛЕЗА (3+) НА СОДЕРЖАНИЕ
ГЛУТАМИНОВОЙ КИСЛОТЫ
В РАСТИТЕЛЬНЫХ ТКАНЯХ

Юнусова А.В.

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение «Башкирский государственный университет», Россия, г. Уфа

Производство удобрений является одной из важнейших отраслей химической промышленности. Это связано с тем, что выращивание высоких и устойчивых урожаев растений с высококачественной по питательным свойствам растительной продукции, без возмещения вымываемых из почвы естественным путем питательных веществ невозможно. Внесение удобрений, а также применение питательных смесей способствует восполнению запаса необходимых для роста и развития растений биогенных элементов в растительных тканях.

Семена фасоли зерновой содержат большое количество глутаминовой кислоты. Однако по мере роста и развития в процессе всхожести семян происходит изменение содержания аминокислоты в растительных тканях. При этом уменьшение содержания глутаминовой кислоты приводит к потере всхожести семян, поэтому необходимо поддерживать высокую концентрацию указанного вещества особенно в период прорастания. Применение питательных смесей в процессе всхожести семян способствовало бы решению данной проблемы.

Цель настоящей работы состояла в изучении влияния питательной смеси, содержащей наноразмерный оксид железа (3+), стабилизированный аскорбатом натрия, дигидрофосфат кальция, мочевины в различных соотношениях на процессы всхожести семян фасоли зерновой, а также исследование содержания глутаминовой кислоты при этом.

В качестве объектов исследования были выбрана фасоль зерновая сорта «Инга», согласно описанию содержит 24% белка.

При приготовлении питательной смеси использован синтезированный на кафедре неорганической химии наноразмерный оксид железа (3+).

Методика синтеза наночастиц оксида железа (3+) основана на описанной в литературе по неорганической химии реакции взаимодействия солей железа (3+) с концентрированным аммиаком при нагревании. Исследования показали, что размер синтезированных наночастиц находится в интервале от 10 нм до 50 нм с максимумом - 20 нм.

Качественный и количественный анализ глутаминовой кислоты проведен методом двумерной восходящей тонкослойной хроматографии.

Результаты исследований показали, что наибольшее содержание глутаминовой кислоты наблюдалось в пророщенных семенах фасоли при соотношении мочевины : дигидрофосфат кальция : наноразмерный оксид железа (3+) - 1:1:100. При этом содержание глутаминовой кислоты достигло около 10 мкг/л, что превысило содержание глутаминовой кислоты в контрольных опытах, при проведении которых использовались питательные смеси, не содержащие наноразмерный оксид железа (3+).

На основании результатов экспериментов можно рекомендовать использовать в качестве питательной смеси - смесь мочевины : дигидрофосфат кальция : наноразмерный оксид железа (3+) - 1:1:100 с целью создания более благоприятных условий для развития и прорастания семян фасоли, а также оптимизации аминокислотного состава по содержанию глутаминовой кислоты, которая выполняет особую роль при прорастании семян бобовых растений.

УДК 544.421.081.7

ЗАВИСИМОСТЬ ИНТЕНСИВНОСТИ ХЕМОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ОТ КОНЦЕНТРАЦИИ КИСЛОРОДА ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ПАРА-МЕТОКСИНИТРОЗОБЕНЗОЛА С ТРИФЕНИЛФОСФИНОМ

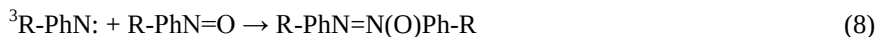
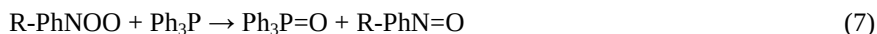
Абдуллин Булат Мунирович

Научный руководитель: д.х.н., проф. Зимин Ю.С.

Башкирский Государственный Университет (г. Уфа)

Известно что, при декарбоксилировании ароматических нитросоединений трехвалентного фосфора (фосфинами и фосфатами) образуются соответствующие нитрены. Обнаружено[1], что при взаимодействии трифенилфосфина(ТФФ) с нитрозобензолом в видимой области спектра наблюдается хемолюминесценция эмиттером которой является продукт взаимодействия ТФФ с триплетным нитреном – трифенилфосфинимин. При взаимодействии нитрозоаренов с соединениям трехвалентного

фосфора в присутствии кислорода реализуется следующая схема превращений[2]:



В настоящей работе хемилюминесцентный метод был использован как новый способ установления отношений констант скоростей взаимодействия триплетного нитрена с нитрозосоединением, трифенилфосфином и кислородом

Так по экспериментальным данным было установлено:

- отношение констант скоростей взаимодействия триплетного *пара*-метоксинитрена с кислородом и *пара*-метоксинитрозобензолом

$$\frac{k_4}{k_8} = 1,631$$

- отношения констант скоростей взаимодействия триплетного *пара*-метоксинитрена с *пара*-метоксинитрозобензолом и трифенилфосфином.

$$\frac{k_9}{k_8} = 1,1 \cdot 10^{-2}$$

[1]Чайникова Е.М., Терегулова А.Н., Шамукаев В.А.,Сафиуллин Р.Л. // Химия высоких энергий. 2009.Т. 43. № 2. С. 191.

[2]В. А. Шамукаев, А. Н. Терегулова, С. С. Остахов, Р. Л. Сафиуллин, Химия высоких энергий, 2013, **47**, 66 [Химия высоких энергий, 2013, **47**].

УДК 54.057: 54.03

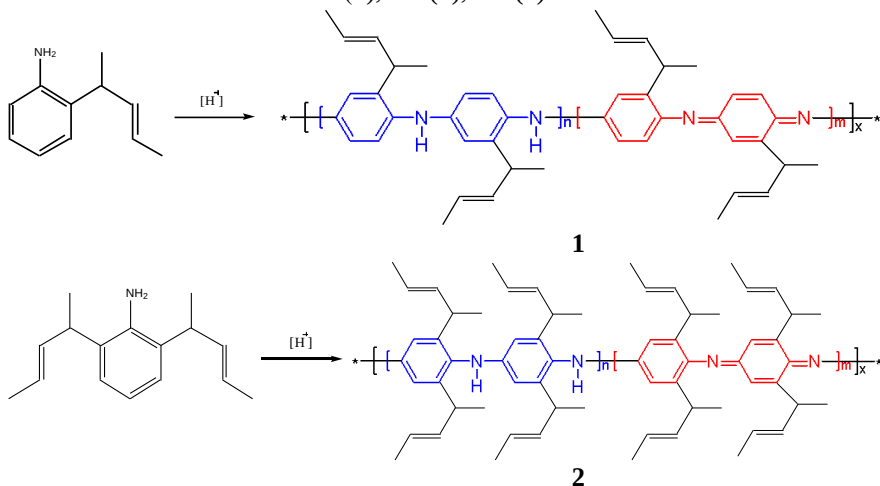
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СИНТЕЗИРОВАННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ПОЛИАНИЛИНОВ

Басырова Р.И., Биглова Ю.Н.

Башкирский государственный университет, г.Уфа, Россия

Солнечный свет является одним из основных возобновляемых источников энергии. На сегодняшний день лучшими материалами для органических солнечных батарей типа «объемный гетеропереход» являются соединения фуллеренов (n-тип) и полисопряженные полимеры (p-тип). В связи с этим, остро стоит проблема создания новых сопряженных полимеров, которые бы демонстрировали одновременно оптимальные оптоэлектронные свойства, высокие эффективности работы и долговременную стабильность в органических солнечных батареях.

Целью данных исследований является разработка электронодонорных сопряженных полимеров и исследование их физико-химических свойств. Синтезированы следующие производные полианилинов: гомополимеры – поли-2-[(2E)-1-метил-2-бутен-1-ил]анилин (**1**), поли-2,6-бис[(2E)-1-метил-2-бутен-1-ил]анилин (**2**) и их сополимеры производного **1** с *o*-толуидином в мольных соотношениях 1:3 (**3**), 1:1 (**4**), 3:1 (**5**).



На основе синтезированных полимерных производных были изготовлены пленки. Методом термического вакуумного напыления на стеклянную подложку наносился алюминиевый электрод. Зазор между электродами в 1 мм заполнялся исследуемыми пленками производных PANI методом центрифугирования из растворов. Толщина отлитых пленок оценивалась с помощью атомно-силового микроскопа "Наноскан 3D". При нанесении одной капли раствора толщина пленки составила 130 нм, а при нанесении 3-5 капель - увеличивается до 300-400 нм.

Исследование электрохимических свойств осуществлялось двумя способами:

- методом циклической вольтамперометрии
- исследованием температурной зависимости проводимости.

На основе данных циклической вольтамперометрии определены сродство к электрону (первый потенциал восстановления, E_{red}^1), которое позволяет оценить энергию НСМО и потенциал ионизации (первый потенциал окисления, E_{ox}^1) – энергия ВЗМО производных полианилинов. Рассчитана разность энергетических уровней НСМО-ВЗМО, которая показывает ширину запрещенной зоны донора (E_g) (таблица 1).

Исследована температурная зависимость проводимости в интервале 300-450 К. Эти зависимости имеют экспоненциальный характер $G = G_0 \exp(-\Delta E / 2kT)$, в координатах $\ln G$ и $1000/T$ экспериментальные точки в пределах погрешности укладываются на прямые. Графически определенные значения ΔE из тангенса угла наклона прямой интерпретируются как интервал между энергетическими уровнями ВЗМО и НСМО (таблица 1). Как видно, эти данные коррелируют с величинами, полученными методом циклической вольтамперометрии.

Результаты исследований показали, что:

- синтезированные соединения хорошо растворяются в органических растворителях и обладают пленкообразующими свойствами, образуя сплошные и достаточно однородные пленки;

Таблица 1. Электрохимические характеристики синтезированных производных ПАНИ

Производные	E_{ox}^1 , В	E_{red}^1 , В	ВЗМО, эВ*	НСМО, эВ*	E_g , эВ	
					ЦВА	$\ln G = f(1/T)$
1	0,50	-1,07	-5,30	-3,73	1,57	1,55
2	0,49	-1,23	-5,29	-3,57	1,72	1,52

3	0,50	-1,11	-5,30	-3,69	1,61	1,39
4	0,50	-1,12	-5,30	-3,68	1,62	1,64
5	0,50	-1,25	-5,30	-3,55	1,75	1,56

* $E_{\text{НСМО}} = -(E_{\text{red}}^1 + 4,8)$ (эВ); $E_{\text{ВЗМО}} = -(E_{\text{ox}}^1 + 4,8)$ (эВ).

- наблюдается хорошая корреляция определения электрохимических свойств производных полианилина методами циклической вольтамперометрии и на основании температурной зависимости проводимости.

УДК 532.978:542.943

ВЛИЯНИЕ ЗАМЕЩЕННЫХ ФЕНОЛОВ НА ИНИЦИИРОВАННОЕ ОКИСЛЕНИЕ 1,4-ДИОКСАНА

Баязитова З.К., Бирюкова А.А.,

Башкирский государственный университет г. Уфа, Россия

Замещенные фенолы нашли широкое применение в качестве ингибиторов для предотвращения нежелательных реакций окисления, окислительной деструкции. Известно, что эти процессы протекают по радикально - цепному механизму. Производные фенола являются эффективными ингибиторами по отношению к пероксильным радикалам, ведущими цепи окисления в кинетическом режиме окисления, например, ионол.

Нами исследовано влияние 3-х замещенных фенолов (заместители в 2,4,6 положениях) на окисление 1,4-диоксана. Окисление 1,4-диоксана проводили при температуре 75 °С в присутствии классического инициатора окисления - азодиизобутиронитрила (АИБН). За кинетикой реакции следили по поглощению кислорода на дифференциальной манометрической установке. В отсутствии ингибирующих добавок кинетическая кривая поглощения кислорода 1,4 - диоксаном имеет линейный вид, порядок реакции по кислороду нулевой, что подтверждает наличие кинетического режима окисления модельного субстрата. По результатам данных опытов доказано, что параметр окисляемости субстрата совпадает с литературными данными.

Добавки в окисляющийся 1,4 - диоксан замещенного фенола приводят к появлению четкого периода индукции на кинетических кривых поглощения кислорода. Таким образом, исследованные замещенные фенолы являются акцепторами свободных радикалов, образующихся при окислении модельного субстрата. Установлено, что величина периода индукции линейно зависит от концентрации

добавленного ингибитора. Наличие данной зависимости позволило вычислить стехиометрический коэффициент ингибирования, который равен двум. Следует отметить, что для данного класса ингибиторов характерна гибель двух радикалов на одной молекуле ингибитора. После периода индукции скорость поглощения кислорода 1,4-диоксаном namного (в 5-8 раз) меньше, чем в отсутствии ингибирующих добавок. По-видимому, продукты превращения замещенных фенолов также тормозят процесс окисления модельного субстрата.

УДК 54.057:535.33

СИНТЕЗ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА РАСТВОРИМОГО КОМПЛЕКСА ДВУХВАЛЕНТНОГО САМАРИЯ $\text{SmCl}_2 \cdot (\text{THF})_2$

Елисеева С. М., Галимов Д. И., Булгаков Р. Г.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт нефтехимии и катализа Российской академии наук
Уфа, Российская Федерация

Соединения двухвалентного самария широко применяются в реакциях органического синтеза в качестве катализатора и одноэлектронного восстановителя [1]. Наиболее широко для этих целей используется диiodид самария SmI_2 в растворе ТГФ, так называемый «реагент Кагана» [2]. В тоже время, примеры эффективного способа получения самария в низковалентном состоянии, который бы отличался простотой, дешевизной и высокой эффективностью, отсутствуют.

В данной работе впервые показана возможность получения растворимого комплекса двухвалентного самария $\text{SmCl}_2 \cdot (\text{THF})_2$ в реакции доступного и дешевого кристаллогидрата (КГ) $\text{SmCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ с диизобутилалюминийгидридом Bu^i_2AlH в тетрагидрофуране (ТГФ). Исходный КГ $\text{SmCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ не растворяется в ТГФ, но при добавлении Bu^i_2AlH наблюдается бурное выделение газа и почти мгновенное исчезновение твердой фазы с образованием прозрачного гомогенного раствора (< 1 мин). Состав газообразных продуктов (Bu^iH , H_2) был установлен с применением ГЖХ анализа. Объем выделившегося газа, измеренный с помощью волюмометрической установки, свидетельствует

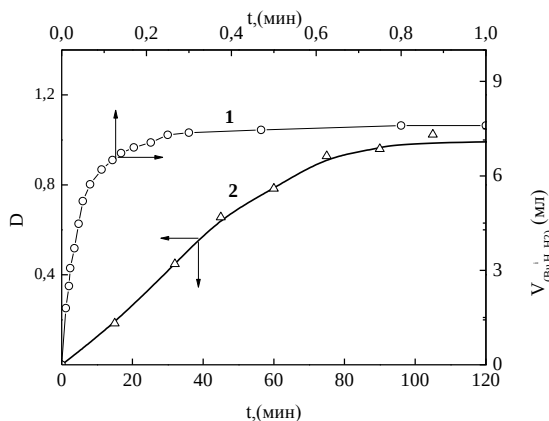


Рис. 1. Кинетика газовыделения (1) и восстановления Sm^{3+} до Sm^{2+} (2) в ТГФ. Процесс (2) контролировали по изменению оптической плотности (D) в полосе поглощения Sm^{2+} ($\lambda_{\text{max}} = 417 \text{ нм}$, $l = 1 \text{ см}$). $N(\text{SmCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = 0.02 \text{ ммоль}$, $N(\text{Bu}^i_2\text{AlH}) = 0.8 \text{ ммоль}$, $V_{\text{общ}} = 2 \text{ мл}$, 298 К .

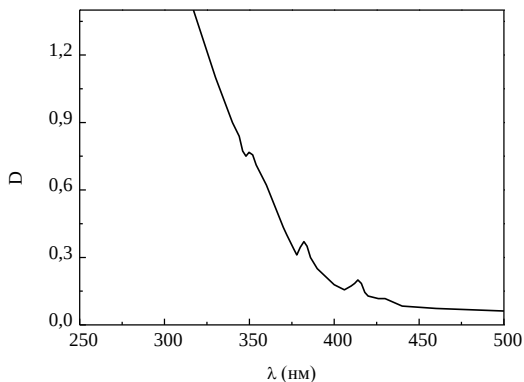


Рис. 2. Спектр поглощения реакционного раствора, полученного после взаимодействия $\text{SmCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.02 ммоль) с Bu^i_2AlH (0.8 ммоль) в ТГФ (2 мл), снятый в кварцевой кювете ($l = 1 \text{ см}$), 298 К .

о полном удалении молекул кристаллизационной воды из КГ (~18 с). Как уже отмечалось, первоначально реакционный раствор бесцветен, но по истечению ~2 ч приобретает интенсивную сине-зеленую окраску, характерную для ионов Sm^{2+} [3]. Кроме изменения цвета раствора, факт восстановления Sm^{3+} до Sm^{2+} также подтверждается появлением новых полос поглощения в УФ-спектре реакционного раствора (рис. 2), которые

совпадают с литературными данными [3]. По изменению оптической плотности в полосе поглощения (417 нм) установлено, что полное восстановление $\text{Sm}^{3+} \rightarrow \text{Sm}^{2+}$ достигается за 2 часа от начала реакции.

Факт восстановления Sm^{3+} до Sm^{2+} также подтверждается значительными изменениями положения максимумов в спектрах фотолюминесценции (ФЛ). Так спектр ФЛ исходного КГ $\text{SmCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ содержит узкие структурные максимумы (рис. 3), характерные для f-f излучательных переходов Sm^{3+} [4]. После взаимодействия КГ $\text{SmCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ с Bu_2AlH в ТГФ спектр ФЛ содержит более длинноволновый широкий диффузный максимум, характерный для f-d люминесценции иона Sm^{2+} [3].

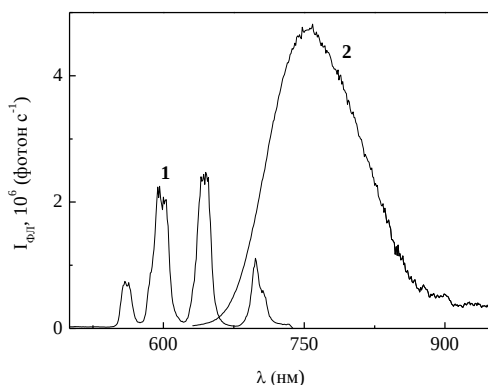


Рис. 3. Спектры ФЛ исходного КГ $\text{SmCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (1), $\lambda_{\text{возб}} = 406$ нм, и реакционного раствора (2), полученного после взаимодействия $\text{SmCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ с Bu_2AlH в ТГФ ($\lambda_{\text{возб}} = 480$ нм). $T = 298$ К.

После полного восстановления Sm^{3+} до Sm^{2+} комплекс выделяли путем удаления избытка ТГФ в вакууме (~ 1 мм. рт. ст.) и высаживанием комплекса из раствора неполярными растворителями (гексан, толуол). Состав полученного комплекса двухвалентного самария определяли с применением комплексонометрии (содержание $\text{Sm}^{2+/3+}$), элементного анализа (содержание С, Н, О), метода Фольгарда (содержание Cl^-), ИК-спектроскопии. По результатам элементного анализа состав комплекса двухвалентного самария соответствует брутто-формуле: $\text{SmCl}_2(\text{THF})_2$. Данные элементного анализа хорошо коррелируют с данными ИК-спектроскопии. Так, ИК-спектр выделенного комплекса содержит полосы при 872 и 1030 см^{-1} , которые соответствуют колебаниям молекул координированного ТГФ с ионом самария и совпадают с известными [5]. **$\text{SmCl}_2 \cdot (\text{THF})_2$** Найдено, %: Sm - 40.32; Cl - 19.06; C - 26.46; H - 4.66; O - 9.50 для $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_2\text{SmCl}_2$. Вычислено, % : Sm - 41.98; Cl - 19.45; C - 26.3; H -

4.98; O - 8.77. Спектр ФЛ: $\lambda_{\text{max}} = 760$ нм ($\lambda_{\text{воз.}} = 480$ нм). УФ-спектр (0.65 М HCl) $\lambda_{\text{max}} / \text{нм}$: 350, 382, 414. ИК-спектр (KBr), $\nu / \text{см}^{-1}$: 872 сл. (C-O, ТГФ); 1030 сл. (C-O, ТГФ); 684 ср. (Sm-Cl). Выход комплекса составил 40% от теоретического.

Таким образом, в реакции КГ $\text{SmCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ с Bu^i_2AlH в ТГФ, в достаточно мягких условиях, получен растворимый комплекс двухвалентного самария $\text{SmCl}_2 \cdot (\text{THF})_2$, который является перспективным катализатором и одноэлектронным восстановителем в реакциях органического синтеза.

Список литературы

1. D. J. Procter, M. Szostak, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2012, **51**, 2.
2. K. Gopalaiah, H. B. Kagan, *Chem. Rec.*, 2013, **13**, 187.
3. Y. Okaue, T. Isobe, *Inorg. Chim. Acta*, 1988, **144**, 143.
4. Н. С. Полуэктов, Л. И. Кононенко, Н. П. Ефрюшина, С. В. Бельтюкова. Спектрофотометрические и люминесцентные методы определения лантаноидов. – Киев : Наукова думка. – 1989. – 255 с.
5. А. А. Трифонов, Ю. А. Курский, М. Н. Бочкарев, С. Мюле, С. Дехерт, Г. Шуман, *Изв. АН. Сер. хим.*, 2003, № **3**, 577.

УДК 544.6.076

КОМПОЗИЦИОННЫЙ КАТОДНЫЙ МАТЕРИАЛ ДЛЯ ХИМИЧЕСКИХ ИСТОЧНИКОВ ТОКА

Смирнова Е.В., Ковынева Н.Н., Колоколова Е.В.

Саратовский государственный технический университет
имени Гагарина Ю.А., Саратов, Россия

В настоящее время в области создания и совершенствования систем аккумулирования электроэнергии находят широкое применение композиционные и наноконпозиционные полимерные материалы, позволяющие развиваться современной технологии в направлении миниатюризации и разработки новых функциональных и конструкционных элементов для создания преобразователей энергии. Преимущество композиционных катодных материалов на основе полимерного связующего заключается в улучшенных механических свойствах, что позволяет получать электроды в виде тонких (до 100 мкм), прочных и эластичных пленок и, соответственно, открывает возможность увеличения удельной разрядной мощности химических источников тока (ХИТ). Несмотря на широкие перспективы использования композиционных полимерных катодных материалов в электрохимических устройствах, существуют лишь единичные работы, посвященные их

изготовлению и комплексному исследованию. В связи с этим цель работы заключается в решении проблемы разработки и создания композиционного катодного материала на основе полимерной матрицы и оценка возможности его использования в ХИТ.

Как показали исследования [1], в качестве полимерных матриц для композиционных пленочных материалов с успехом может быть использован полиакрилонитрил (ПАН), к достоинствам которого следует отнести такие показатели, как производство и выпуск российской промышленностью, доступность, низкая себестоимость, а также хорошие адгезионные свойства и высокую пленкообразующую способность. Получение полимерного композиционного катода проводилось с применением золь-гель технологии. Процесс формирования пленок можно разделить на три стадии: 1) образование частиц золя в процессе созревания пленкообразующего раствора; 2) образование первичной (гелевой) структуры пленки в процессе нанесения золя на подложку и сушки материала; 3) образование устойчивой структуры пленки в процессе ее уплотнения в результате испарения растворителя под действием инфракрасного излучения.

В качестве активного электродного вещества был использован пентасульфид сурьмы Sb_2S_5 – доступный материал с невысокой себестоимостью, который является перспективным материалом для использования в твердофазных системах с литиевым анодом, поскольку способен образовывать на границе с литием фазы переменного состава Li_xSbS_y , обладающие диэлектрическими свойствами и, в то же время, униполярной катионной проводимостью, то есть выполняющие функции твердого электролита [2]. Для обеспечения обратимой работы электрода в качестве электропроводной добавки в состав катода вводили углеродный наноматериал марки «Таунит». Для получения полимерной матрицы приготавливался раствор ПАН, в качестве растворителя использовали безводный диметилформамид. Полимерные композиционные катоды изготавливали методом полива из смеси раствора полимера и осушенных в вакуумной печи порошков сульфида сурьмы (V) и углеродного наноматериала на никелевой подложке, выполняющей роль токоподвода, с последующим испарением растворителя под действием инфракрасного излучения в течение 15 минут. Полученные электроды (с учетом токоподвода) имели толщину $0,5 \pm 0,1$ мм.

Применение разработанного полимерного катодного материала открывает широкие перспективы в создании нового поколения ХИТ, главное преимущество которых заключается в возможности реализации пленочной технологии их изготовления методом непосредственного контакта катода и анода, так называемого «короткого замыкания»,

исключая при этом на стадии сборки один из основных модулей устройства – электролит [3].

Сборка лабораторных макетов пленочных ХИТ проводилась методом непосредственного контакта разработанного полимерного композиционного катода и литиевого анода в перчаточном боксе в инертной атмосфере аргона.

Результаты гальваностатических исследований изготовленных лабораторных макетов ХИТ в диапазоне плотностей тока 0,25-1,00 мА/см² показали, что образцы сохраняют свою работоспособность в диапазоне температур -30 ÷ +50°С. Удельная электрохимическая ёмкость образцов составляет 85-95 Вт·ч/л.

Список литературы

1. Ковынева Н.Н., Новожилов Е.П., Моцарь А.С. Твердые полимерные электролиты для электрохимических преобразователей энергии // Актуальные проблемы электрохимической технологии: материалы Междунар. конф. молодых ученых. – Энгельс, 2011. - С. 85.
2. Михайлова А.М., Ковынева Н.Н., Дуброва Т.В. Композиционные катоды в твердофазных электрохимических системах Li/Sb₂S_x // Альтернативная энергетика и экология. - 2013. - № 02/2 (120). - С. 117-122.
3. Ковынева Н.Н., Михайлова А.М. Механизм и кинетика электродных процессов в системах прямого контакта сульфидного катода и анода // Вестник Саратовского государственного технического университета. - 2011. - № 4(59). - С.110-114.

УДК 541.64:542.952

МЕТАНОФУЛЛЕРЕНЫ КАК МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ АКТИВНОГО СЛОЯ В ОРГАНИЧЕСКИХ СОЛНЕЧНЫХ БАТАРЕЯХ

Латыпов Д.Х.

Башкирский государственный университет (г. Уфа)

Органическая электроника на сегодняшний день является одной из самых перспективных и быстро развивающихся областей науки и техники. К настоящему моменту синтезировано множество как низкомолекулярных, так и высокомолекулярных соединений, представляющих собой перспективные органические полупроводниковые материалы для разнообразных электронных устройств.

Во всем мире в последние годы активно ведется разработка новых комбинаций полупроводниковых материалов на основе электроноакцепторных производных фуллерена (материалы *n*-типа) и электронодонорных сопряженных полимеров (материалы *p*-типа).

Одним из основных параметров, определяющих эффективность преобразования света является напряжение холостого хода V_{oc} , которое определяется разностью энергий ВЗМО донорного материала и НСМО акцепторного материала.

Известно, что величина энергетической щели между НСМО электронодонорного сопряженного полимера и НСМО электроноакцепторного производного фуллерена должна составлять $\sim 0,3$ эВ (рис. 1). Для большинства известных композитов эта величина значительно выше и составляет около 0,7 эВ. В результате происходят значительные (30-50%) потери в напряжениях холостого хода и, следовательно, в эффективностях преобразования света.

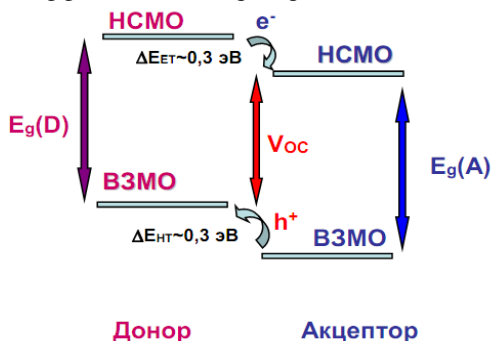
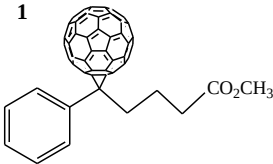
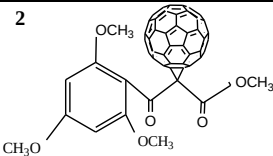
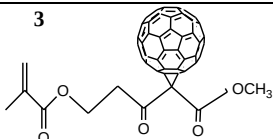


Рис.1 Энергетическая диаграмма для композита донорного и акцепторного материалов, формирующего фотоактивный слой солнечной батареи.

В связи с этим, важно изучение электрохимических характеристик электроноакцепторных производных фуллерена и оценка перспективности их использования в качестве фотоактивных материалов в органических солнечных батареях.

На основе данных циклической вольтамперометрии определены сродство к электрону (первый потенциал восстановления, E_{red}^1), оценили энергию НСМО (нижняя свободная молекулярная орбиталь) и потенциал ионизации (первый потенциал окисления) – энергию ВЗМО (высшая занятая молекулярная орбиталь) синтезированных метанофуллеренов [1-2]. Разность энергетических уровней НСМО-ВЗМО показывает ширину запрещенной зоны акцептора (E_g) (табл. 1).

Таблица 1. Электрохимические характеристики метанофуллеренов

Соединение	E^1_{red} , В	E^2_{red} , В	E^3_{red} , В	$E_{\text{НСМО}}$, эВ*	$E_{\text{ВЗМО}}$, эВ*	E_g , эВ
1 	-0,78	-1,28	-1,89	-4,02	-5,75	1,73
2 	-0,71	-1,16	-1,67	-4,09	-5,77	1,68
3 	-0,70	-1,14	-1,68	-4,1	-5,66	1,56

E_{red} – потенциалы определены в растворе с окислительно-восстановительной парой Fc/Fc^+ в качестве внутреннего стандарта с использованием Ag/Ag^+ электрода;

$E_{\text{НСМО}} = -(E^1_{\text{red}} + 4,8)$ (эВ);

$E_{\text{ВЗМО}} = -(E^1_{\text{red}} + 4,8)$ (эВ).

Список литературы

1. Торосян С.А., Биглова Ю.Н., Михеев В.В., Гималова Ф.А., Мустафин А.Г., Мифтахов М.С. // Журнал органической химии. 2014. Т. 50. № 2. С. 190-193.
2. Mansur S. Miftakhov, Vladimir V. Mikheev, Seda A. Torosyan, Yulya N. Biglova, Fanuza A. Gimalova, Akhat G. Mustafin // Tetrahedron. 2014. V. 70. P. 8040-8046.

УДК 544.777

ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ТВЕРДЫХ ПРОТОНПРОВОДЯЩИХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Махмадова М.Х., Колоколова Е.В., Ковынева Н.Н.

Саратовский государственный технический университет имени
Гагарина Ю.А, ул. Политехническая 77, Саратов, elenko@rambler.ru

В настоящей работе с целью получения новых композиционных материалов, обладающих суперионным эффектом в диапазоне комнатных температурах, были использованы сульфосалициловая (ССК), фосфорновольфрамовая (ФВК) кислоты и полимерная матрица поливиниловый спирт (ПВС) – вода.

Известно, что ССК и ФВК являются типичными представителями кислот обладающих высокой протонной проводимостью в твердом состоянии (ТЭЛ). Поэтому дальнейшее развитие работ по созданию новых композитных материалов на их основе является весьма перспективным.

ССК представляет собой бесцветное кристаллическое вещество, имеющее брутто-формулу $C_7H_6O_6S$. Структурная формула молекулы ССК содержит бензольное кольцо с тремя заместителями: $-OH$, $-COOH$ и $-SO_3H$ (рис. 1).

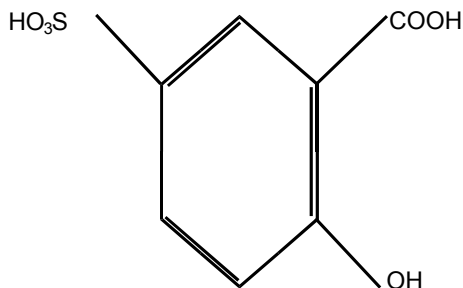


Рис. 1. Структурная формула молекулы сульфосалициловой кислоты.

Данный твердый электролит обладает протонной проводимостью. Протоны сульфогрупп передаются молекулами воды, при этом образуются два центрально-симметричных иона $H_5O_2^+$ с плоским расположением атомов водорода и связанных водородными связями с атомами кислорода сульфогрупп. Молекулы кислоты образуют димеры, сшитые водородными связями вокруг центра симметрии кристалла.

Данная работа включала в себя разработку синтеза и исследования физико-химических свойств протонпроводящих полимерных композитов (H^+ - композит).

Для выяснения строения композитов было проведено ИК спектроскопическое исследование на ИК-Фурье спектрометре «ИК спектрометр Nicolet 6700» производства фирмы Thermo Fisher Scientific Inc. (США) с программным обеспечением OMNIC. Измерения проводились с помощью приставки нарушенного полного внутреннего отражения в диапазоне от 4000 до 400 см^{-1} .

Полученные данные свидетельствует о том, что в спектрах полимерных композитов присутствуют структурные группы, характерные как для ТЭЛ так и для полимерной матрицы. Исследования свидетельствуют об имеющихся сильных водородных связях и о наличии протонной проводимости полученных образцов, что подтверждается и другими методами исследования.

Данные дифференциально–термического анализа позволили уточнить термическую устойчивость состава полученных образцов.

Они показали, что испарение воды для сухой исходной сульфосалициловой кислоты происходит в интервале температур 343 – 400 К, о чем свидетельствуют два минимума на кривой ДТА. Для композита процесс дегидратации происходит в интервале температур 413 – 453 К. Дальнейшее повышение температуры приводит к разложению образцов и экзотермическому окислению органической части молекул с максимумами при температуре 873 К для сухой ССК и 933 К для композита. Таким образом, полимерный композит термически более устойчив, что объясняется включением молекул воды ССК в сетку водородных связей, образованную полимером. Подобное явление характерно и для композита на основе ФВК.

Параметры протонного переноса и диэлектрического состояния суперионных полимерных проводников определяли из вольт-амперных характеристик (ВАХ) снятых в постоянноточковом режиме и методом импедансной спектроскопии, который проводили на импедансметре «Элинс Z-350М» и на прецизионном анализаторе компонентов WK6430В в интервале частот от 0,1Hz до 1MHz на симметричных ячейках с Ti пуансонами с последующим анализом полученных годографов импеданса графоаналитическим методом при T=298K.

В результате проведенных исследований был получен протонпроводящий полимерный композиционный материал, который при наличии удовлетворительных механических свойств обладает высокой протонной проводимостью.

УДК 661.842.532

ПЕРЕРАБОТКА ФОСФОГИПСА

Лукьянова Н.И., Никольский В.М.

Тверской государственный университет, г. Тверь, Россия

Фосфогипс - крупнотоннажный отход производства минеральных удобрений. В настоящее время в отвалах промпредприятий России накоплено около 200 млн. тонн фосфогипса и ежегодно эти цифры увеличиваются на 10-15 млн. тонн отходов. Отвалы фосфогипса образуют огромные белые горы, занимающие значительные земельные площади,

они пылят на ветру, попадают в почву, загрязняют водоносные слои вредными растворимыми соединениями фтора, фосфора и другими примесями. Фосфогипс содержит от 80 до 98% гипса и может быть отнесен к гипсовому сырью. Современная строительная промышленность испытывает большую востребованность гипса и изделий на его основе, поэтому использование фосфогипса в производстве гипсовых вяжущих при имеющемся дефиците естественных сырьевых источников природного гипса относится к наиболее перспективным направлениям переработки фосфогипса. Кроме гипса в отвалах фосфогипса крупнейших российских предприятий содержится около 100 000 тонн редкоземельных металлов (РЗМ). Их выделение может существенно изменить положение с редкоземельными элементами не только в России, но и в мировой экономике [1]. Переработка отходов фосфогипса кроме решения проблемы редкоземельных элементов и строительных материалов решает проблемы рационального использования сырьевых ресурсов и экологии, так как складирование фосфогипса неизбежно наносит экологический ущерб окружающей среде за счет загрязнения водных ресурсов вредными веществами, в первую очередь растворимыми соединениями фтора и фтора, пыления в атмосфере, неэффективного использования земель, занятых отвалами. Нами было разработано устройство для переработки фосфогипса и промышленных отходов, содержащих токсичные органические вещества, в частности охлаждающих и гидравлических жидкостей (антифризов) на основе гликолей. Своей задачей мы считали создание устройства, позволяющего минимизировать расход энергии и времени на переработку фосфогипса в процессе термообработки и высокотемпературного обжига в присутствии углеродсодержащей добавки. Новое устройство представляет собою тигель с электрической спиральной обмоткой, включающейся в сеть [2]. Предложенная конструкция позволяет существенно снизить расход затрачиваемой энергии, т.к. в этом устройстве осуществляется нагрев только тигля без окружающего пространства. Нагрев фосфогипса происходит в открытом тигле при 100-170°C до образования порошкообразного продукта. Далее тигель закрывают крышкой из того же материала, что и тигель и ведут обжиг при температуре 900-1200°C в течение 15-20 минут. Контроль температуры осуществляется с помощью термпары, подключенной к реле-регулятору температуры. Таким образом, термообработку фосфогипса ведут за один прием с обжигом без промежуточных стадий охлаждения и нагрева для дальнейшего обжига. \

Это значительно сокращает время приготовления продукта и снижает расход энергии на осуществление процесса. Основные преимущества нашего устройства перед уже существующими заключаются в следующем:

- требуется меньшее количество времени на обжиг фосфогипса;
- устраняются энергопотери из-за отсутствия процесса промежуточного охлаждения системы после термообработки и повторного нагрева для обжига;
- обеспечивается тонкий автоматический контроль и регулирование температуры нагрева использованием контактной градуированной термопары и реле-регулятора.

Список литературы:

1. <http://antarn.ru/labs/pererabotka-tekhno-otkhodov/fosfogips/>
2. Патент РФ № 151191, опубл. 27.03.2015, «Устройство для переработки фосфогипса» / Никольский В.М., Логинова Е.С., Копич Н.И.

УДК 544.51:535.37

ПЛАЗМОН-УСИЛЕННАЯ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК CdSe/CdS ВБЛИЗИ СЛОЯ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА

А.А. Нугаева, Р.Р. Шамилов, А.Л. Степанов, Ю.Г. Галяметдинов

Казанский национальный исследовательский технологический университет (КНИТУ), кафедра физической и коллоидной химии 420015

Казань, ул. К. Маркса 68, E-mail: xepbern2012@mail.ru

Представлены результаты исследований многослойных тонкопленочных структур, состоящих из слоя гибридных квантовых точек CdSe/CdS ядро/оболочка нанесенных на поверхность кварцевого стекла, содержащие в приповерхностной области наночастицы серебра, полученные методом ионной имплантации [1]. Наночастицы серебра характеризуются оптическим поглощением вследствие проявления локализованного поверхностного плазмонного резонанса.

Целью работы стало изучение влияния локализованного плазмонного поля НЧ серебра на люминесцентные характеристики квантовых точек (КТ). Для этой цели использовались гибридные КТ CdSe/CdS с зеленым светом излучения, полученные ранее по коллоидному методу синтеза в водно-органических средах [2]. Исследована зависимость интенсивности люминесценции слоя квантовых точек от их расстояния до поверхности кварца с металлическими наночастицами. Это стало возможным за счет предварительного нанесения слоя полимера ПММА необходимой толщины на кварцевую подложку с наночастицами серебра (исследуемый образец) и без них (контрольный образец).

Наблюдены эффекты тушения и повышения интенсивности фотолюминесценции квантовых точек при ее возбуждении в

спектральной области плазмонного поглощения наночастиц серебра. Определено оптимальное расстояние между слоями для максимального проявления эффекта усиления фотолюминесценции квантовых точек в ближнем плазмонном поле металлических наночастиц.

Исследования показали, что максимальное усиление интенсивности люминесценции КТ достигается на расстоянии 140 нм слоя с наночастицами серебра. Использование слоя ПММА привело к увеличению интенсивности люминесценции до 50% при длине волны возбуждения 388 нм.

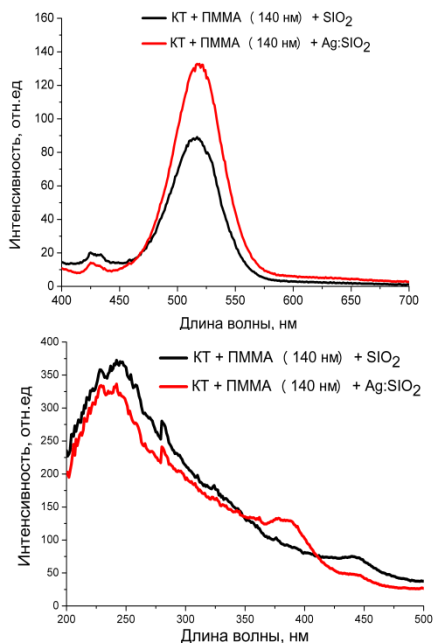


Рис. 1. Спектры люминесценции ($\lambda_{\text{возб.}} = 388 \text{ нм}$) и возбуждения исследуемых образцов ($\lambda_{\text{изл.}} = 515 \text{ нм}$).

Усиление люминесценции происходит за счет увеличения интенсивности возбуждения КТ, в результате повышенного рассеяния света НЧ серебра, из-за их плазмонного возбуждения. Это подтверждается спектрами возбуждения образцов, согласно которым усиление люминесценции происходит в пределах 350-410 нм, что соответствует наиболее интенсивным значениям полосы плазмонного резонанса НЧ серебра [1].

Список литературы

1. А.Л. Степанов, Фотонные среды с наночастицами, синтезированными ионной имплантацией. Саарбрюккен: Lambert Acad. Publ., 2014. С. 17-119.
2. Р.Р. Шамилов, Р.Р. Гарайшина, Ю.Г. Галяметдинов, Синтез и люминесцентные свойства гибридных квантовых точек CdSe/CdS в водно-органических средах // Вестник Казанского Технологического Университета. Т. 17, № 7. С. 60-63 (2014).

УДК 532.978:542.943

ЗАМЕЩЕННЫЕ ФЕНОЛЫ - ИНГИБИТОРЫ ОКИСЛЕНИЯ 1,4-ДИОКСАНА

Петрова А.В., Гарифуллина Г.Г.

*Башкирский государственный университет
(г. Уфа, Россия)*

Замещенные фенолы нашли широкое применение в качестве ингибиторов для предотвращения нежелательных реакций окисления, окислительной деструкции. Известно, что эти процессы протекают по радикально - цепному механизму. Производные фенола являются эффективными ингибиторами по отношению к пероксильным радикалам, ведущими цепи окисления в кинетическом режиме окисления, например, ионов.

Нами исследовано влияние 3-х замещенных фенолов (заместители в 2,4,6 положениях) на окисление 1,4-диоксана. Окисление 1,4-диоксана проводили при температуре 75°C в присутствии классического инициатора окисления - азодиизобутиронитрила (АИБН). Экспериментально установлена кинетическая чистота модельного субстрата окисления. За кинетикой реакции следили по спектрам поглощения в длинноволновой области спектра.

Для исследованных соединений установили максимумы поглощения. В зависимости от природы заместителей для исследованных производных фенолов максимум поглощения находится в области 216 – 276 нм. Для каждого производного фенола установлена линейная зависимость между величиной оптической плотности и концентрацией добавленного замещенного фенола. Данная зависимость позволила вычислить молярные коэффициенты поглощения для исследованных замещенных фенолов. Для исследованных замещенных фенолов молярные коэффициенты поглощения находятся в пределах $(1,03-1,84) \cdot 10^3$ л/моль·с.

В кинетическом режиме окисления исследовали влияние изученных замещенных фенолов на инициированное окисление 1,4-диоксана. В специальных опытах установлено, что оптическая плотность без добавок инициатора остается постоянной. Таким образом, добавленные фенолы термически стабильны при температуре опыта, они расходуются только в режиме окислительного процесса. В кинетических опытах в присутствии инициатора окисления оптическая плотность уменьшается, что подтверждает расходование добавленных производных фенола. Кинетические кривые расходования фенолов спрямляются в координатах реакции первого порядка, что позволило вычислить удельные скорости расходования фенолов. По величинам удельных скоростей определили константу скорости реакции взаимодействия пероксильных радикалов 1,4-диоксана с молекулой замещенного фенола: для трёх замещённых фенолов константа скорости находятся в пределах $1,5 \cdot 10^3$ - $2,0 \cdot 10^5$ л/моль·с. Зная константу скорости реакции взаимодействия пероксильных радикалов с молекулой ингибитора, определили величину ионольного эквивалента (ИЭ) - отношение констант скоростей изученных замещенных фенолов с пероксильным радикалом 1,4-диоксана к соответствующей константе скорости реакции ионола.

УДК 547.854.4:543.421

СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ АНТИОКСИДАНТНОЙ АКТИВНОСТИ НОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ УРАЦИЛА.

Сабитова Г.Ф.¹, Хазимуллина Ю.З.², Гимадиева А.Р.³

¹Башкирский государственный университет, г. Уфа, Россия

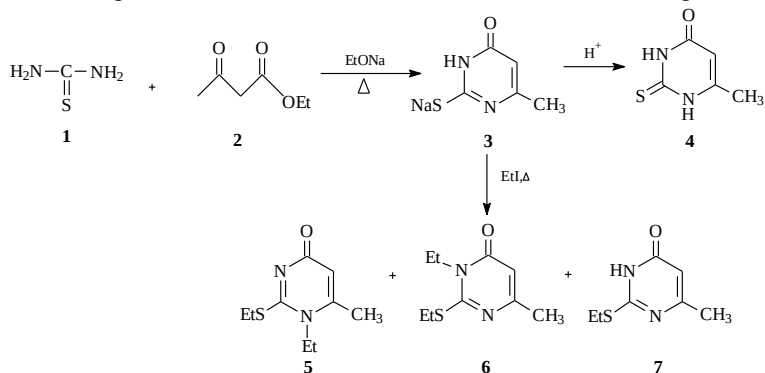
²Башкирский государственный аграрный университет, г. Уфа, Россия

³Уфимский институт химии РАН, г. Уфа, Россия

Многие производные, получаемые на основе 2-тиоурацила и 2-тио-6-метилурацила, представляют интерес в качестве фармакологически активных веществ. Они обладают низкой токсичностью, широким спектром фармакологической активности, поливалентным действием на организм. Так, производные 2-тио-6-метилурацила широко используются как лекарственные препараты для лечения неврологических заболеваний, болезней Альцгеймера, Паркинсона, мигреней, депрессий, нарушений памяти, а также в качестве транквилизаторов и подобных им средств, успокаивающих нервную систему [1,2].

Целью данной работы является синтез 2-тио-6-метилурацила и его S-алкилпроизводных и изучение их антиоксидантной активности. 2-Тио-6-метилурацил и его этилпроизводные синтезировали по следующей схеме. При алкилировании 2-тио-6-метилурацила йодистым

этилом получена смесь S-моно- и S,N-диэтилированных производных. S-Моно-алкилирование однозначно доказано на основании спектров ЯМР.



Фотометрическими методами анализа (DPPH-тест и метод FRAP) проведена первичная оценка антиоксидантной активности синтезированных соединений. Согласно полученным данным, 2-тио-6-метилурацил проявляет высокую антирадикальную активность в DPPH-тесте, что согласуется с литературными данными [3]. Введение же алкильного заместителя в SH-группу приводит к потере активности (Табл. 1).

Таблица 1. Антиоксидантная активность производных урацила, измеренная DPPH-тестом

Соединение	AOA, %		Соединение	AOA, %	
	50 мкг/мл	100 мкг/мл		50 мкг/мл	100 мкг/мл
5-Окси-6-метилурацил	86	91	S-Этилтио-6-метилурацил (7)	4	7
2-Тио-6-метилурацил (4)	77	97	6-Метилурацил	4	5

Известно, что антиоксиданты могут быть и хорошими восстановителями, поэтому у синтезированных соединений определяли также и восстанавливающую способность методом FRAP (Рис. 1),

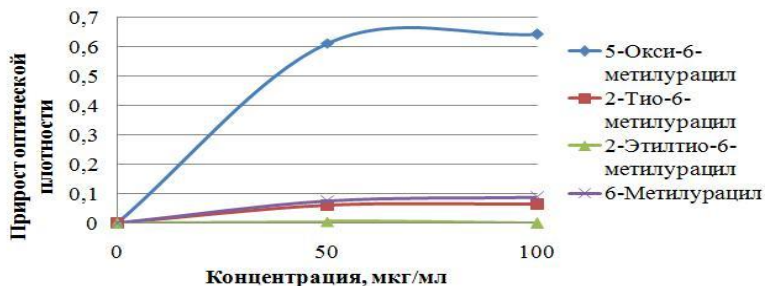


Рисунок 1. Восстанавливающая способность исследуемых производных урацила, определенная методом FRAP.

основанном на восстановлении Fe^{3+} до Fe^{2+} . О наличии иона Fe^{+2} судили по образованию его комплекса с FeCl_3 , который имеет максимум поглощения при 700 нм. Рост оптической плотности свидетельствует о наличии у соединения восстанавливающих свойств.

Синтезированные соединения обладают слабой восстанавливающей активностью по сравнению с 5-окси-6-метилурацилом.

Список литературы

1. Вартанян Р.С. Синтез основных лекарственных средств. – М.: Медицинское информационное агентство, 2004. – 845 с.
2. Гимадиева А.Р., Чернышенко Ю.Н., Абдрахманов И.Б., Мустафин А.Г. Синтез, модификации и биологическая активность урацилов - Уфа: изд-во Гилем, 2013. – 176 с.
3. Мышкин В.А. Коррекция перекисного окисления липидов при экспериментальных интоксикациях различными химическими веществами – Уфа, 2010. – 393 с.

УДК 546.22-121 : 546.26

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ СЕРЫ И УГЛЕРОДА – АКТИВНЫХ КОМПОНЕНТОВ ЛИТИЙ-СЕРНЫХ АККУМУЛЯТОРОВ – МЕТОДОМ ТЕРМОГРАВИОМЕТРИИ

Кузьмина Е.В.¹, Колосницын В.С.¹ Саинабаширова Н.Л.², Зимин Ю.С.²

¹ Уфимский институт химии РАН, г. Уфа, Россия

² Башкирский государственный университет, г. Уфа, Россия

Электрохимическая система литий-сера одна из наиболее перспективных систем для создания аккумуляторов с высокой плотностью энергии. Сера (активный компонент положительного электрода литий-серных аккумуляторов (ЛСА)) и сульфид лития (конечный продукт восстановления серы в ЛСА) - диэлектрики, поэтому для обеспечения электропроводности и эффективного протекания электрохимических реакций в состав положительного электрода ЛСА вводят углеродные материалы, обладающие высокой электропроводностью и большой удельной поверхностью.

Углеродные материалы с высокоразвитой поверхностью с одной стороны способны сорбировать серу и полисульфиды лития (промежуточные продукты электрохимического превращения серы и сульфида лития), с другой стороны образовывать электрохимически активные серо-углеродные композиционные материалы.

В настоящей работе методом термогравиметрии изучены процессы взаимодействия серы с различными углеродными материалами.

Установлено, что:

- ацетиленовая сажа может сорбировать до 30 % масс. серы при выдерживании смеси сера/углерод при 155 °С в атмосфере сухого азота,
- метод классической термогравиметрии (политермической гравиметрии) в изученных режимах (воздушная атмосфера, скорость нагрева 1,25 и 5 °/мин, закрытый и открытый тигель) не чувствителен к форме существования серы в композициях серы и углерода. Более перспективным методом исследования является изотермическая гравиметрия.

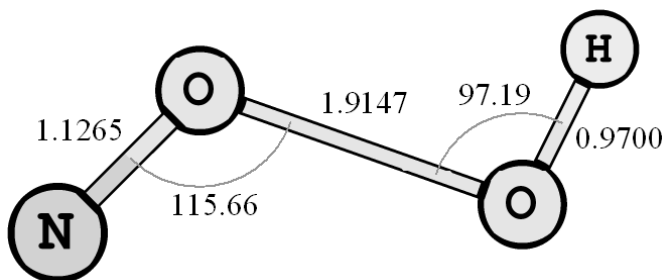
УДК 544.18: 544.142.6: 544.144.7: 544.144.22

ГИДРОКСИД ИЗОНИТРОЗИЛА. ВЫБОР МЕТОДА ТЕОРИИ ФУНКЦИОНАЛА ПЛОТНОСТИ.

Шишкина А.Н.

Башкирский Государственный Университет, г. Уфа

В приближении высокоуровневых *ab initio* вычислений теоретически обосновано и экспериментально подтверждено существование гидроксида изонитрозила – HOON. Соединение характеризуется очень длинной, и при этом удивительно прочной связью O-O (рис. 1).



В настоящей работе проведен анализ широкого спектра методов теории функционала плотности в приближении тройного корреляционно-согласованных базисного набора на предмет соответствия геометрических, спектральных и энергетических характеристик гидроксида изонитрозила результатам ресурсоемких квантово-химических методов, а также экспериментальным данным. Согласно результатам вычислений, наименьшими отклонениями и, одновременно, минимальными временными затратами характеризуются чистые функционалы:

Метод	$r(\text{O}-\text{O})^1$, Å	RMS_r^2 , Å	$\text{RMS}_{\text{angle}}^2$, град.	$\Delta E_{\text{trans/cis}}$, кДж·моль ⁻¹	$D_{\text{O-O}}^3$, кДж·моль ⁻¹
Стандарт	1.9147 ⁴	—	—	-8.4 ⁵	33.3 ⁵
B3LYP	1.8582	0.0422	5.4	-11.6	4.0
B97D	1.9175	0.0058	3.4	-8.0	63.7
M06L	1.8971	0.0162	2.8	-9.4	51.9

Выбранный уровень расчета позволяет усложнить строение простейшего представителя алкоксидов изонитрозила – HOON – и, тем самым, установить основные факторы стабилизации ключевой связи путем замены атома водорода различными электронно-донорными и –акцепторными заместителями, а также модификации азотного конца кислотами Льюиса.

Секция «Химия высокомолекулярных соединений»

УДК 541.64:544.7

УПРУГО-ВЯЗКИЕ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ ВОДНО-ЭТАНОЛЬНЫХ РАСТВОРОВ СУКЦИНАМИДА ХИТОЗАНА

Аллаяров И.Р., Нигметзянов А.Р., Назаров А.Н.

Башкирский государственный университет, г. Уфа, Россия

Известно, что благодаря биосовместимости, низкой токсичности, способности ускорять процессы регенерации кожи при заживлении ран, хитозан (ХТЗ) и его производные, например, натриевая соль сукцинамида хитозана (СХТЗ), представляют особый интерес для сельского хозяйства, ветеринарии, медицины и косметологии.

Поскольку температура термического разложения аминополисахаридов ниже температуры их плавления, переработка данных полимеров в биоматериалы, имеющие волокнистую, плёночную, гелевую и др. форму, всегда включает стадию растворения. Для улучшения свойств водных растворов ХТЗ и его производных или придания растворам новых свойств, в раствор можно вводить различные модифицирующие добавки, например другие полимеры, а также низкомолекулярные вещества – глицерин и др. В нашей работе в качестве такой добавки использован этиловый спирт. Т.к. у этанола значительно более высокая скорость испарения, чем у воды, а также в связи с тем, что он способен образовывать с водой азеотропную смесь, этиловый спирт целесообразно вводить в формовочный раствор при приготовлении волокнистых и плёночных материалов. Также, известно, что ухудшение термодинамического качества растворителя по отношению к полимеру, должно приводить к возрастанию степени ассоциации макромолекул в растворе, так как контакты полимер–полимер становятся более вероятными, чем контакты полимер–растворитель. Следовательно, от водных и водно-этанольных растворов СХТЗ можно ожидать различную структурную организацию и вид флуктуационной сетки зацеплений макромолекул полимера, что не может ни сказаться на волокно-, плёно- и гелеобразующей способности раствора. Об изменении структурной организации растворов полимеров можно судить по реологическим данным, например, по появлению предела текучести, или по изменению соотношения вязких и упругих характеристик у раствора.

Растворы СХТЗ в смешанном растворителе этанол:вода характеризуются довольно существенным повышением динамической вязкости полимеров во всём диапазоне изученных концентраций, которое тем большее, чем выше содержание в них спирта и полимера (рис.1).

Причина наблюдаемого прироста вязкости может быть двоякой. Во-первых, увеличение вязкости может быть обусловлено процессами структурообразования полимера в растворе. А во-вторых, повышение вязкости спиртосодержащих растворов СХТЗ может быть обусловлено и свойствами самого растворителя, структурные ассоциаты которого в концентрированных растворах полимера образуют макрокластеры, существенно повышающие начальную вязкость системы. В связи с этим, по данным о влиянии этанола на относительную вязкость растворов установлено, что повышение вязкости спиртосодержащих растворов СХТЗ обусловлено как свойствами самого растворителя, так и образованием флуктуационной сетки зацеплений макромолекул полимера.

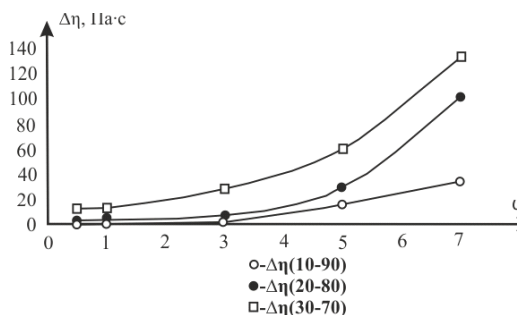


Рис. 1. Зависимость прироста динамической вязкости растворов СХТЗ в смесях этанол:вода (10:90; 20:80; 30:70) по сравнению с растворами СХТЗ в воде от концентрации полимера.

Для определения соотношения вязких и упругих свойств водных и водно-спиртовых растворов СХТЗ целесообразно проведение неразрушающих структуру системы измерений, таких, как реологические испытания в осцилляционном режиме. Такие испытания выявили, что при концентрациях водного раствора полимера менее 5% масс модуль потерь превышает модуль накопления, что говорит о том, что исследованные растворы являются вязкоупругими жидкостями.

Формирование же сетки зацеплений в присутствии спирта начинается значительно при более низких концентрациях СХТЗ, чем в случае водных растворов полимера. При концентрации раствора СХТЗ в смесях этанол:вода 2 % мас. и выше значение модуля упругости водно-этанольных растворов выше значения модуля вязкости. Более того, можно отметить, что чем больше содержание спирта в системе, тем больше вклад упругой составляющей в общий прирост вязкости.

Таким образом, добавление спирта к раствору полисахарида будет способствовать формированию дополнительной сетки физических связей, что, несомненно, скажется на структуре, морфологии и топографии

поверхности плёночных и объёмных материалов, полученных на основе изучаемых растворов.

УДК 621.319.2

СИНТЕЗ ПОЛИМЕРНОГО КОМПОЗИТА И ЕГО ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Ахмедова А.С., Никитина Л.В.

ФГБОУ ВПО Саратовский государственный технический
университет имени Гагарина Ю.А.
г. Саратов, Россия

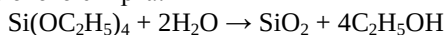
Интерес в изучении полимерных электретных материалов сосредоточен не на чистых полимерах, а на композитах на основе полимеров с различным содержанием нанодисперсного наполнителя. Использование наполнителя в коллоидном виде позволяет не только значительно увеличить напряженность поля, создаваемого элементами из таких материалов, но и существенно увеличить время жизни электретов: в последние годы удалось получить электретные материалы с временами релаксации в несколько десятков лет [1].

Широкое применение полимерные электреты нашли как в современном быту человека (электретные микрофоны, датчики, преобразователи и др.) [2], так и в различных областях медицины. В ряде публикаций уделяется значительное внимание изучению электретного эффекта в объектах биологического происхождения. Отмечается положительное влияние локальных электростатических полей, создаваемых изделиями из электретных материалов, на процессы жизнедеятельности человеческого организма [3]. Композитные пленки, нанесенные поверх различных имплантатов, обладают антибактериальным, тканезаживляющим, тромбогенным действием. Поле электрета, действуя на клеточном уровне, служит катализатором появления здоровых новообразований в живых тканях организма [4,5]. Несмотря на значительный успех в изучении влияния электретного эффекта на биологические процессы, многие механизмы его действия и их физические закономерности до конца не выявлены, требуют дополнительных исследований.

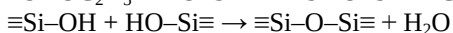
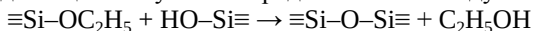
Напомним, что электреты, созданные на основе чистых полимерных материалов, обладают далеко не лучшими электрическими свойствами. Существенно улучшить электретные свойства помогает введение в исходный полимер дисперсного полярного наполнителя: при этом происходит возникновение новых структурных элементов, способных служить ловушками носителей зарядов [6,7].

В качестве такого модифицирующего наполнителя мы использовали диоксид кремния в виде спиртового золя. SiO_2 обладает рядом практически полезных свойств: абсолютно безвреден, при термическом разложении композита не претерпевает никаких изменений, связанных с образованием летучих ядовитых соединений, обладает загущающим эффектом; за счет наличия на поверхности его микроразмерных частиц силанольных связей происходит прочное их связывание системой водородных связей. Помимо этого частицы наполнителя способны адсорбировать на своей поверхности присутствующие в полимере молекулы воды, что приводит к существенному снижению его электропроводности и увеличению стабильности сохраняемого заряда. В качестве полимерной матрицы был выбран изотактический полипропилен американской фирмы ALDRICH.

Золи диоксида кремния были получены путем гидролиза тетраэтоксисилана (ТЭОС) (производства ЗАО Экос-1, осч.) в присутствии в качестве катализатора уксусной кислоты в среде этилового спирта:



Сразу же после гидролиза происходит реакция химической конденсации. Гидроксильная группа промежуточного соединения $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_{4-x}(\text{OH})_x$ реагирует либо с гидроксильной группой другой молекулы тетраэтоксисилана, либо с гидроксильной группой другого продукта гидролиза, формируя мостики $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$. Обе реакции конденсации могут быть представлены в следующем виде:



Молярное соотношение компонентов для приготовления выбранного нами 10 масс.% золя SiO_2 соответственно было равно: 8,5% ТЭОС : 17,0% H_2O : 66% $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$: 8,5% CH_3COOH .

Получение композита сводилось к следующему: полученный золь диоксида кремния при температуре 473 К и при постоянном перемешивании вводился в расплав полимера.

После добавления всего необходимого объема раствора наполнителя реакционная смесь продолжала перемешиваться и нагреваться еще 10 минут. После охлаждения образованная вязкая масса композита экстрагировалась от масла н-гексаном в приборе Сокслета в течение 3-4 часов, а затем сушилась на воздухе. Была получена серия образцов композиционных материалов с концентрацией 10%-го SiO_2 1, 2, 3, 4, 5 и 6 масс.%.

По полученным ранее результатам исследования механических свойств нанокомпозитов (прочность при сжатии, твердость материала, суточное водопоглощение, удельное объемное электрическое

сопротивление, разрушающее напряжение), образцом с лучшими показателями является образец с концентрацией наполнителя 3 масс.%. Его подвергли дальнейшему исследованию методами ИК-спектроскопии и ДТА.

Из анализа кривых ДТГ следует, что скорость деструкции чистого ПП выше, чем композита. Начало убыли массы, связанное с потерей адсорбированной частицами наполнителя воды, для модифицированного ПП наблюдается при 200⁰С, в то время как для исходного полимера это происходит при 180⁰С.

Затем из композитов методом прессования согласно ГОСТ 12019-66 изготавливались диски толщиной 0,5 мкм, которые подвергались электризации. Электризация происходила путем термоэлектретирования постоянным электрическим полем напряжением 2кВ в течение 60 мин при 100⁰С. В результате нагрева образца происходит образование пар носителей заряда (электрон - дырка, положительный ион - отрицательный ион), которые разводятся в разные стороны прикладываемым электрическим полем и накапливаются у границ диэлектрика, на границе раздела фаз, неоднородностях и т.п. Часть из них захватывается ловушками - электрически активными дефектами материала (неоднородностями структуры полимера и наполнителя), способными захватывать и удерживать носитель заряда, что способствует образованию объемно-зарядовой поляризации. Помимо этого частицы полярного наполнителя ориентируются в матрице по внешнему полю и после снятия напряжения «вмерзают» в полимер, что приводит к появлению дипольной поляризации.

Измерение электрических параметров проводили компенсационным методом с использованием динамического конденсатора по ГОСТ 25209-82 на трех участках поверхности дисков [8]. Полученные экспериментальные данные усреднялись. Необходимо заметить, что чистый полипропилен проявляет слабые электретные свойства с небольшим временем релаксации (несколько часов) и величиной поверхностного потенциала около 0,15 кВ [9].

Анализа результатов эксперимента выявил, что даже незначительное введение наполнителя способствует существенному увеличению электретных свойств исходного материала. Наибольшее влияние наполнителя наблюдается при его концентрации 3 масс. %.

Таким образом, проведенное исследование показало, что введение в изотактический полипропилен нанодисперсного диоксида кремния в небольших количествах существенно увеличивает термостабильность и электретные свойства получаемых композитов, причем наилучший результат наблюдается при 3 масс.% содержании дисперсного наполнителя.

Список литературы

1. Yang, D. PVDF/SiO₂ hybrid composite electret films and effects / D. Yang, W. Bai, Z. Wu et al. // 9th International Symposium on Electrets (ISE 9) Proceedings. - 1996. - P.33-41.
2. Ni, H. Desalination by electret technology / H. Ni, R. Amme, Y. Jin // Desalination. - 2005. - V.174. - P.237-245.
3. Щербаченко, Л.А. Электретный эффект и процессы электропереноса в дисперсных системах органического и неорганического происхождения / Л.А. Щербаченко, В.С. Борисов, Е.С. Барышников и др. // Журнал Технической физики. - 2009. - Т. 79. - вып. 9. - С.129-136.
4. Макаревич, А.В. Электрические поля и электроактивные материалы в биологии и медицине / А.В. Макаревич, Л.С. Пинчук, В.А. Гольдаде. - Гомель: ИММС НАНБ, 1998. - 106 с.
5. Кулин, Е.Т. Биоэлектретный эффект / Е.Т. Кулин. - Минск: Наука и техника, 1980. - 216 с.
6. Гороховатский, Ю.А. Термоактивационная токовая спектроскопия высокоомных полупроводников и диэлектриков / Ю.А. Гороховатский, Г.А. Бордовский. - М.: Наука, 1991. - 248 с.
7. Гороховский, А.В. Получение синтетического серпентинита. Оптические и трибологические характеристики олеофильных дисперсий / А.В. Гороховский, О.А. Смирнова, А.С. Азаров, В.В. Сафонов, Е.В. Третьяченко, В.Г. Гоффман, А.А. Шиндров, Т.Н. Колбасина // Вестник СГТУ, 2012, № 4, С.85-90.
8. Сканави, Г.И. Физика диэлектриков (область слабых полей) / Г.И. Сканави. - М.: Гостехиздат, 1949. 500 с.
9. Темнов, Д.Э. Стабильность электретного состояния пленок полипропилена в зависимости от содержания дисперсного наполнителя (аэросил) / Д.Э. Темнов, Е.Е. Фомичева // Научные и научно-педагогические кадры инновационной России. - 2010. - С.93-98.

УДК 541.64:536.7

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КИНЕТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ФЕРМЕНТАТИВНОГО ГИДРОЛИЗА ХИТОЗАНА В РАСТВОРЕ АЦЕТАТНОГО БУФЕРА

Ахметьянова Л.А., Чернова В.В.

Башкирский государственный университет, г. Уфа, Россия

В настоящее время в медицине востребованы как биостабильные полимеры, так и те, которые подвергаются регулируемому разрушению. В качестве последних можно предложить полисахарид хитозан (ХТЗ).

Ранее в работах [1, 2] был рассмотрен процесс ферментативной деструкции ХТЗ в растворе уксусной кислоты. Но в этом растворе слабо отражались условия эксплуатации хитозанового материала. Крайне важно изучить процесс ферментативной деструкции ХТЗ в растворе при рН близким к тем средам, при которых он потенциально может использоваться. В связи с этим, в данной работе был изучен процесс ферментативного гидролиза в ацетатном буфере с рН=4,8, максимально щелочном ацетатном буфере, в котором растворяется используемый нами образец ХТЗ.

В качестве объектов исследования использовали ХТЗ с молекулярной массой $M_{sd}=113000$, ферментный препарат – гиалуронидаза. Величину рН растворов контролировали с помощью рН – метра АНИОН 4100. Концентрация ХТЗ в растворе при проведении процесса ферментативного гидролиза ($C_{фг}$) варьировалась от 0,1 до 5 г/дл. Характеристическую вязкость ХТЗ $[\eta]$ в растворе ацетатного буфера определяли в вискозиметре Уббелюде при $T=25\pm 0,1$ С.

Значение начальной скорости ферментативного гидролиза V_0 , рассчитывали по формуле:

$$V_0 = C_{фг} \cdot K^{1/\alpha} \cdot \frac{[\eta]_t^{-1/\alpha} - [\eta]_0^{-1/\alpha}}{t},$$

где $C_{фг}$ – концентрация ХТЗ, подвергающегося процессу ферментативного гидролиза в растворе (г/дл); t – время гидролиза, мин.; K и α – константы в уравнении Марка-Куна-Хаувинка.

Как показали исследования, проведение ферментативного гидролиза ХТЗ в растворе ацетатного буфера с рН=4,8 характеризуется более высокой скоростью деструкции ХТЗ, нежели при проведении гидролиза в растворе уксусной кислоты. Данный факт, очевидно, связан, с повышением активности ферментного препарата при рН раствора, более близком к рН-оптимуму гиалуронидазы.

Список литературы

1. Е.И. Кулиш, И.Ф. Туктарова, В.В. Чернова // Перспективные материалы 2014 №6 с. 25-30
2. Кулиш Е.И., Чернова В.В., Вильданова Р.Ф., Володина В.П., Колесов С.В. // Вестн. Башкир.универ. 2011.Т.16. № 2. С. 339.

ВЛИЯНИЕ ДИСПРАКТОЛА К-16 НА СВОЙСТВА ОБУВНЫХ РЕЗИН

Борисова О.И., Ушмарин Н.Ф., Кольцов Н.И.

Чувашский государственный университет, Чебоксары, Россия

Известно, что свойства резин зависят от природы используемых каучуков и других ингредиентов, среди которых следует выделить ускорители, уменьшающие количество вулканизующего агента, возможность подвулканизации на стадии приготовления резиновых смесей и улучшающие физико-механические свойства резин. Поэтому разработка и исследование новых ускорителей вулканизации является актуальной задачей. В последнее время на рынке сырья появился диспрактол К-16, который получают диспергированием оксида цинка в бинарном расплаве ϵ -капролактама – стеариновая кислота [1, 2]. Он используется в качестве ускорителя в паронитовых и фрикционных резино-технических изделиях [2], а также в резине на основе бутадиен-нитрильного каучука, применяемой для изготовления маслобензостойких деталей скважин нефтедобывающего оборудования [3]. Представляет интерес исследовать возможность его применения в обувных резинах взамен 2-меркаптобензотиазола. Исследования проводились для резиновых смесей с серной вулканизующей системой на основе каучуков СКИ-3 и СКМС-30АРКМ-15, используемых для изготовления верха и подошвы резиновой обуви. Резиновые смеси готовили на лабораторных вальцах ЛБ 320 150/150 с последующей их вулканизацией при 150°C в течение 30 мин в двухэтажном электрическом прессе марки 100-400-2Э. Для резиновых смесей исследовались реометрические свойства (вязкость и склонность к преждевременной вулканизации) и проводился термогравиметрический анализ, для вулканизатов определялись физико-механические свойства (пределы прочности при растяжении и относительное удлинение при разрыве, твёрдость, истираемость, сопротивление раздиру). Влияние диспрактола К-16 на свойства резиновых смесей проводилось путем равно массовой замены 2-меркаптобензотиазола на диспрактол К-16. Из результатов исследования влияния ускорителей на реометрические свойства первой резины, используемой для изготовления верха обуви, следует, что для варианта резиновой смеси, содержащего диспрактол К-16, по сравнению с вариантом с 2-меркаптобензотиазолом, характерны: меньшие величины времен начала и оптимума вулканизации и большие значения скорости вулканизации. Таким образом, диспрактол К-16 по эффективности ускорения процесса вулканизации резиновой смеси не уступает 2-меркаптобензотиазолу. Анализ термограмм резиновой смеси, снятых в

интервале температур от 25 до 400°C, показывает, что процесс вулканизации обоих вариантов резиновой смеси протекает при температурах 145-155°C. При температурах выше 170°C наблюдается падение массы образцов резиновых смесей за счет начавшегося процесса термодеструкции. При достижении температуры выше 330°C наблюдается интенсивная деструкция образовавшихся из резиновой смеси вулканизатов. Исследования физико-механических свойств вулканизатов показали, что вулканизаты, полученные на основе резиновой смеси, содержащей диспрактол К-16, удовлетворяют предъявляемым к ним требованиям по упруго-прочностным показателям. Значения предела прочности при растяжении, относительного удлинения при разрыве и твердости для вулканизатов, включающих оба ускорителя, отличаются незначительно. Вулканизаты обладают хорошим сопротивлением к истиранию и раздиру. Исследования второй резиновой смеси, используемой для изготовления подошв обуви, показали, что замена 2-меркаптобензотиазола на диспрактол К-16 также приводит к уменьшению времен начала и оптимума вулканизации, увеличению скорости вулканизации. Из результатов термогравиметрических исследований следует, что эта резиновая смесь, независимо от природы ускорителя, также вулканизуется при температурах 145-155°C. при температуре свыше 170°C за счет начавшегося процесса термодеструкции наблюдается падение массы образцов резиновых смесей. Интенсивная деструкция образовавшихся из резиновой смеси вулканизатов происходит при температурах выше 350°C, что указывает на то, что подошвенная резина обладает большей термостойкостью, чем резина для верха обуви. Анализ физико-механических свойств полученных вулканизатов показал, что вулканизаты, полученные на основе резиновой смеси, содержащей диспрактол К-16, незначительно превосходят по упруго-прочностным показателям вулканизаты, содержащие 2-меркаптобензотиазол. Следовательно, как и в первой резиновой смеси, диспрактол К-16 может быть применен для второй резиновой смеси. Таким образом, диспрактол К-16 может быть использован вместо 2-меркаптобензотиазола в качестве ускорителя серной вулканизации обувных резин.

1. ТУ 2494-005-98528460-09. Активатор-ускоритель диспрактол К-16.
2. Пучков А.Ф., Талби Е.В. // Каучук и резина. 2006. № 6. С. 21-24.
3. Герасимова Н.О., Чернова Н.А., Ушмарин Н.Ф., Кольцов Н.И. // XIII Междунар. конф. молодых ученых, студентов, аспирантов «Синтез, исследование свойств, модификация и переработка ВМС». Тезисы докладов. Казань, 2009. С. 278.

ОСОБЕННОСТИ РЕОЛОГИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ РАСТВОРОВ ХИТОЗАНА И ЕГО КОМПЛЕКСОВ С КОЛЛОИДНЫМИ ЧАСТИЦАМИ ЗОЛЯ ИОДИДА СЕРЕБРА

Валиев Д.Р., Тухватуллин Р.Ф.

Башкирский государственный университет, г. Уфа, Россия

При создании полимерных лекарственных форм часто используются наноструктурированные системы на основе природных биodeградируемых биосовместимых полимеров, в том числе хитозана (ХТЗ) и его производных.

В ряду параметров, характеризующих процессы получения и применения полимерных лекарственных форм важное место занимают реологические свойства (вязкость, модуль вязкости, модуль упругости, тиксотропность и пр.) и способы их регулирования. Одной из особенностей растворов полиэлектролитов, в т.ч. ХТЗ, является изменение их реологического поведения при введении в раствор заряженных частиц, (мицелл или ионов). В качестве коллоидных частиц, несущих на себе заряд, выбраны мицеллы золя AgI. В работе использован ХТЗ со степенью деацетилирования 82%, М.м.=80000 а.е.м. производства ЗАО «Биопрогресс» (г. Щелково). Для получения комплексов ХТЗ с частицами AgI навеска ХТЗ в течении суток набухала в золе. Далее, в систему добавлялась ледяная уксусная кислота в количестве, необходимом для приготовления раствора с концентрацией кислоты 1% масс. Реологические исследования растворов ХТЗ и систем ХТЗ-золь AgI проводили на модульном динамическом реометре Haake Mars III при 25⁰С в режиме непрерывного сдвигового деформирования в диапазоне скоростей сдвига от 0,1 до 100 с⁻¹. По характеру зависимости сдвиговой вязкости от скорости сдвига установлено, что по мере концентрирования раствора ХТЗ меняется степень его структурированности. При концентрации полимера в растворе, соответствующей области больше концентрации кроссовера, но меньше концентрации, при которой начинается формирование сетки зацеплений c_e , кривые вязкости имеют вид, близкий к кривым, характерным для ньютоновской жидкости. При переходе в область концентраций выше c_e характер зависимости сдвиговой вязкости η от скорости сдвига для растворов изменяется – появляется область, соответствующая наибольшей ньютоновской вязкости. Введение противоположно заряженных мицелл лиофобного золя AgI в полуразбавленный раствор ХТЗ сопровождается усилением степени структурированности системы, вследствие появления дополнительной сетки, образованной полиэлектролитным комплексом между полимером и коллоидными частицами. Следствием этого является

уменьшение концентрационного интервала между концентрацией кроссовера и концентрацией формирования сетки зацеплений и повышение вязкости полуразбавленного раствора.

УДК 547.995.15'491.6.057

ГИДРОГЕЛИ НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ БИОПОЛИМЕРОВ – ГИАЛУРОНОВОЙ КИСЛОТЫ И ХИТОЗАНА

Вильданова Р. Р.¹, Сигаева Н. Н.¹, Валиев Д. Р.²

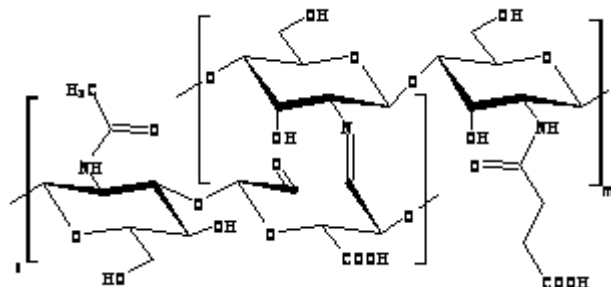
¹ФГБУН «Уфимский институт химии», г. Уфа, Россия

²ФГБОУ ВПО «Башкирский государственный университет», г. Уфа,
Россия

В настоящее время одной из актуальных проблем в химии и медицине является создание биоразлагаемого полимерного носителя, например, в виде гидрогеля, для пролонгирования лекарственных препаратов. Особый интерес в этом смысле представляют биополимеры, такие как гиалуроновая кислота (ГК) и хитозан (ХТЗ), обладающие собственным спектром биологической активности. Несмотря на то, что нативная ГК образует гели уже при 2% концентрации, из-за быстрой деградации в организме под действием ферментов и свободных радикалов ее использование в случаях, требующих длительного лечебного эффекта ограничено. Большинство же выпускаемых марок хитозана не растворимо в воде, что также ограничивает их применение. Кроме того, лекарственный препарат необходимо закрепить на носителе таким образом, чтобы обеспечить его длительное выделение при сохранении лечебного действия и биосовместимости. Поэтому возникает необходимость разработки различных способов изменения физико-химических свойств ГК и ХТЗ, т.е. их модификации.

Для получения гидрогелей использовали образец гиалуроновой кислоты, окисленной периодатом натрия, со степенью модификации 30% (ДГК), и образцы хитозана, модифицированного янтарным ангидридом, со степенями модификации 70-75% (МХ). Готовили растворы модифицированных полимеров в фосфатном буфере (рН=7.4), сливали при комнатной температуре и наблюдали образование геля во времени по потере текучести системы. Варьированием концентрации, ММ и соотношения компонентов были подобраны оптимальные условия для формирования гидрогеля.

Вероятно, при сливании растворов модифицированных полимеров в начале происходит формирование полиэлектролитного комплекса, а затем образование иминных мостиковых связей $-C=N$ в результате взаимодействия альдегидных групп ДГК и аминогрупп МХ, что было подтверждено спектроскопически.



На стадии приготовления гидрогелей вводился лекарственный препарат – цитостатик митомицин С (ММС), который применяется в офтальмологии для лечения глаукомы. Методом УФ-спектроскопии исследовали диффузию ММС в физиологический раствор по полосе поглощения при $\lambda = 364$ нм из гидрогелей, приготовленных различными способами. Установлено, что чем больше концентрация ММС в геле, тем медленнее происходит процесс его диффузии. С ростом MM_{MX} диффузия ММС протекает медленнее.

Не только состав гидрогеля, но и порядок введения компонентов при его формировании оказывает влияние на скорость выделения ММС. Наиболее медленно диффузия лекарственного препарата происходит в случае, когда к раствору ДГК добавляли сначала раствор ММС, а затем приливали раствор МХ. По-видимому, данный факт влияет структуру образующегося гидрогеля. При этом за первые шесть часов выделилось менее 40% ММС. Дальнейшее выделение ММС происходило в течение нескольких месяцев.

Влияние молекулярных масс МХ на кинетику диффузии ММС связано, вероятно, с формированием гелевой структуры с различной частотой сшивок. С ростом MM используемого МХ увеличивается частота поперечных связей. Об этом свидетельствуют и результаты оценки степени равновесного набухания высушенных гелей.

Для полученных образцов гидрогелей исследованы их реологические свойства, которые в зависимости от MM и концентрации МХ изменялись от вязкоупругих до упругих.

Наличие непрерывной пространственной сетки у полученных гелей, обуславливающая их способность к обратимым деформациям, с ростом MM модифицированного хитозана и концентрации используемых растворов полимеров проявляется все в большей и большей степени. На основании кинетической теории высокоэластичности вычислено число поперечных связей ν_e , значения которых изменяются от $4 \cdot 10^{14}$ до $6.6 \cdot 10^{16}$ и увеличиваются с ростом MM_{MX} и концентрации его растворов.

ИЗУЧЕНИЕ ФЕРМЕНТАТИВНОЙ ДЕСТРУКЦИИ
СУКЦИНАМИДА ХИТОЗАНА В ПРИСУТСТВИИ
НЕОРГАНИЧЕСКОГО ЗОЛЯ

Гарифуллина М.Р., Чернова В.В.

Башкирский государственный университет, г. Уфа, Россия

В настоящее время полимерные материалы широко используются в медицинских целях. Например, на основе биodeградируемых полимеров можно создавать защитные раневые покрытия. Включение в подобные покрытия различных лекарственных веществ позволяет обеспечить помимо защитного действия, еще и лечебное. Перспективным направлением исследований в данной области является создание полимер-коллоидных систем. В качестве полимерной основы можно использовать водорастворимое производное хитозана – сукцинамид хитозана (СХТЗ), а в качестве коллоидного раствора – золь йодида серебра, обладающего бактерицидным действием. При этом необходимо учесть, что введение золь может сказаться на важнейшей характеристике полимера – его биодеструкции. Целью настоящей работы стало изучение ферментативной деструкции СХТЗ в растворе в присутствии отрицательно заряженного золь йодида серебра. В качестве объектов исследования использовали: СХТЗ степень замещения 75 %, производства ЗАО «Биопрогресс» (Щелково, Россия), ферментный препарат – гиалуронидаза (производство ЗАО «Микроген», Москва, Россия). Раствор полимера с ферментативным препаратом выдерживали в течение определенного времени при температуре $36 \pm 0.1^\circ\text{C}$, после чего процесс останавливали кипячением исходного раствора в течение 30 минут на водяной бане. Характеристическую вязкость полимеров определяли с помощью вискозиметра Убеллоде при температуре $T = 25 \pm 1^\circ\text{C}$ и рассчитывали, используя метод Баранова. Отрицательно заряженные мицеллы золь AgI получали по стандартной методике смешением 0,01N раствора нитрата серебра и 0,01N раствора йодида калия. Степень агрегации определяли как тангенс угла наклона в зависимости удельной вязкости от концентрации полимера в двойных логарифмических координатах. Как показала проведенная работа, введение в раствор полимера неорганического золь приводит к уменьшению значений характеристической вязкости и увеличению степени агрегации полимера в растворе. При этом под действием гиалуронидазы вязкость СХТЗ в растворе без золь AgI за 120 мин действия фермента падает на 33%, а в присутствии мицелл – на 22%. Данный факт можно объяснить уменьшением доступности звеньев СХТЗ для взаимодействия с ферментом при введении в раствор заряженных

коллоидных частиц, поскольку имеет место увеличение степени агрегации полимера.

УДК 541.64:544.7

**АГРЕГАТИВНАЯ И СЕДИМЕНТАЦИОННАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ
ПОЛИМЕР-КОЛЛОИДНЫХ ЧАСТИЦ НА ОСНОВЕ СУКЦИНАМИДА
ХИТОЗАНА И МИЦЕЛЛ ЙОДИДА СЕРЕБРА**

Гимаева Ф.Р., Аскарова А.З., Назаров А.М.

Башкирский государственный университет, г. Уфа, Россия

Поиск и внедрение новых способов направленной доставки лекарственных веществ к пораженным участкам организма позволяет существенно повысить эффективность медикаментозного лечения. В качестве средств направленной доставки лекарственных веществ часто используются наноразмерные системы на основе природных и синтетических биodeградируемых биосовместимых полимеров, в том числе хитозана (ХТЗ) и его производных. Важное значение имеет размер полимерных наночастиц для направленной доставки лекарственных средств.

Одним из подходов создания стабильных систем с регулируемыми размерами является использование полимер-коллоидных комплексов (ПКК) ХТЗ и его производных, например, натриевой соли сукцинамида хитозана (СХТЗ) с неорганическими коллоидными частицами лиофобных зольей, например, золья йодида серебра. Цель работы: закономерности получения и регулирования агрегативной и седиментационной устойчивости ПКК на основе водорастворимых природных полимеров ХТЗ и сукцинамида хитозана (СХТЗ) с положительно (AgI-1) и отрицательно (AgI-2) заряженными мицеллами золья йодида серебра.

Известно, что устойчивость ПКК на основе частиц лиофобных зольей и водорастворимых полимеров зависит от размера частиц золья, распределения частиц по размерам, количества ионогенных групп в полимере, молекулярной массы и концентрации полимера.

В связи с этим, проведена работа по определению размеров и количества частиц золья AgI в зависимости от объёмного соотношения исходных 0,01 н растворов йодида калия и нитрата серебра. Установлено, что при объёмном соотношении 10:5 и 10:6 количество частиц дисперсной фазы максимально при среднем размере около 120 нм.

Для исследования стабилизирующего действия СХТЗ и ХТЗ по отношению к коллоидным частицам золья йодида серебра изучена агрегативная и седиментационная устойчивость исходных зольей и полученных ПКД СХТЗ - золь AgI. Максимальный размер частиц устанавливается через 20-30 мин и далее практически не меняется, но

через 24 ч. визуально наблюдается осветление верхнего слоя дисперсии, т.е. золь теряет седиментационную устойчивость. Такие же результаты показывает зависимость оптической плотности золя AgI-2 от времени (рис. 1).

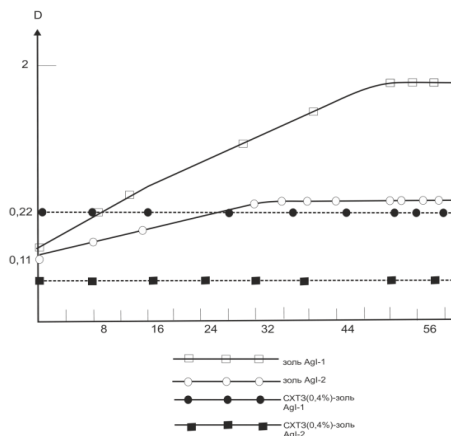


Рис 1. Зависимость оптической плотности от времени для смеси растворов СХТЗ - золь AgI

Добавление сильного полиэлектролита СХТЗ увеличивает седиментационную устойчивость мицелл AgI-2. Это выражается в отсутствии изменения оптической плотности ПКД СХТЗ-золь AgI-2 от времени, а также в отсутствии изменения размеров частиц ПКК.

Золь AgI-1 неустойчив. Введением СХТЗ не удаётся стабилизировать золь AgI-1, в течение 60-90 мин система теряет седиментационную устойчивость, видимо, вследствие сильного электростатического взаимодействия макромолекул и положительно заряженных мицелл.

Макромолекулы ХТЗ стабилизируют не только противоположно-заряженные мицеллы, но и одноимённо заряженные. В течение длительного времени наблюдения размер частиц меняется незначительно. Эти изменения, вероятно, связаны с установлением в системе равновесия.

Полученные полимер-коллоидные дисперсные системы являются, по сути, полимер-неорганическим нанокомпозитом, в котором макромолекулы сукцинамида хитозана играют роль стабилизатора неорганических наночастиц. Например, можно ожидать улучшения механических свойств полимерных пленок, полученных на основе полимер-коллоидных дисперсий, вследствие наличия неорганического компонента в полимерной матрице. Также, результатом взаимодействия гидрофильного полимера с гидрофобной неорганической частицей может быть изменение гидрофильно-гидрофобного баланса исходного полимера, что, в свою очередь, позволит создать на полимерной молекуле микрофрагменты, которые могут способствовать многоточечному

взаимодействию адсорбирующихся компонентов плазмы крови и, в конечном счете, могут привести к повышению био- и гемосовместимости гибридного материала.

УДК 574.4:1.1.

НОВЫЕ РАСТИТЕЛЬНЫЕ СОРБЕНТЫ ДЛЯ ОЧИСТКИ ВОДОЕМОВ ОТ РАЗЛИВОВ НЕФТИ И ПРОДУКТОВ НА ЕЕ ОСНОВЕ

Громыко Н. В., Ямансарова Э.Т., Абдуллин М.И., Куковинец О.С.

ФГБОУ ВПО Башкирский государственный университет,
г. Уфа, Россия

Одной из наиболее опасных экологических катастроф являются разливы нефти и нефтепродуктов. Аварии на действующем нефтепроводе, автомобильном, железнодорожном, водном транспорте, а также на заводах сопровождаются попаданием нефти в почвы и водоемы, а также в подземные объекты [1]. Сорбционный метод является одним из наиболее рациональных и эффективных методов, применяемых для ликвидации нефтяных разливов. Он позволяет быстро и эффективно удалять загрязнения чрезвычайно широкой природы практически до любой остаточной концентрации независимо от их химической устойчивости.

В последнее время широкое распространение получило использование растительных сорбентов, полученных из древесных опилок, листового опада, скорлупы орехов, шелухи крупных культур для рекультивации почвы после разливов и удаления нефти с поверхности водоемов [2]. В данной работе исследована возможность применения сорбционных материалов на основе растительного сырья (лузга подсолнечника, шелуха гречихи), полученные путем кислотно-щелочной и низкотемпературной обработки.

Для получения сорбционных материалов исходное сырье промывалось с целью удаления растворимых полисахаридов, липидов и красящих веществ водным раствором этанола (1:1) и горячей дистиллированной водой. Далее проводилось замачивали в концентрированной соляной кислоте с последующей обработкой концентрированным раствором едкого натра (кисотно-щелочной сорбент). Другой способ заключался в кипячении в 4-% растворе едкого натра, после чего производили заморозку материала при -20°C с последующим размораживанием паром (низкотемпературный сорбент). Полученные препараты впоследствии тщательно промывали дистиллированной водой, высушивали в сушильном шкафу при температуре $+100^{\circ}\text{C}$ до постоянной массы. Высушенный материал измельчался до частиц размером 1-2 мм. Для изучения сорбции

нефтепродуктов были использованы полученные материалы с различными характеристиками. Для них определены параметры сорбции (эффективность, фазовый коэффициент распределения нефтепродуктов после сорбции, статистическая обменная емкость и величина избыточной адсорбции Гиббса). В качестве объектов сравнения использовали активированный уголь медицинский марки БАУ и промышленный нефтяной сорбент «Сорбонафт», производимый на основе торфа. Объектами исследования стали нефтепродукты, наиболее часто являющиеся причиной аварийных разливов при их транспортировке: бензин, дизельное топливо, керосин. Сорбция нефтепродуктов проводилась путем контактирования модельного раствора нефтепродуктов легкой и средней фракций с сорбентами. Модельные растворы готовили путем смешивания нефтепродукта с дистиллированной водой в соотношении 1:500. Содержание нефтепродуктов после экстрагирования их четыреххлористым углеродом анализировали до и после сорбции колориметрическим методом [3]. Полученные результаты эксперимента позволили рассчитать величину статической емкости сорбентов (COE) г нефтепродукта/г сорбента, степень извлечения загрязнителя из воды (E , %) и коэффициент распределения (K).

Установлено, что все изучаемые образцы имеют высокую сорбционную способность по отношению к нефтепродуктам легких и средних фракций. Наибольшую активность проявляет материал, полученный из шелухи гречихи после кислотно-щелочной обработки. Он удаляет 69–73 % нефтепродуктов из воды, в то время как промышленный углеродный сорбент «Сорбонафт» только 52–54 %, а активированный уголь гораздо слабее утилизирует углеводородные нефтяные загрязнения из воды (степень извлечения не более 25 %). Это дает широкие возможности для получения дешевых экологически чистых сорбентов из отходов переработки растительных культур.

Список литературы

1. Карелин Я.А., Попова И.А., Евсеева Л.А. и др. Очистка сточных вод нефтеперерабатывающих заводов - М.: Стройиздат, 1982.
2. Минаков В.В., Кривенко С.М., Никитина Т.О. Новые технологии очистки от нефтяных загрязнений // Экология и промышленность России. – 2002. – №5, С. 7-9.
3. ГОСТ 34-70-953.18-90 Воды производственные тепловых электростанций. Методы определения нефтепродуктов.

ПОЛУЧЕНИЕ И РЕОЛОГИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СОПОЛИМЕРОВ СУКЦИНАМИДА ХИТОЗАНА И МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА

Жукова А.Н., Хайруллина А.И.

Башкирский государственный университет, г. Уфа, Россия

Хитозан - деацетилированная форма широко распространенного в природе полимера хитина. Ему можно придать новые свойства, если провести его химическую модификацию. Весьма перспективным является введение в водорастворимое производное хитозана – натриевую соль сукцинамида хитозана (СХТЗ) гидрофобных заместителей, которые создают гидрофобные домены, способные адсорбировать плохо растворимые в воде лекарственные вещества.

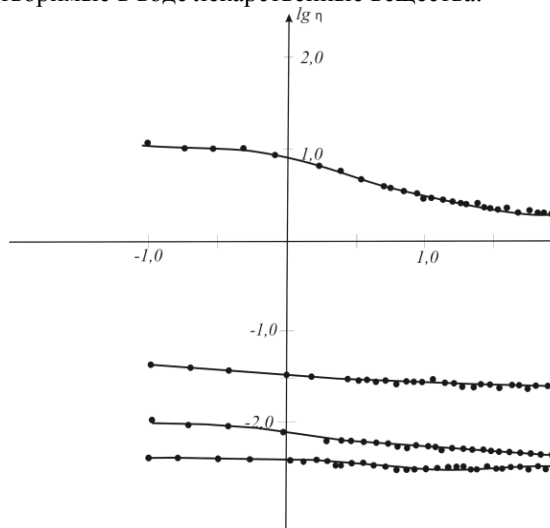


Рис. 1. Кривые зависимости динамической вязкости от скорости сдвига в двойных логарифмических координатах для растворов СХТЗ с концентрацией 0,5% (1), 1% (2), 2 % (3), 5%(4)

При использовании гидрофобно-модифицированных гидрофильных полимеров возможно создание структурированной системы без введения дополнительного сшивателя только за счет взаимодействия гидрофобных участков цепи.

Была проведена оптимизация условий получения сополимера на основе блоков гидрофильных макромолекул водорастворимого производного хитозана – натриевой соли сукцинамида хитозана (СХТЗ) с мономерами гидрофобного полимера (ММА) путём радикально-цепной сополимеризации.

Сополимеры СХТЗ и ММА получали в водном растворе полисахарида с использованием в качестве инициатора ДАК при 323 К в

течение 4 ч. Навеску ДАК (0,01 моль/л) предварительно растворяли в объёме мономера, после чего смешивали с раствором полисахарида.

Установлено, что динамическая вязкость 1%-ых растворов образца СХТЗ в дистиллированной воде, подвергнутых воздействию ДАК практически не изменяется, что говорит о минимизации побочного процесса деструкции макромолекул полисахарида. Следовательно, можно ожидать, что в системе будет наблюдаться, в основном, прививочная сополимеризация.

Для установления факта образования структурированной системы в растворах, полученных сополимеров без введения дополнительного сшивателя, были проведены реологические испытания.

Структурообразование исходного полимера (СХТЗ) и сополимера в полуразбавленной области, вследствие образования сетки зацеплений, приводит к появлению аномалии вязкости.

Установлено, что результатом гидрофобного взаимодействия привитых цепей в растворах полученного сополимера является увеличение степени структурирования системы, о чём свидетельствует

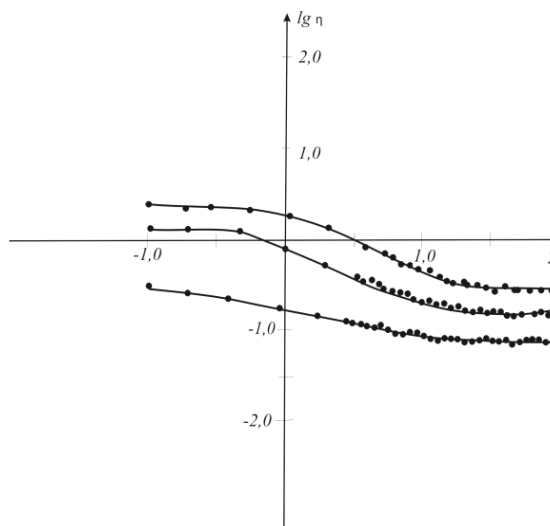


Рис. 2. Кривые зависимости динамической вязкости от скорости сдвига в двойных логарифмических координатах для растворов сополимера СХТЗ с ММА с концентрацией 0,5% (1), 1% (2), 2 % (3)

значительное (60 и более раз) увеличение динамической вязкости сополимеров, а также, к появлению аномалии вязкости.

Изменение степени структурированности раствора сополимера СХТЗ с ММА наблюдается при меньших концентрациях, чем для исходного полисахарида.

МЕТОД УТИЛИЗАЦИИ ОТХОДОВ ПОЛИКАРБОНАТА
АМИНОЛИЗОМ АЛИФАТИЧЕСКИМИ АМИНАМИ

Ислентьев С.В., Балакин В.М.

ФГБОУ ВПО «Уральский Государственный Лесотехнический
Университет», Екатеринбург, Россия

Поликарбонат (ПК) относится к термопластам инженерно-технического назначения. Благодаря комплексу физико-механических свойств потребление поликарбоната постоянно растет, и к 2015 г. мировое потребление поликарбоната может составить 4,56 млн. т. Темпы роста производства поликарбонатов увеличиваются в среднем на 8% в год, что значительно выше, чем у большинства полимеров.

Вследствие чего приобретает актуальность вопрос о разработке методов и технологии утилизации отходов поликарбоната. В настоящее время выделяют три основных метода рециклинга поликарбоната: термический, механический и химический. Химический метод утилизации ПК является наиболее перспективным способом. Использование данного метода позволяет получать мономеры или другие ценные продукты. Среди основных способов химической деструкции можно выделить гидролиз, алкоголиз, аммонолиз и менее изученный аминолиз.

Целью данной работы является изучение строения и свойств продуктов деструкции ароматического поликарбоната алифатическими аминами. В качестве аминов использовались бутиламин, моноэтанолламин, диэтанолламин, этилендиамин, гексаметилендиамин и диэтилентриамин. В ходе работы были идентифицированы и охарактеризованы продукты реакции. Продукты деструкции анализировались методами ИК-спектроскопии, элементного анализа и газожидкостной хроматографией совмещенной с масс-спектрометрией.

В ходе взаимодействия поликарбоната с амином происходит полная деструкция полимера с образованием низкомолекулярных продуктов. Продуктами реакции являются аддукт дифенилолпропана с амином и азотсодержащие соединения, природа которых зависит от типа используемого амина. Так при использовании бутиламина – 1,3-дибутилмочевина; моноэтанолламина – 1,3-бис(2-гидроксиэтил)мочевина; диэтанолламина – 3-(2-гидроксиэтил)-1,3-оксазолидин-2-он; этилендиамина – 1,3-имидазолидин-2-он и полиэтиленмочевина; гексаметилендиамина – по-лигексаметиленмочевина; диэтилентриамина – 1-(2-аминоэтил)-1,3-имидазолидин-2-он. На основании экспериментальных данных и литературных источников был предложен химизм деструкции ароматических карбонатов.

Дифенилолпропан (ДФП) выделяют путем разрушения аддукта при подкислении продукта аминолиза. Выход дифенилолпропана, в зависимости от условий проведения реакции, составляет 95-99 % от теоретически возможного. Степень чистоты, после промывки до нейтральной реакции, составляет 97-99%.

Азот содержащая часть продукта аминолиза (после отделения ДФП) использовалась в качестве аминосоставляющего компонента в реакции фосфорилирования по реакции Кабачника – Филдса, с получением производных α -аминоалкилфосфонатов. В качестве гидрофосфильного соединения использовалась фосфористая кислота, а в качестве карбонильного соединения – параформ или формальдегид (в виде его водного раствора – формалина). Полученный продукт фосфорилирования нейтрализовывался водным раствором аммиака с получением аммонийных солей α -аминометиленфосфоновых кислот. Продукт нейтрализации использовался в качестве огнезащитного состава для древесины. Полученные составы можно отнести к I группе огнезащитной эффективности, по потери массы образцов древесины, при расходе уже 150 г/м².

Таким образом, на основании проведенных исследований был предложен метод получения исходного мономера дифенилолпропана и огнезащитного состава для древесины путем утилизации отходов поликарбоната.

УДК 541.64:536

ИЗУЧЕНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПЕКТИНА С АМИКАЦИНОМ СУЛЬФАТОМ

Курзова В.В., Шуршина А.С., Кулиш Е.И.

Башкирский государственный университет (г. Уфа, Республика Башкортостан, Российская Федерация)

В последнее время наблюдается снижение эффективности терапии антибиотиками, обусловленное, в основном, распространением устойчивых к ним штаммов бактерий. Полимерные производные антибиотиков могут помочь в решении данной задачи, так как они отличаются от низкомолекулярных веществ механизмом проникновения в бактериальную клетку. В качестве полимера-носителя антибактериальных препаратов имеет смысл использовать полимер природного происхождения пектин, так как этот полимер обладает целым спектром уникальных свойств, делающих его незаменимым для медицины полимером.

Целью данной работы стало исследование комплексообразования пектина с лекарственными веществами. В качестве лекарственного

вещества использовали антибиотик аминогликозидного ряда – амикацина сульфат (АМС).

В УФ-спектре АМС при концентрации 10^{-3} моль/л наблюдается максимум поглощения при 267 нм. При добавлении в водный раствор АМС пектина, интенсивность полос поглощения изменяется и незначительно сдвигается в длинноволновую область, что свидетельствует о равновесном образовании комплекса с пектином.

Для определения состава образующихся соединений были использованы метод изомолярных серий и метод молярных отношений. По экстремальной точке на изомолярных диаграммах определяли состав полученного соединения пектин-АМС, который равен 4:1. Подтверждением состава соединений, образующихся в растворе, являются данные метода молярных отношений (ММО). По ММО рассчитали значение константы устойчивости для аддукта пектин-АМС, которое составляет 812 моль/л.

Также были оценены термодинамические параметры взаимодействия пектина с сульфатом амикацина. Определено, что процесс комплексообразования протекает самопроизвольно, происходит с выделением тепла и идет в направлении образования продуктов реакции. Кроме того, для аддукта пектин-АМС значение $\Delta S > 0$, что свидетельствует о том, что процесс идет в направлении увеличения неупорядоченности системы (а повседневный опыт показывает, что это наиболее вероятный процесс).

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ по теме «Разработка физико-химических основ создания новых полимерных материалов биомедицинского назначения с контролируемыми сорбционными, реологическими и структурно-физическими характеристиками на основе природных и синтетических полимеров».

УДК 678.041

ВЛИЯНИЕ АНТИПИРЕНОВ НА СВОЙСТВА РЕЗИНЫ

Курналева Т.А., Петрова Н.П., Егоров Е.Н., Кольцов Н.И.

Чувашский государственный университет, Чебоксары, Россия

Резинотехнические изделия нашли широкое применение в различных отраслях промышленности. Эти изделия должны иметь определенные физико-механические свойства и удовлетворять конкретным эксплуатационным требованиям. В настоящее время актуальной проблемой является создание резин, не поддерживающих горение или полностью негорючих [1, 2]. В разработке негорючих резин существует три основных направления – синтез малогорючих базовых каучуков, химическая и физическая модификация каучуков и применение

замедлителей горения (антипиренов). Из этих направлений наиболее распространенным и эффективным является третье направление – введение антипиренов в состав резин при их изготовлении. Роль антипиренов выполняют ингредиенты, которые при повышении температуры разлагаются с выделением негорючих веществ и паров, а также теплостойкие порошкообразные наполнители с высокоразвитой внутренней поверхностью [3, 4]. В настоящее время для повышения огнестойкости в качестве антипиренов используются комбинации токсичного триоксида сурьмы с хлорпарафинами [5]. Поэтому актуальным является исследование возможности замены триоксида сурьмы на менее токсичные антипирены. В связи с этим нами изучена возможность частичной замены триоксида сурьмы на наноглину, нанокварц, комбинацию гидроксида алюминия с боратом бария и их влияние на физико-механические свойства и огнестойкость резины на основе изопренового и бутадиенового каучуков с серной вулканизирующей системой. В состав резиновой смеси входили синтетические каучуки марок СКИ-3 и СКД, сера, N-циклогексил-2-бензтиазолилсульфенамид (сульфенамид Ц), оксид цинка, оксид магния, фенил-2-нафтиламин (нафтам-2), N-фенил-N'-изопропил-*n*-фенилендиамин (диафен ФП), технический углерод П 324, парафин, стеарин и вышеперечисленные антипирены. Резиновую смесь готовили на лабораторных вальцах ЛБ 320 150/150, ее реометрические свойства изучали на реометре MDR 3000 фирмы «Мон Теч» при 150°C. Вулканизацию резиновой смеси проводили в двухэтажном гидравлическом электрообогреваемом прессе ВП-400-2Э при температуре 150°C в течение 30 мин. Физико-механические свойства полученных вулканизатов исследовали по стандартным методикам. Огнестойкость определяли по времени затухания стандартных образцов резины после их выдержки в пламени горелки в течение 20 сек и кислородному индексу. Из полученных результатов следует, что частичная замена триоксида сурьмы на новые антипирены приводит к уменьшению времени начала вулканизации, увеличению вязкости и скорости вулканизации резиновой смеси. Время начала вулканизации уменьшается для вариантов резиновой смеси, содержащих наноглину и комбинацию наноглины с нанокварцем соответственно. Оптимальное время вулканизации и наибольшая скорость вулканизации наблюдаются для варианта резиновой смеси, содержащего комбинацию гидроксида алюминия и бората бария. Величины условной прочности при растяжении достигают наибольших значений для вулканизатов вариантов резиновой смеси, содержащих наноглину и нанокварц. Применение нетоксичных антипиренов и их комбинаций способствует повышению сопротивления раздиру. Наименьшим значением относительной остаточной деформации сжатия

обладают вулканизаты вариантов резиновой смеси, содержащих нанокварц. Из данных по исследованию влияния термического старения на воздухе при 100°C в течение 24 час на физико-механические свойства и огнестойкость вулканизатов, следует, что наименьшими изменениями предела прочности при растяжении, относительного удлинения при разрыве и твёрдости характеризуются вулканизаты, содержащие наноглину и комбинацию наноглины и нанокварца. Варианты резины, содержащие наноглину, нанокварц и их комбинацию, также обладают наименьшей горючестью. Это связано с тем, что нанокварц и его комбинации с наноглиной, обладая высокой термостойкостью, накапливаются на поверхности резины в процессе ее горения и понижают доступ кислорода воздуха. Хорошей огнестойкостью также характеризуются варианты резины, содержащие комбинацию гидроксида алюминия и бората бария, что объясняется эндотермическими процессами их разложения и выделяющейся при этом в парообразном состоянии воду, которая предотвращает процесс горения. Таким образом, нами изучено влияние комбинаций триоксида сурьмы с различными антипиренами на физико-механические свойства и горючесть резины на основе изопренового и бутадиенового каучуков. Показано, что варианты резины, содержащие комбинации триоксида сурьмы с нанокварцем и наноглиной, а также гидроксидом алюминия с боратом бария характеризуются повышенными физико-механическими свойствами, термостойкостью и могут быть использованы для изготовления огнестойких формовых резинотехнических изделий, применяемых в горнодобывающей и нефтегазодобывающей промышленности.

Список литературы

1. Михайлин Ю.А. Тепло-, термо- и огнестойкость полимерных материалов. – СПб: Научные основы и технологии, 2011. – 416 с.
2. Дик Дж. С. Технология резины: рецептуростроение и испытания / Пер. с англ. под ред. В.А. Шершнева. – СПб: Научные основы и технологии, 2010. – 620 с.
3. Асеева Р.М., Заиков Г.Е. Горение полимерных материалов. – М: Наука, 1981. – 280 с.
4. Кодолов В.И. Замедлители горения полимерных материалов. – М: Химия, 1980. – 274 с.
5. Ломакин С.Н., Заиков Г.Е. Замедлители горения для полимеров // Каучук и резина. 2010. №4. С. 34-41.

The number of studies concerned with the diffusion of electrolytes in polymers, including diffusion of water, is fairly large. The studies of the diffusion of water into a polymer matrix are necessary in the development of medicinal polymeric films with controllable release of a medicinal preparation. This is so because the necessary condition providing diffusion transport of a medicinal preparation from the polymer matrix is its swelling in water.

The purpose of this work is studying the regularities of the process of sorption of water by chitosan films with antibiotics of the amino glycoside series.

The main mechanisms by which the transport of water occurs in polymeric films are diffusion and relaxation processes in a swelling polymer. In this case, the film swelling kinetics is described by the equation:

$$m_t/m_\infty = kt^n.$$

The parameter n for a pure CTS film is 0.63 (i.e., $n > 0.5$), which is characteristic of polymers below the glass-transition temperature. If a chitosan film sample is subjected to a short isothermal annealing accompanied by relaxation of nonequilibrium chain conformations and reduction of the free volume, n decreases and becomes close to $n = 0.5$. This indicates that the transfer of water is limited by diffusion, which is described under the given conditions by the Fick's mechanism. If, however, the heating duration is raised to 60–120 min, the values of the parameter n become substantially smaller than 0.5, which is characteristic of the so-called “pseudo-Fick” diffusion. The “pseudo-Fick” nature of diffusion is also confirmed by the fact that the diffusion coefficients calculated from the initial and final portions of the curves do not coincide.

Thus, the study of the process of water sorption by medicated chitosan films revealed a correlation between the amount m_∞ of equilibrium sorption of water vapor, parameter n characterizing the mechanism of water transport into the polymeric film, and fraction β of the medicinal substance bound to a polymer chain.

It was found that the amount m_∞ of equilibrium sorption and the parameter n regularly decrease with increasing the content of a medicinal substance in the film. An increase in the isothermal annealing duration is also accompanied by a regular decrease in the parameter n .

Консультант по английскому языку: ст. преп. Юзликбаева Д.Ш.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ по теме "Разработка физико-химических основ создания новых полимерных материалов биомедицинского назначения с контролируемыми сорбционными, реологическими и структурно-физическими характеристиками на основе природных и синтетических полимеров».

УДК 678.041

ВУЛКАНИЗАЦИЯ ХИНОЛОВЫМ ЭФИРОМ РЕЗИНОВОЙ СМЕСИ НА ОСНОВЕ БУТАДИЕН-НИТРИЛЬНЫХ КАУЧУКОВ

Мульдияров А.О., Плеханова А.Ю., Ушмарин Н.Ф., Кольцов Н.И.

Чувашский государственный университет, Чебоксары, Россия

В настоящее время для бутадиен-нитрильных (БНК) и гидрированных бутадиен-нитрильных (ГБНК) каучуков используются пероксидные вулканизующие системы, позволяющие получать резины с хорошими прочностными и эластическими свойствами, теплостойкостью и устойчивостью к термоокислительному старению. С целью расширения ассортимента вулканизующих систем в работах [1-3] для вулканизации резиновых смесей на основе непредельных и мало непредельных каучуков использованы хиноловые эфиры – продукты взаимодействия пространственно-затрудненных фенолов с алкилзамещенным п-бензохинондиоксимом. Показано, что среди них наибольшей активностью обладает о,о'-бис-(1,3,5-три-трет-бутилциклогексадиен-2,5-он-4-ил)-п-бензохинондиоксим – хиноловый эфир ЭХ-1. В работе [4] изучена возможность вулканизации хиноловым эфиром ЭХ-1 резиновых смесей на основе ГБНК марок Therban C3446 (содержание акрилонитрила 34%, непредельность 4%) и Therban A4307 (содержание акрилонитрила 43%, непредельность 0,9%). Проведенные исследования показали, что при температуре 143°C ЭХ-1 в количестве от 5,00 до 7,00 мас. ч. может использоваться в качестве вулканизующего агента для резиновых смесей на основе этих каучуков. При этом образуются вулканизаты со стабильной сеткой прочных химических связей, в результате чего резины имеют достаточно длительные гарантированные сроки хранения в условиях деформации статического сжатия при повышенных температурах. В связи с этим нами исследовалась возможность использования хинолового эфира ЭХ-1 в резиновой смеси на основе комбинаций каучуков Therban 3406 (содержание акрилонитрила 34%, непредельность 1%) и БНКС-18АМН (содержание акрилонитрила 18%, непредельность 40%), пероксидные вулканизаты которой применяются в качестве уплотнительных элементов пакерно-якорного оборудования в скважинах нефтегазодобывающих установок. В состав резиновой смеси входили технические углероды марок П220 и П514, цинковые белила,

магнезия жженая, стеарин, олигоэфиракрилаты МГФ-9 и ТГМ-3, эвернокс 10, структол ВВ-222 и другие ингредиенты. Базовым вариантом служила резиновая смесь, содержащая в качестве вулканизующего агента перкадокс ВС-FF, в исследованных вариантах резиновой смеси перкадокс ВС-FF был заменен на ЭХ-1 в количестве от 3 до 20 мас. ч. на 100 мас. ч. каучуков. Резиновая смесь готовилась на лабораторных вальцах ЛБ 320 150/150, кинетику вулканизации изучали на реометре MDR 3000 при 170°C. Для резины, полученной вулканизацией стандартных образцов резиновой смеси в прессе ВП-400-2Э при температуре 150°C в течение 30 мин, изучали физико-механические свойства. Исследование эксплуатационных свойств резины проводилось путем изучения ее стойкости к агрессивным средам в условиях, приближенных к эксплуатационным, которые моделируют тепловое воздействие окружающей среды и рабочих жидкостей на резинотехнические изделия в условиях реальной эксплуатации в течение определенного гарантированного срока. Для этого изучались изменения свойств полученных вулканизатов после их выдержки на воздухе и в среде СЖР-1 при 150°C в течение 24 час. Из результатов исследования реометрических свойств следует, что с увеличением содержания ЭХ-1 наблюдается рост вязкости и скорости вулканизации резиновой смеси. Однако по этим показателям резиновая смесь, вулканизуемая ЭХ-1, уступает резиновой смеси, вулканизуемой перкадоксом ВС-FF. Вулканизаты, полученные с использованием ЭХ-1, характеризуются высоким до 400% относительным удлинением, но не удовлетворяют по пределу прочности при растяжении требуемым показателям, уступая вулканизатам, полученным с применением перкадокса ВС-FF. В то же время варианты резины, содержащие ЭХ-1, в меньшей степени изменяют свои свойства под действием агрессивных сред при высоких температурах, по сравнению с базовым вариантом. Из этого следует, что ЭХ-1 может быть рекомендован к использованию в комбинации с перкадоксом ВС-FF для получения удовлетворяющих по физико-механическим и эксплуатационным свойствам резин, используемых в производстве уплотнительных элементов пакерно-якорного оборудования.

Список литературы

1. Зорик, В.В. Хинолидные эфиры - новые вулканизующие агенты бутилкаучука / В.В. Зорик, В.Ф. Комаров, С.Ф. Зорик, В.Ф. Королев // Каучук и резина. - 1978. - № 6. - С. 15-19.
2. Левченко, С.И. Вулканизация каучуков общего и специального назначения хиноловым эфиром // С.И. Левченко, В.Н. Брыляков, В.Ф. Комаров, И.П. Черенюк // Каучук и резина. - 1981. - № 12. - С. 32-35.

3. Ключников, О.Р. Холодная вулканизация непредельных каучуков С-нитрозными системами / О.Р. Ключников, Р.Я. Дебердеев, Г.Е. Заиков // Каучук и резина. - 2005. - № 5. - С. 2-5.

4. Кувардина, К.С. Вулканизация гидрированных бутадиен-нитрильных каучуков хиноловым эфиром / К.С. Кувардина, В.Р. Пен, С.И. Левченко // Каучук и резина. - 2009. - № 2. - С. 17-20.

УДК 541.64:544.7

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ИОНОГЕННЫХ И НЕИОНОГЕННЫХ ВОДОРАСТВОРИМЫХ ПОЛИМЕРОВ С МИЦЕЛЛАМИ ЗОЛЯ ЙОДИДА СЕРЕБРА

Мустакимов Р.Р., Хабибуллин М.И.

Башкирский государственный университет, г. Уфа, Россия

В качестве средств направленной доставки лекарственных веществ пролонгированного действия часто используются наноразмерные системы на основе природных и синтетических биodeградируемых биосовместимых полимеров, в том числе хитозана (ХТЗ) и его производных, поливинилпирролидона (ПВП) поливинилового спирта (ПВС) и др.

Одним из подходов создания стабильных наноструктурированных систем с регулируемыми размерами является использование способности макромолекул к самосборке путем межмолекулярной ассоциации через нековалентные связи – на примере полимер-коллоидных комплексов (ПКК) ХТЗ и его водорастворимого производного - натриевой соли сукцинамида хитозана (СХТЗ), ПВП, ПВС с неорганическими коллоидными частицами лиофобных зольей, например, золья йодида серебра.

Проведено предварительное определение влияния природы полимерного протектора (полиэлектролитов ХТЗ и СХТЗ, неионогенных ПВП и ПВС) на механизм взаимодействия с отрицательно и положительно заряженными мицеллами золья йодида серебра при получении полимер-коллоидных дисперсий в водных средах. Установлено, что в случае полиэлектролитов, наряду со специфической адсорбцией, значительный вклад в образование ПКК вносит электростатическое взаимодействие ионизированных функциональных групп полимера (ХТЗ, СХТЗ) с противоположно-заряженными частицами золья йодида серебра. В случае неионогенных полимеров (ПВП, ПВС) стабилизация мицелл золья происходит, в основном, за счёт специфической адсорбции, и, возможно, гидрофобного взаимодействия, и, в случае наличия электронодонорных заместителей в основной цепи

полимера – слабое электростатическое или донорно-акцепторное взаимодействие полимера с мицеллами AgI-1.

Предложенный подход получения ПКК на основе водорастворимых полимеров и заряженных частиц золя йодида серебра интересен тем, такие гибридные композиционные материалы могут быть использованы как в виде твердых материалов или пленок, так и в виде растворов, которые могут быть с успехом применены для решения многих задач, в том числе, решения многих задач, в том числе, задач косметологии и медицины.

УДК 541.64:536

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЫСВОБОЖДЕНИЯ НЕКОТОРЫХ АНТИБИОТИКОВ ИЗ ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНОК

Сагадеева Г.Н., Шуршина А.С., Кулиш Е.И.

Башкирский государственный университет, г. Уфа, Россия

Согласно литературным данным полимерные системы с лекарственными веществами (ЛВ) в зависимости от режима высвобождения можно разделить на контролируемые диффузией, контролируемые деструкцией полимера, контролируемые растворением, и сочетающие указанные выше режимы. Для описания кинетики высвобождения ЛВ из таких систем существует ряд моделей. Но заранее предсказать какую систему какой моделью описывать невозможно.

Поэтому целью данной работы является подбор модели (уравнения), описывающего высвобождение некоторых ЛВ (цефазолина и амикацина) из матрицы на основе пектина.

В данной работе анализируются 5 уравнений:

- 1) Уравнение нулевого порядка: $Q_t = Q_0 + K_0t$
- 2) Уравнение первого порядка: $\text{Log}Q_t = \text{Log}Q - K_1t/2.303$
- 3) Закон кубического корня Hixson-Crowell: $Q_0^{1/3} - Q_t^{1/3} = K_{\text{HCT}}$
- 4) Уравнение Hopfenberg и др.: $M_t/M_\infty = 1 - (1 - k_0t/C_0a_0)^n$
- 5) Уравнение Ritger и Peppas: $M_t/M_\infty = Kt^n$

Анализ уравнений показал, что что хуже всего экспериментальные данные описывает уравнение первого порядка и уравнение Hixson-Crowell. Это происходит потому, что в случае подчинения уравнению первого порядка количество высвобожденного ЛВ должно быть пропорционально количеству ЛВ, оставшегося внутри, и количество ЛВ высвобожденного в каждую единицу времени уменьшается. Уравнение Hixson-Crowell очевидно не подходит потому, что данная модель предполагает, что скорость высвобождения ЛВ лимитируется скоростью растворения частиц ЛВ, а не диффузией.

При использовании уравнения Hopfenberg наилучший коэффициент корреляции имеет место в том случае, когда значение показателя n в уравнении равно 3, используемое для описания выхода ЛВ из сферы. Значение показателя n фактически говорит о возможных путях высвобождения лекарственного вещества. В нашем случае, размеры пленки составляют 5 мм*5 мм*0,1мм, т.е. длин и ширина только на полпорядка больше ее толщины, вследствие чего нельзя пренебречь и возможным выходом ЛВ через все грани пленки.

Только при использовании уравнения Hopfenberg, полученные численные значения констант процесса закономерно изменяются по мере увеличения концентрации ЛВ (уменьшаются), что представляется вполне логичным.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ по теме "Разработка физико-химических основ создания новых полимерных материалов биомедицинского назначения с контролируемыми сорбционными, реологическими и структурно-физическими характеристиками на основе природных и синтетических полимеров».

УДК 547.458.88

СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА И ЗАКОНОМЕРНОСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ НАТИВНОГО И ФАРМАКОФОРСОДЕРЖАЩЕГО ПЕКТИНА ПО ОТНОШЕНИЮ К ИОНАМ МЕДИ (II)

Сагитова А.Ф., Плеханова Д.Ф.

ФГБОУ ВПО «Башкирский государственный университет»,
инженерный факультет, Уфа, Россия

Комплексы полисахаридов и их производных с металлами нашли широкое применение в биотехнологии, пищевой, косметической и других отраслях промышленности, а также эти соединения все большее значение приобретают в медицине и фармации. Полисахаридные металлокомплексы обладают устойчивостью при длительном хранении, отсутствием токсических свойств, избирательностью действия на клеточном и молекулярном уровнях, обладают способностью взаимодействовать с клеточными рецепторами и создавать высокую концентрацию лекарственных веществ в соответствующих органах и тканях¹.

В связи с этим актуальным является поиск новых высокоэффективных лекарственных средств на основе комплексов металлов с полисахаридами. Среди природных полисахаридов, обладающих выраженным защитным действием и не вызывающих нежелательных эффектов в состоянии организма, наиболее

перспективными являются пектины – полисахариды растительного происхождения, отличающиеся высокой биологической активностью. Наличие гидроксильных и карбоксильных групп в молекуле пектинов делает их идеальной матрицей для комплексообразования с различного типа фармакофорами. При этом, как правило, снижается токсичность, повышается биодоступность лекарственных субстанций, кроме того, пектиновые полисахариды существенно пролонгируют действие лекарственных средств.

В задачу исследования входило изучение сорбционной емкости пектина и комплекса пектин-никотиновая кислота по отношению к ионам меди (II). Никотиновая кислота обладает широким спектром фармакологической активности, а Cu^{2+} проявляет кардиотоническую активность и обладает противомикробными свойствами.

Сравнивая полученные результаты для нативного (НП) и фармакофорсодержащего пектина (ФП) можно сделать вывод о том, что в течение 45 минут достигается предельное содержание ионов Cu^{2+} в ФП, составляющее 84.8% от равновесной концентрации, тогда как для НП данный параметр составляет 92.4% за 60 мин инкубации. Время достижения равновесия для пектина больше, так как он обладает большей связывающей активностью по отношению к ионам меди по сравнению с ФП. Предполагается, что меньшая сорбционная емкость ФП может быть обусловлена уменьшением количества активных центров.

Были рассмотрены факторы, влияющие на процесс сорбции ионов меди (II) пектиновыми биополимерами, такие как pH среды, концентрация соли металла, температура.

Сорбция катионов меди при изменении pH водной фазы в обоих случаях имеет экстремальный характер с максимумом в области pH 7-7.5. Максимальное извлечение катионов металла сорбентами наблюдается при pH близких к нейтральным. В области низких pH отсутствие сорбции ионов меди объясняется тем, что происходит конкуренция за сорбционные центры сорбента между ионами металла и водорода. При снижении кислотности среды возрастает количество свободных сорбционных центров на сорбенте, что приводит к существенному росту величины сорбционной емкости. В области максимума сорбционно-активные группы сорбента находятся в диссоциированном состоянии (COO^-). В сильно щелочной области pH происходит образование гидроксидов металлов².

При увеличении концентрации соли металла в интервале от 10^{-4} до 10^{-1} моль/л, сорбционная емкость изменялась незначительно.

Исследование влияния температуры на распределение ионов меди в системе водный раствор $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ – НП/ФП было выполнено в интервале 0°C - 60°C. Сорбция катионов меди нативным пектином при

изменении температуры имеет экстремальный характер, тогда как в ФП сорбционная емкость монотонно уменьшается с увеличением температуры. Установлено, что сорбция ионов меди НП и ФП представляет собой экзотермический процесс, который можно рассматривать как обратимую хемосорбцию ионов металлов за счет сольватации и комплексобразования с участием сорбционных центров сорбента и молекул растворителя (воды).

Таким образом, модифицирование биополимеров позволяет улучшить их равновесно-кинетические характеристики и сократить время достижения сорбционного равновесия, что может быть использовано для создания новых лекарств, проявляющих синергетический и терапевтический эффект.¹

Список литературы

1. Хотимченко Ю.С. Полисорбвит: монография / Ю.С. Хотимченко, М.В. Одинцова, В.В. Ковалев.- Томск: Издательство НТЛ, 2001. - 132 с.
2. Aydin H. Removal of copper (II) from aqueous solution by adsorption onto low-cost adsorbents / H. Aydin, Y. Bulut, C. Yerlikaya // J. Environ. Management. - 2008. -V. 87. - P. 37 –45.

УДК 678.762.2

ВЛИЯНИЕ ВОЛОКНИСТЫХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ НА СВОЙСТВА РЕЗИНЫ

Спиридонов И.С., Егоров Е.Н., Ушмарин Н.Ф., Кольцов Н.И.
Чувашский государственный университет, Чебоксары, Россия

К резино-техническим изделиям предъявляются определенные требования в зависимости от области их применения. Особенно это важно для уплотнительных элементов (УЭ) пакерно-якорного оборудования, применяемого в нефтегазодобывающей промышленности. Ранее для изготовления УЭ использовались резины на основе бутадиен-нитрильных каучуков (БНК) с серной и пероксидной системами вулканизации, которые обладали удовлетворительными свойствами при температурах не выше 100°C [1, 2]. В работе [3] проведены исследования по разработке термоагрессивостойких резин с пероксидной системой вулканизации на основе гидрированных бутадиен-нитрильных каучуков (ГБНК), которые превосходят по прочностным показателям резины на основе БНК и характеризуются стабильностью свойств в широком температурном диапазоне. Резины на основе ГБНК дороги. Поэтому в работах [4, 5] проведены исследования резиновых смесей с применением комбинаций БНК и ГБНК с системами вулканизации на основе перекиси дикумила. При этом в них вводились соагенты вулканизации (триаллилоцианурат

(ТАИЦ), триаллилцианурат (ТАЦ), малеид Ф), антиоксиданты (Naugard 445, Irganox 1010), что позволило разработать резины, стойкие к воздействию углеводородных сред при температурах выше 100°C. Однако, с переходом в нефтегазодобывающей промышленности на технологию сверхглубокого бурения такие резины не обеспечивают длительный срок службы УЭ пакеров при температурах до 150°C, действии агрессивных сред (высокосернистая нефть, сероводород, многофазный флюид нефть-газ-вода) и перепаде давления до 100 МПа. В связи с этим нами исследовалась возможность разработки резины на основе комбинации БНК и ГБНК марок БНКС-40АМН и Therban 3406 с волокнистыми наполнителями, которая должна отвечать современным требованиям и способна обеспечивать работоспособность и длительный срок службы УЭ пакеров в жестких условиях эксплуатации. В состав резиновой смеси входили перкадокс ВС-FF, технический углерод Н 220, наугард 445, цинколет ВВ-222, стеариновая кислота, магнезия жженая, олигоэфиракрилаты МГФ-9 и ТГМ-3, ирганокс 1010, дибутилдитиокарбамат никеля и другие ингредиенты, а также волокнистые наполнители (арамидное, стеклографитовое, базальтовое, углеродное и стекловолокно, минеральная вата на основе пород базальтовой группы). Резиновая смесь изготавливалась на лабораторных вальцах ЛБ 320 150/150, а затем вулканизовалась при температуре 150°C в двухэтажном гидравлическом электрообогреваемом вулканизационном прессе ВП-400-2Э. Базовым вариантом служила не содержащая волокнистые наполнители резиновая смесь, опытные ее варианты содержали от 5,00 до 15,00 мас. ч. волокнистых наполнителей на 100,00 мас. ч. каучуков. Изучение резиновой смеси методом ДСК показало, что на термограммах наблюдаются экзотермические пики в области температур 150 и 170°C. Из этих данных следует, что вулканизованную резину можно получать при 150 и 170°C. Проведенные исследования показывают, что введение волокнистых наполнителей и вулканизация при 170°C приводит к увеличению условной прочности при растяжении, твердости и сопротивления раздиру резины, а также к снижению относительного удлинения при разрыве и относительной остаточной деформации сжатия. Варианты резины, содержащие волокнистые наполнители, в меньшей степени изменяют свои свойства под действием агрессивных сред при высоких температурах по сравнению с базовым вариантом. Таким образом, применение волокнистых наполнителей позволяет повысить физико-механические показатели резины на основе комбинаций БНК и ГБНК, которая может быть рекомендована для изготовления термоагрессивостойких УЭ.

Список литературы

1. Большой справочник резинщика. Ч. 1. Каучуки и ингредиенты / Под ред. С.В. Резниченко, Ю.Л. Морозова. М.: ООО «Изд. Центр «Техинформ» МАИ», 2012. – 744 с.
2. Сандалов, С.И. Разработка термоагрессивостойкой резины для пакерующих элементов / С.И. Сандалов, М.С. Резников, Н.Ф. Ушмарин, Н.И. Кольцов // Вестник Казанского технол. ун-та. – 2014. – Т.17. – №9. – С. 129-132.
3. Коровина, Ю.В. Пероксидная вулканизация гидрированного бутадиен-нитрильного каучука / Ю.В. Коровина, У.И. Щербина, Р.М. Долинская, М.Е. Лейзеронк // Каучук и резина. - 2007. - № 1. - С. 4-7.
4. Ушмарин, Н.Ф. Влияние рецептуры резин на герметизирующую способность уплотнительных элементов пакерно-якорного оборудования / Н.Ф. Ушмарин, С.И. Сандалов, Н.А. Чернова, Н.И. Кольцов // III Всерос. конф. «Каучук и резина-2013: традиции и новации». Тезисы докладов. М. – 2013. – Ч. 1. – С. 40-41.
5. Сандалов, С.И. Влияние технологических активных добавок на свойства высоконаполненных резин на основе БНК и ГБНК / С.И. Сандалов, Н.Ф. Ушмарин, Н.И. Кольцов // Всерос. науч. конф. «Теоретические и экспериментальные исследования процессов синтеза, модификации и переработки полимеров». – Сб. тезисов. – Уфа. – 2013. – С. 145-146.

УДК 678.041

МОДИФИЦИРУЮЩЕЕ ВЛИЯНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ ДОБАВКИ «ЛУБСТАБ-01» НА СВОЙСТВА ФОРМОВОЙ РЕЗИНЫ

Суркова В.А., Петрова Н.Н., Ушмарин Н.Ф., Кольцов Н.И.

Чувашский государственный университет, Чебоксары, Россия

К резино-техническим изделиям (РТИ) предъявляются повышенные требования по физико-механическим и эксплуатационным свойствам. Для улучшения свойств РТИ на основе существующих резин в них на стадии изготовления вводят технологические добавки. Использование технологических добавок позволяет увеличить степень диспергирования порошкообразных ингредиентов резиновой смеси, улучшить перерабатываемость, технологические свойства резин и, как следствие, снизить энергетические затраты при изготовлении резиновой смеси, а также повысить физико-механические показатели РТИ [1]. Технологические добавки позволяют направленно регулировать свойства резин и повысить срок службы РТИ на их основе, улучшить адгезионную связь резин с армирующими материалами [2, 3]. В качестве технологических добавок применяются или испытываются самые

разнообразные продукты природного и синтетического происхождения [4]. В резиновых смесях технологические добавки могут выполнять функции молекулярных и структурных пластификаторов, диспергаторов и гомогенизаторов ингредиентов, вторичных активаторов. В наибольшей степени этим требованиям отвечают жирные и смоляные кислоты, эфиры и соли растительных и жирных кислот и неионогенные поверхностно-активные вещества. В настоящее время в производстве РТИ используются технологические добавки как иностранного, так и отечественного производства. В качестве них применяются «Struktol» (смесь цинковых солей ненасыщенных жирных кислот), «Ultra-lube» (смесь амидов, эфиров и солей металлов), «Ultra-flow» (цинковые соли жирных кислот). Из отечественных марок наиболее широко распространены «Циол» (смесь цинковых, кальциевых солей жирных и смоляных кислот), «Технол» (смесь цинковой соли жирной кислоты и простого олигоэфира), «Диспактол» (композиция стеарата цинка с синтетической жирной кислотой) и «Оксанол» (смесь полиэфиров синтетических спиртов). В последнее время на рынке сырья появилась новая технологическая добавка «Лубстаб-01», представляющей собой модифицированную комбинацию кальциевых солей жирных кислот, которая используется для модификации свойств изделий из поливинилхлорида. Она улучшает распределение компонентов, снижает вязкость, повышает термостабильность и глянец поверхности изделий. Представляет интерес исследовать влияние данной технологической добавки на свойства резиновой смеси, используемой для изготовления армированных формовых деталей. В состав резиновой смеси входили синтетический каучук БНКС-18АМН, сера, агидол-2, ацетонанил Н, N-нитрозодифениламин, цинковые белила, стеарин, дибутилфталат, тиазол 2МБС, дифенилгуанидин, технический углерод марки П 803 и технологическая добавка Лубстаб-01. Лубстаб-01 вводился в резиновую смесь в количестве 0,50-1,50 мас. ч. на 100 мас. ч. каучука на стадии ее изготовления на лабораторных вальцах ЛБ 320 150/150. Для резиновой смеси изучали реометрические свойства на реометре MDR 3000 при 143°C. При этом было установлено, что введение данной технологической добавки приводит к незначительному уменьшению вязкости с сохранением длительности вулканизации резиновой смеси. После вулканизации образцов резиновой смеси в прессе при температуре 143°C по стандартным методикам исследовали физико-механические показатели вулканизатов. Установлено повышение до 5% предела прочности при растяжении и относительного удлинения при разрыве вулканизатов с незначительным снижением их твердости и относительной остаточной деформации сжатия, а также улучшение качества поверхности РТИ. Изучение показателей вулканизатов после их

выдержки в воздушном термостате и агрессивной среде СЖР-3 при 100°C в течение 24 час. показало улучшение эксплуатационных свойств резины, содержащей «Лубстаб-01». Причем достаточно введение в резиновую смесь 0,50 мас. ч. Лубстаба-01, поскольку увеличение содержания до 1,50 мас. ч. не приводит к заметному повышению физико-механических и эксплуатационных свойств и термостойкости резины. Таким образом, в результате проведенных исследований установлено, что использование модифицирующей добавки «Лубстаб-01» обеспечивает повышение однородности резиновой смеси на основе каучука БНКС-18АМН при ее изготовлении на вальцах, хорошее качество поверхности армированных формовых РТИ, применяемых в автомобильной промышленности.

Список литературы

1. Гришин Б.С. Материалы резиновой промышленности (информационно-аналитическая база данных). Казань: КГТУ, 2010. Ч. 1. 506 с.
2. Ельшевская Е.А., Писаренко Т.И. и др. Диспактолы – новые отечественные технологические добавки полифункционального действия // Каучук и резина. 1993. №5. С.48-51.
3. Ушмарин Н.Ф., Кольцов Н.И. Новые технологические добавки для резиновых смесей на основе бутадиен-нитрильных каучуков // Каучук и резина. 2009. №3. с.26-29.
4. Карманова О.В. Технологические активные добавки на основе сопутствующих продуктов производства растительного масла // Каучук и резина. 2009. № 5. С.18–21.

УДК 678.762.2

МОДИФИКАЦИЯ ПОЛИСИЛОКСАНАМИ РЕЗИНЫ НА ОСНОВЕ БУТАДИЕН-НИТРИЛЬНЫХ КАУЧУКОВ

Терентьева И.Е., Петрова Н.Н., Ушмарин Н.Ф., Кольцов Н.И.
Чувашский государственный университет, Чебоксары, Россия

Резинотехнические изделия (РТИ) нашли широкое применение в различных отраслях промышленности. Они должны иметь определенные физико-механические свойства и удовлетворять конкретным эксплуатационным требованиям. Для улучшения технологических свойств резиновых смесей и повышения физико-механических показателей полимеров широко применяются малые количества термодинамически несовместимых с ними соединения, в качестве которых могут использоваться силоксаны [1]. Модификация полимеров кремнийорганическими соединениями позволяет существенно расширить области их применения и удовлетворить увеличивающиеся потребности

промышленности в новых материалах с ценными свойствами [2]. Поэтому изучение модификации резин силиконами представляет значительный интерес и имеет большое теоретическое и практическое значение. В работе [3] исследована модификация 0,5-2,0 мас.% полидиметилсилоксанов разной молекулярной массы и строения саженаполненной модельной резиновой смеси на основе бутадиен-нитрильного каучука БНКС-18АМН. Показано, что добавки силиконов влияют на физико-механические свойства вулканизатов. Установлено, что наилучшие результаты достигаются при введении 1,0 мас. % силиконов, из которых наиболее эффективными являются фторсиликоны марок СКТНФТ-К-50 и СКТНФТ-К-100. Эти силиконы имеют стерически объемные полярные радикалы [4], которые взаимодействуют с полярными нитрильными группами БНКС-18АМН и изменяют характер взаимодействия каучука с техническим углеродом, приводя к повышению физико-механических свойств вулканизатов. В связи с этим представляет интерес исследовать возможность применения полисилоксанов в качестве модификаторов резины на основе каучуков ГБНК марки Therban 3406 и БНКС-40АМН, используемой для изготовления РТИ - уплотнительных элементов, применяемых в нефтегазодобывающей промышленности. Эти РТИ должны обладать высокими физико-механическими свойствами и стойкостью к действию агрессивных углеводородных сред при высоких температурах. В состав резиновой смеси входили выше названные каучуки, перкадокс ВС-FF, 2-меркаптобензтиазол, технический углерод марки N 220, магнезия жженая, стеарин, олигоэфиракрилаты МГФ-9 и ТГМ-3, новантокс 8ПФДА и другие ингредиенты. Полисилоксаны двух марок (полидиметилсилоксан и полисилановый ускоритель) вводились в резиновую смесь в количестве 1,00-2,00 мас. ч. на 100,00 мас. ч. каучуков на стадии её изготовления на лабораторных вальцах ЛБ 320 150/150. Кинетику вулканизации резиновой смеси изучали на реометре MDR 3000 при 170°C. После вулканизации стандартных образцов резиновой смеси в прессе ВП-400-2Э при температуре 150°C в течение 30 мин. определялись физико-механические свойства полученных вулканизатов. Базовый вариант резиновой смеси не содержал полисилоксаны. Установлено, что введение обоих полисилоксанов приводит к возрастанию максимальной и минимальной вязкостей, а также скорости вулканизации резиновой смеси. Исследование упруго-прочностных свойств резины показало, что использование полисилоксанов позволяет повысить физико-механические свойства резины по сравнению с её базовым вариантом. Причем, изменения этих свойств после выдержки резины на воздухе и в среде СЖР-1 при 150°C в течение 24 час. уменьшались при переходе от базового варианта резины к вариантам, содержащим полисилоксаны.

Очевидно, модификация исследованной резиновой смеси полисилоксанами оказывает существенное влияние на природу межцепных связей, и, соответственно, на комплекс физико-механических свойств резины. Показано, что достаточно введение 1,00 мас. ч. полисилоксанов, т.к. увеличение их содержания до 2,00 мас. ч. не приводит к заметному улучшению физико-механических свойств и термостойкости резины. Из проведённых исследований следует, что повышенными упруго-прочностными свойствами, наименьшей остаточной деформацией сжатия и улучшенными эксплуатационными свойствами обладает резина, модифицированная полисилановым ускорителем. Полученная резина может быть рекомендована для изготовления уплотнительных элементов, эксплуатируемых в условиях воздействия углеводородных сред при повышенных температурах.

Список литературы

1. Липатов, Ю.С. Физическая химия наполненных полимеров / Ю.С. Липатов. М.: Химия. 1977. 256 с.
2. Русанова, С.Н. Модификация полимеров кремнийорганическими соединениями / С.Н. Русанова, О.В. Стоянов, Н.Е. Темникова, В.И. Кимельблат, А.Е. Чалых, В.К. Герасимов // Клеи. Герметики. Технологии. - 2014. - № 12. - С. 13-25.
3. Омельченко, А.Н. Модификация бутадиен-нитрильного каучука малыми добавками силоксанов // А.Н. Омельченко, Ю.В. Хорошавина, Г.А. Николаев, А.С. Рамш, С.К. Курлянд // Каучук и резина. - 2014. - № 6. - С. 16-17.
4. Хорошавина, Ю.В. Новые герметизирующие композиции "холодного" отверждения на основе полидиметил(гексафторалкил)силоксановых каучуков / Ю.В. Хорошавина, О.А. Елисеев, Г.А. Николаев // Клеи. Герметики. Технологии. - 2013. - № 7. - С. 5-8.

УДК 541.64:536

КИНЕТИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ БИОРЕЗОРБЦИИ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ХИТОЗАНОВЫХ ПЛЕНОК ПОД ДЕЙСТВИЕМ ФЕРМЕНТАТИВНОЙ ДЕСТРУКЦИИ С ГИАЛУРОНИДАЗОЙ

Тимербаева Д.А.

Башкирский государственный университет, Уфа, Россия

На сегодняшний день широко востребованы биорезорбируемые полимерные материалы для решения самых различных медико-биологических задач. При этом следует учитывать, что синтетические

полимерные материалы разрушаются в организме человека крайне медленно, а природные полимеры животного происхождения, напротив, слишком быстро, поскольку в организме человека присутствуют ферменты, специфически расщепляющие эти полимеры. Выходом в данной ситуации может стать использование полимеров, например на основе хитина или хитозана (ХТЗ), для биорезорбции (ферментативной деструкции) которых в организме человека нет специфических ферментов, и следовательно, скорость разложения материалов на их основе в организме млекопитающих будет ниже, чем биополимеров животного происхождения.

В данной работе был исследован процесс ферментативной деструкции ХТЗ в виде пленочных образцов на подложке, смоченной раствором ферментного препарата в 1% -ной уксусной кислоте, воде и физиологическом растворе. В качестве фермента была использована гиалуронидаза, присутствующая в биологических жидкостях человеческого организма и проявляющая каталитическую активность по отношению к ХТЗ. В качестве лекарственного препарата был выбран антибиотик аминогликозидного ряда гентамицин сульфат (ГМС), активно используемый в медицинской практике. Количество ГМС варьировалось от 0,01 до 0,1 моль/моль ХТЗ. В качестве метода изучения процесса ферментативной деструкции был выбран вискозиметрический метод. О процессе ферментативной деструкции судили по падению характеристической вязкости ХТЗ.

В ходе проведения работ было установлено, что выдержка растворов и пленочных образцов ХТЗ и ХТЗ-ГМС с ферментом гиалуронидазой, приводит к уменьшению значения характеристической вязкости, что свидетельствует об уменьшении молекулярной массы полимера и протекании процесса ферментативной деструкции. Для всех изучаемых систем при небольших временах деструкции кривые уменьшения характеристической вязкости носят линейный характер. Зависимость скорости ферментативной деструкции ХТЗ от его содержания в растворе имеет вид равнобочной гиперболы и подчиняется уравнению Михаэлиса-Мэнтен. Для анализируемых систем были определены значения максимальной скорости ферментативного гидролиза $V_{\max}$ и константы Михаэлиса K_m и показано, что ферментативная деструкция ХТЗ в растворах и пленочных образцах в присутствии ГМС происходит с меньшей скоростью, нежели в его отсутствие.

Как было установлено в ходе работы, ферментативная деструкция пленочных образцов, подчиняется тем же кинетическим закономерностям, что и деструкция ХТЗ в растворе. Об этом свидетельствуют близкие значения $V_{\max}/K_m$, полученные для растворов и

пленочных образцов ХТЗ и ХТЗ-ГМС, и фактически играющие роль кинетической константы процесса при малых концентрациях субстрата. Данный факт позволяет получить достоверные результаты о кинетических параметрах процесса биодеструкции полимерного материала, анализируя только процесс ферментативной деструкции пленок.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ по научно-исследовательской работе № 2687 в рамках базовой части государственного задания в сфере научной деятельности по заданию № 2014/7

УДК 541.64:536

СВОЙСТВА ХИТОЗАНА И ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ В СПИРТСОДЕРЖАЩИХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

Фасхутдинова А.А.

Башкирский государственный университет (г. Уфа)

Хитозан – это полимер, обладающий многочисленными ценными свойствами и имеющий перспективы применения в различных областях жизни человека. Благодаря биосовместимости, низкой токсичности, способности ускорять процессы регенерации кожи при заживлении ран, хитозан и его производные представляют особый интерес для медицины и косметологии. Для улучшения свойств растворов хитозана и его производных или придания растворам новых свойств, в раствор можно вводить различные модифицирующие добавки, например другие полимеры – поливиниловый спирт, полиакриловую кислоту, полиэтиленоксид, а также низкомолекулярные вещества – глицерин и др. В данной работе в качестве такой добавки был использован раствор этилового спирта. Целью работы стало изучение растворов хитозана и его производного сукцинамида хитозана в смешанных растворителях уксусная кислота – этиловый спирт и вода – этиловый спирт, соответственно, вискозиметрическим методом.

В эксперименте были исследованы хитозан (ХТЗ) со степенью деацетилирования 82 % и характеристической вязкостью 7,8 дл/г (ТУ9289-067-00472124-03и сукцинамид хитозана (СХТЗ) со степенью замещения 75 % и характеристической вязкостью $[\eta]$ 3,20 дл/г (ТУ 9284-027-11734126-08) производства ЗАО «Биопрогресс» (Щелково, Россия). Растворы хитозана в смешанном растворителе готовили, проводя растворение в 1% уксусной кислоте, заранее разбавленной спиртом в объемном соотношении 90:10; 80:20 и 70:30. Растворы сукцинамида хитозана в смешанном растворителе готовили, проводя растворение в

воде, заранее разбавленной спиртом в объемном соотношении 90:10; 80:20 и 70:30.

При описании вязкостных свойств разбавленных растворов исходят из линейной зависимости приращения вязкости от концентрации полимерного раствора. Однако, в случае полярных полимеров, к которым относится и ХТЗ, и СХТЗ, существует вероятность протекания обратимых агрегационных процессов. Определение тангенса угла наклона обработкой кривых зависимости удельной вязкости растворов ХТЗ в индивидуальном (1% уксусная кислота) и смешанном (1% уксусная кислота – спирт) растворителе в двойных логарифмических координатах, позволяет сделать вывод о том, являются ли агрегированными данные растворы.

Как видно из данных табл.1, для растворов обоих полимеров в смешанных растворителях, значения тангенса угла наклона зависимости удельной вязкости от концентрации полимера в растворе в двойных логарифмических координатах, больше 1. Таким образом, растворы обоих полимеров в смешанных растворителях представляют собой агрегированные растворы взаимодействующих между собой макромолекул.

Табл.1.

полимер	состав растворителя	Степень агрегации δ	$[\eta]$
ХТЗ	1% уксусная кислота	1,03	7,8
	90% об. 1% уксусной кислоты- 10% этилового спирта	1,10	7,0
	80% об. 1% уксусной кислоты- 20% этилового спирта	1,21	6,9
	70% об. 1% уксусной кислоты- 30% этилового спирта	1,25	6,9
СХТЗ	вода	1,00	3,60
	90% об. воды-10% этилового спирта	1,35	3,52
	80% об. воды-20% этилового спирта	1,40	3,43
	70% об. воды-30% этилового спирта	1,42	3,39

Наблюдаемое увеличение динамической вязкости полимеров в смешанном растворителе вода-спирт и уксусная кислота-спирт является следствием усиления процессов структурообразования полимеров, а не увеличением степени структурированности растворителя.

В ходе исследования также было показано, что введение спирта в систему ХТЗ - 1% уксусная кислота и СХТЗ - вода сопровождается уменьшением характеристической вязкости полимера в растворе, что свидетельствует об уменьшении размера макромолекулярного клубка.

На примере изучения сорбционных свойств установлено, что различие в свойствах ХТЗ и СХТЗ в растворе индивидуального и смешанного растворителя сохраняется и при переходе к конденсированным системам (пленкам).

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ НИР № 2687 в рамках базовой части государственного задания в сфере научной деятельности по Заданию № 2014/7

УДК 541.64:536

ИЗУЧЕНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ХИТОЗАНА С АНТИБИОТИКОМ АМИКАЦИНОМ. ВЛИЯНИЕ pH СРЕДЫ

Хуснутдинова А.Н.

Башкирский государственный университет, г. Уфа

К настоящему времени изучению взаимодействия хитозана с некоторыми биологически активными веществами, посвящено большое число работ. Задача изучения взаимодействия хитозана с фармакологически значимыми лекарственными соединениями, представляется научно и практически значимой, поскольку позволяет выявить основные закономерности и специфические особенности транспорта лекарственных соединений из хитозановой матрицы. Целью данной работы является изучение взаимодействия полимера хитозана с лекарственным препаратом - антибиотиком аминогликозидного ряда – амикацином сульфатом.

В работе использовали хитозан (ХТЗ) – поли [(1→4)-2-амино-2-дезоксид-D-глюкоза], марки «ч» с молекулярной массой $M_{sd}=334000$ Да и степенью деацетилирования 84% и сульфат амикацина (АМС) - $C_{22}H_{46}N_5O_{21}S_2$ с молекулярной массой 780 г/моль.

Для изучения взаимодействия ХТЗ с АМС были исследованы УФ спектры индивидуальных соединений, а также их смесей на спектрофотометре "UV- VIS Specord M - 40" в области 220-350 нм. Растворителем служили 1, 10 и 70% CH_3COOH . Концентрация растворов ХТЗ, используемых в ходе исследования составляла 10^{-3} моль/л, АМС - 10^{-2} моль/л.

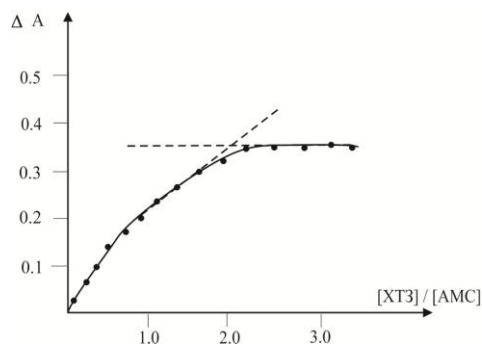


Рис. 1. Кривая насыщения для комплекса XT3 с АМС в 1% уксусной кислоте

Для определения состава комплексов XT3 с АМС методом УФ-спектрофотометрии использовали метод мольных отношений, для чего готовили растворы с постоянной концентрацией лекарственного вещества $C_{\text{ЛВ}}$ и увеличивающейся концентрацией XT3 в растворе C_{XT3} , далее измеряли оптические плотности растворов при полосе поглощения ЛВ. Состав комплекса определяли по точке перегиба на кривой $\Delta A \text{ — } C_{\text{XT3}}/C_{\text{ЛВ}}$. Установлено, что XT3 с АМС образует комплексы состава 1 к 2 (рис.1).

Методом мольных отношений были также рассчитаны константы устойчивости аддуктов XT3-АМС в растворе уксусной кислоты разной концентрации (рис.2 и табл.1).

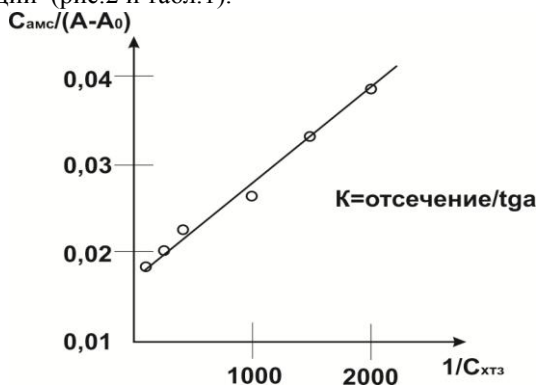


Рис.2. Определение константы устойчивости аддуктов XT3-АМС

Таблица 1

Константа устойчивости аддукта хитозан-амикацин сульфат

Концентрация уксусной кислоты, %	K, л/моль
1	300
10	1400
70	2300

Как видно из таблицы 1, хитозан с АМС образует комплексы средней устойчивости. При этом, константы устойчивости аддукта сильно зависят от pH среды. С увеличением кислотности увеличиваются значения констант устойчивости, а, следовательно, и прочность связи.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ НИР № 2687 в рамках базовой части государственного задания в сфере научной деятельности по Заданию № 2014/7

УДК 547.979+544.6

КИНЕТИКА ФОРМИРОВАНИЯ ПОЛИ-ПОРФИРИНОВОЙ ПЛЕНКИ МЕТОДОМ СПЕКТРОСКОПИИ ЭЛЕКТРОДНОГО ИМПЕДАНСА

^{1,2}Чуловская А.Л., ³Бортник А.Н., ¹Кузьмин С.М.

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН. Иваново, Россия.

²Российский химико-технологический университет имени Д.И.
Менделеева. Москва, Россия.

³Костромской государственный университет им. Н.А. Некрасова.
Кострома, Россия.

Возможность некоторых порфиринов образовывать порфирин-полимерные пленки, обладающие уникальными электронными, магнитными и оптическими свойствами, делает порфирины в настоящее время особо изучаемыми. Электрохимическое формирование органических пленок на электроде обеспечивает контролируемый транспорт мономерного фрагмента в зону протекания активирующей электрохимической стадии, что позволяет получить хорошо воспроизводимые пленки контролируемой толщины.

В данной работе на основе тетраакис5,10,15,20(4-аминофенил)порфина ($H_2T(p-NH_2Ph)P$) получены поли-порфириновые пленки. Методом спектроскопии электродного импеданса изучена кинетика формирования пленок на Pt электроде. Предложена эквивалентная схема для моделирования импеданса межфазной границы для изучаемого потенциала рабочего электрода и определения

параметров осаждения. Анализ поверхности полученной *поли-H₂T(p-NH₂Ph)P* пленки проведен на атомно-силовом микроскопе Solver-47- Pro.

Измерения амплитудно-фазовых характеристик и импеданса проводили при помощи анализатора частотного отклика Solartron SI 1260. Потенциал рабочего электрода фиксировали значением +0.6 В; амплитуда синусоидального измерительного напряжения 10 мВ; диапазон частот составил от 0.1 до $1 \cdot 10^6$ Гц. Полученные результаты анализировали с использованием программы ZView2, позволяющей вычислить характеристики электродного импеданса.

На рис. 1 представлены диаграммы Найквиста формирования пленки при контролируемом потенциале рабочего электрода +0.6 В относительно Pt квазиэлектрода сравнения. Годографы импеданса представляют собой элементы окружностей, переходящие в низкочастотной области (10 – 0.1 Гц) в наклонные линии. Такой вид зависимости мнимой и действительной части импеданса указывает на протекание электрохимического процесса на межфазной границе со смешанным диффузионно-кинетическим контролем. С течением времени диаметр окружностей увеличивается, и происходит смещение переходного участка на годографах в область более низких частот, что указывает на замедление электродного процесса, связанного с процессом формирования пленки *H₂T(p-NH₂Ph)* на рабочем электроде.

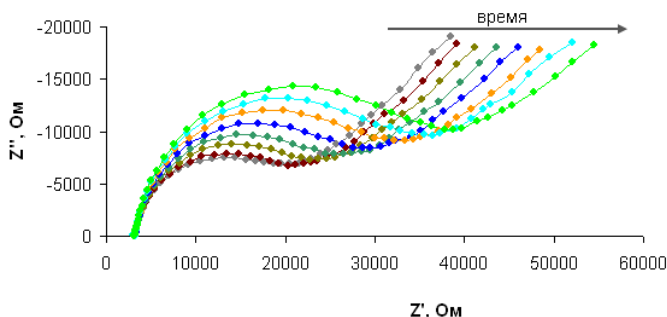


Рис. 1. Изменение диаграммы Найквиста в процессе осаждения пленки

Для определения параметров осаждения пленки использовали электрическую эквивалентную цепь, содержащую сопротивление раствора R_s , последовательно соединенное со звеном, включающим поляризационное сопротивление R_p , элемент Варбурга W и элемент постоянной фазы Q . Временная зависимость найденных параметров может быть условно разделена на два участка, первый из которых длительностью ~ 20 минут характеризуется малыми изменениями поляризационного сопротивления и заметным изменением параметров

элемента постоянной фазы. Рассчитанная «истинная» емкость С межфазной границы на начальном этапе снижается, достигает минимального значения, затем повышается, что также указывает на наличие двух этапов формирования пленки.

Анализ АСМ-изображений поверхности поли- $\text{H}_2\text{T}(p\text{-NH}_2\text{Ph})\text{P}$ пленки свидетельствует о том, что осажденная пленка имеет однородный химический состав и обладает однородной поверхностью с равномерным распределением округлых глобул. После математической обработки топографического изображения показано, что средний размер глобул составляет около 40 нм.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант РФФИ №13-03-00087). Импедансные исследования проведены на оборудовании центра коллективного пользования “Верхнее-Волжский региональный центр физико-химических исследований”.

УДК 541.64:544.7

СОПОЛИМЕРЫ ХИТОЗАНА С МЕТИЛАКРИЛАТОМ И МЕТИЛМЕТАКРИЛАТОМ И ИХ РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Шарипова Э.А., Шангараев К.Р.

Башкирский государственный университет, г. Уфа, Россия

Известно, что при использовании гидрофобно-модифицированных гидрофильных полимеров возможно создание структурированной системы без введения дополнительного сшивателя только за счет взаимодействия гидрофобных участков цепи. Подобный подход может быть реализован при создании гибридных и композитных полимерных материалов, способных к самоорганизации в биоподобные структуры, с регулируемой макро- и микроструктурой, топографией поверхности и шероховатостью, обеспечивающей хорошую адгезию и пролиферацию клеток, что важно, например, для матриц, применяемых в регенеративной медицине и тканевой инженерии.

Выбор ХТЗ обусловлен тем, что он соответствует всем требованиям, предъявляемым к материалам полимерных матриц, поскольку он биосовместим с тканями организма, характеризуется отсутствием в организме человека специфичных ферментов, осуществляющих процесс их ферментативного разложения, позволяет регулировать степень наполненности лекарственными препаратами и контролировать скорость биорезорбции и т.д.

В ходе работы была проведена оптимизация условий получения сополимеров. Для проведения гидрофобного модифицирования ХТЗ

нами выбрана привитая сополимеризация мономеров гидрофобных полимеров (МА, ММА) с гидрофильными макромолекулами полисахарида. Так как динамическая вязкость 1 %-ных растворов ХТЗ в 1 %-ной УК подвергнутых воздействию 0,01 моль/л ДАК при 50 °С в течение 4 ч, практически не изменяется.

Для установления факта образования структурированной системы в растворах полученных сополимеров без введения дополнительного сшивателя только за счет взаимодействия гидрофобных участков цепи нами проведены реологические испытания.

На рисунке 1 представлены зависимости наибольшей ньютоновской вязкости η от концентрации исходного полимера и сополимера в растворе в двойных логарифмических координатах. Как видно из данных, для раствора исходного полимера зависимость $\lg \eta - \lg c$ разбивается на два участка. На первом участке в области небольших концентраций полимера тангенс угла наклона (т.е. значение показателя n) приблизительно равен 1, а на втором - 5. При этом концентрация формирования сетки зацеплений c_e соответствует раствору с концентрацией 0,7 г/дл ХТЗ.

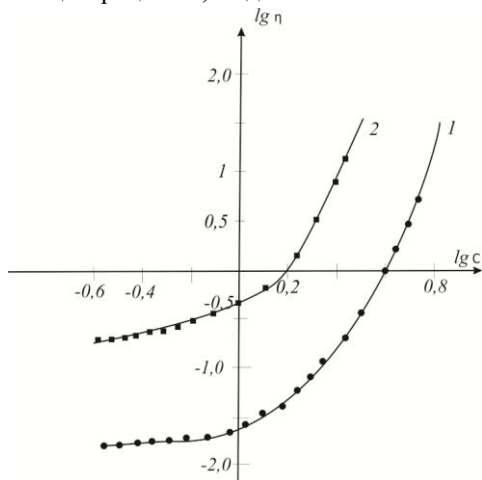


Рис. 1. Концентрационная зависимость наибольшей ньютоновской вязкости для растворов ХТЗ (1) и ХТЗ-МА (2) в 1 %-ной уксусной кислоте

Изменение гидрофобно-гидрофильного баланса ХТЗ сопровождается существенным изменением реологических характеристик, вызванных изменением в структуре раствора. Действительно, из рис. 1 видно, характер концентрационной зависимости в случае сополимера и в случае исходного полимера идентичен, но вязкость полуразбавленного раствора сополимера лежит выше, нежели вязкость раствора исходного полимера.

Структурообразование исходного полимера и сополимеров в полуразбавленной области, вследствие образования сетки зацеплений,

приводит к появлению аномалии вязкости. По характеру зависимости сдвиговой вязкости от скорости сдвига видно, что по мере концентрирования меняется степень структурированности раствора, причём изменение степени структурированности растворов сополимера ХТЗ с МА наблюдается при меньших концентрациях, чем для исходного полисахарида.

Например, при самых минимальных концентрациях полимера в растворе, кривые зависимости динамической вязкости в двойных логарифмических координатах имеют вид, близкий к кривым, характерным для ньютоновской жидкости. При переходе в область более высоких концентраций характер зависимости сдвиговой вязкости η от скорости сдвига для растворов изменяется – появляется область, соответствующая наибольшей ньютоновской вязкости.

На основании работы можно сделать вывод, что результатом гидрофобного взаимодействия привитых цепей в растворах полученных сополимеров является увеличение степени структурирования системы, о чём свидетельствует значительное (в 50 и более раз) увеличение динамической вязкости сополимеров, а также, к появлению аномалии вязкости.

УДК 451.64:547.551

АМИНОКИСЛОТЫ – СИНТОНЫ В МОДИФИКАЦИИ СТРУКТУРЫ ПОЛИФРУКТОЗАНА ИНУЛИНА

Яминева Э.З., Никитина В.С.

Башкирский государственный университет, ул. Мингажева, 100, г.
Уфа, Россия

Производные аминокислот вызывают постоянный интерес благодаря своему исключительно широкому спектру терапевтического действия. Они входят в состав многих лекарственных препаратов, предназначенных для лечения разнообразных заболеваний (пенициллиновые и цефалоспориновые антибиотики, фенибут, аминалон, метионин и др.), в том числе и диабета (глибенкламид, репаглинид, метморфин). С другой стороны, большой лечебный интерес представляют полисахарид-аминокислотные конъюгаты, в которых аминокислота присоединена к полимеру, образуя неспецифические транспортные макромолекулы, обеспечивающие направленную доставку действующего лекарственного вещества к биомишеням. Такой комплекс позволяет создавать на основе полисахаридной матрицы лекарственные субстанции пролонгированного действия с низкой токсичностью и необходимым балансом липофильно-гидрофильных свойств [1-3]. Однако методы химической модификации полисахаридов и методы анализа целевых продуктов разработаны

недостаточно и являются в настоящее время весьма актуальными [4-7]. В связи с этим целью данной работы являлся поиск новых подходов для проведения химической модификации структуры полисахарида аминокислотами.

В качестве полисахаридной матрицы нами испытывался инулин, который представляет собой цепочку из нескольких остатков фруктозы (от 10 до 36) в фуранозной форме (β , D-фруктофураноза) и одного остатка глюкозы в пиранозной форме (α , D-глюкопираноза), соединенных между собой β -2,1- гликозидными связями. Инулин считается растворимым диетическим волокном и относится к функциональным ингредиентам. Благодаря тому, что инулин не абсорбируется в желудке и тонком кишечнике, а ферментируется микрофлорой толстой кишки, регулярное употребление инулина в составе пищевых продуктов обеспечивает разнообразные оздоровительные эффекты на организм, в том числе применяется как заменитель крахмала и сахара при сахарном диабете. Для его химической модификации в качестве синтонов с целью создания реальной или идеализированной структурной единицы новой молекулы, использовали глицин и таурин. Глицин (аминоуксусная кислота, аминоксаноуксусная кислота) — простейшая алифатическая аминокислота, применяется в медицине как регулятор обмена веществ, нормализует и активирует процессы защитного торможения в ЦНС, уменьшает психоэмоциональное напряжение, повышает умственную работоспособность. Таурин (сульфокислота, образующаяся в организме из цистеина) при системном воздействии оказывает не только метаболическое действие, но обладает гепатопротекторным действием, проявляет также кардиотоническое и гипотензивное свойства.

Синтез конъюгатов инулина с аминокислотами осуществляли через получение натриевой соли инулина путем полного замещения свободных гидроксильных групп в молекуле инулина на ион натрия. Натриевую соль инулина получали взаимодействием инулина с 10%-ным раствором гидроксида натрия в молярном соотношении 1:1,2. Для коагуляции осадка к продукту реакции добавляли 95%-ный этиловый спирт и центрифугировали при 3000 об./мин. в течение 5 минут. Процесс контролировали с помощью ИК – спектроскопии по появлению полосы поглощения при 1600 см^{-1} , соответствующей колебаниям карбоксилатной группы.

Синтез конъюгатов инулина с соответствующим синтоном осуществляли в водной среде при температуре 60°C в течение одного часа. Установлено, что увеличение продолжительности проведения реакции или уменьшение температуры процесса снижало выход конечного продукта. Очистку полученных конъюгатов проводили на

колонке, наполненной силикагелем АСК фракция 0,2 – 0,5 мм при комнатной температуре. В качестве элюента использовали дистиллированную воду. Из раствора конъюгата воду отгоняли на роторном испарителе с последующей сушкой продукта при 40⁰С.

Конъюгат инулина с глицином и конъюгат инулина с таурином имеют кристаллическую структуру светло-желтого цвета. Они хорошо растворяются в воде при комнатной температуре и не растворяются в органических растворителях (петролейный эфир, бензол, ацетонитрил, диэтиловый эфир, пиридин, хлороформ). Полученные конъюгаты анализировались методами тонкослойной хроматографии, ИК- и ЯМР-спектроскопии.

Список литературы

1. Красникова А.В. Синтез и исследование полисахарид – аминокислотных конъюгатов: Автореф. дис..., кан-та хим. наук. - С.-П., 2004, 24 с.
2. Шомуратов Ш.А., Муродов Э.А., Тураев А.С. Синтез и исследование комбинированного противотуберкулезного препарата на основе карбоксиметилцеллюлозы // ХРС. 2006. № 2. С. 25-28.
3. СтопДиабет [электронный ресурс] // Режим доступа: <http://stopdiabetes.ru>
4. Фридман О.А., Сорокина А.В. Перспективные направления синтеза и химической модификации ацетатов целлюлозы // ХРС. 2014. № 1. С. 37-52.;
5. Валишина З.Т., Косточко А.В., Матухин Е.Л., Александров А.А. Методы модификации целлюлозосодержащего материала // Вестник КНИТУ. 2013-2014. С. 62-64.;
6. Торлопов М.А., Демин В.А. Сульфатированные и карбоксиметилированные производные микрокристаллической целлюлозы // ХРС. 2007. № 3. С. 55-61.;
7. Усов А.И. Проблемы и достижения в структурном анализе сульфатированных полисахаридов красных водорослей // ХРС. 2001. № 2. С. 7-20.

УДК 541.64:536

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЫСВОБОЖДЕНИЯ НЕКОТОРЫХ АНТИБИОТИКОВ ИЗ ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНОК

Янгурина Р.Р., Шуршина А.С., Кулиш Е.И.

Башкирский государственный университет, г. Уфа, Россия

Современные исследователи уделяют большое внимание изучению полимерных лекарственных соединений. Это связано с тем, что

фармакологические препараты, связанные с полимерной матрицей, имеют пролонгированный терапевтический эффект и менее выраженную токсичность. В качестве матрицы для иммобилизации лекарственных препаратов перспективным представляется использование – хитозана (ХТЗ), который обладает рядом ценных свойств - низкой токсичностью, водорастворимостью и высокой физиологической активностью, способностью к пленкообразованию.

Целью данной работы является изучение кинетики высвобождения антибиотиков из хитозановой пленки. В качестве антибиотиков (АО) исследовали левомицетин (ЛМ) и цефазолин (ЦФЗ).

Кинетику высвобождения лекарственных веществ из пленок в водную среду при температуре 37°C изучали методом УФ-спектрофотометрии водных растворов в области максимума поглощения АО.

ЛМ высвобождается из ХТЗ пленки в течение 1,5-2 часов, в то время как скорость высвобождения ЦФЗ существенно меньше. Это может быть связано с количеством ЛВ, прочно удерживаемым полимерной цепью. Согласно экспериментальным данным, наибольшее количество комплексносвязанного ЛВ наблюдается именно в случае ЦФЗ (табл. 1).

Таблица 1.

Массовая доля лекарственного вещества β , определенная в аддуктах реакции ХТЗ – лекарственное вещество (в %)

Используемое ЛВ	Концентрация ЛВ в аддукте, моль/ моль ХТЗ	β
ЦФЗ	1.00	0.141
	0.10	0.082
	0.01	0.019
ЛМ	1.00	0.017
	0.10	0.006
	0.01	0.001

Таким образом, обнаружена корреляция между скоростью высвобождения лекарственного вещества и количеством лекарственного вещества, прочно закрепленном на полимерной цепи.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ по теме "Разработка физико-химических основ создания новых полимерных материалов биомедицинского назначения с контролируемыми сорбционными, реологическими и структурно-физическими характеристиками на основе природных и синтетических полимеров».

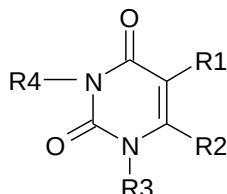
СТАБИЛИЗАЦИЯ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА НЕКОТОРЫМИ
УРАЦИЛАМИ

Рязанов К.С., Габитов И.Т., Мустафин А.Г., Ахметханов Р.М.

Башкирский государственный университет, г. Уфа, ул. Заки Валиди, 32

Для некоторых урацилов, в частности, 5-гидрокси-6-метилурацила и 6-метилурацила выявлена антиокислительная активность в реакциях радикально-цепного окисления изопропанола и 1,4-диоксана [1,2]. В этой связи представляет научный и практический интерес изучение ингибирующей эффективности урацилов при термодеструкции жесткого и пластифицированного поливинилхлорида.

В качестве объектов исследования использовались урацилы следующей общей формулы:



где $R_2=CH_3$, $R_1=R_3=R_4=H$ – 6-метилурацил (I); $R_1=OH$, $R_2=CH_3$, $R_3=R_4=H$ – 5-гидрокси-6-метилурацил (II); $R_1=OH$, $R_2=R_4=CH_3$, $R_3=H$ – 5-гидрокси-3,6-диметилурацил (III); $R_1=OH$, $R_2=R_3=R_4=CH_3$, $R_3=H$ – 5-гидрокси-1,3,6-триметилурацил (IV).

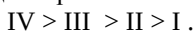
В условиях термической деструкции все урацилы незначительно ингибируют процесс дегидрохлорирования полимера. Ингибирующее действие урацилов при термораспаде ПВХ возможно связано с протондонорными свойствами урацилов, а именно с наличием подвижных атомов водорода в гидроксильной группе и при атомах азота. Известно, что протондонорные соединения, в частности, стеароилбензоилметан, бензойная кислота являются стабилизаторами ПВХ.

Введение урацилов в ПВХ в условиях термоокислительной деструкции приводит к заметному снижению скорости дегидрохлорирования полимера. Максимальное снижение скорости элиминирования HCl наблюдается при содержании урацилов 0,1мас.ч./мас.ч. ПВХ.

Еще большим ингибирующим действием обладают изученные урацилы при термоокислительной деструкции ПВХ, пластифицированного диоктилфталатом.

Как и в случае термоокислительной деструкции жесткого ПВХ зависимость скорости дегидрохлорирования ПВХ от содержания добавок имеет экстремальный характер. Максимальное снижение скорости термоокислительного распада полимера наблюдается при введении урацилов 0,1 мас.ч./100 масс.ч. ПВХ. Дальнейшее увеличение содержания урацилов приводит к повышению скорости элиминирования хлористого водорода.

По ингибирующей эффективности в отношении термоокислительного дегидрохлорирования жесткого и пластифицированного ПВХ урацилы располагаются в ряд:



Механизм ингибирования процесса термоокислительного дегидрохлорирования пластифицированного ПВХ в присутствии урацилов заключается в защите ингибирующей добавки окислительного распада пластификатора, а стабильный пластификатор, в свою очередь, в результате "сольватационной стабилизации" замедляет распад полимера – известный эффект "эхо-стабилизации".

Ингибирующее действие урацилов при распаде ПВХ также показано по показателю «время термостабильности» полимерной ПВХ-композиции дополнительно содержащей металлсодержащий акцептор HCl.

Список литературы

1. Герчиков А.Я., Гарифуллина Г.Г., Султанаева И.В. и др. // Химико-фармацевтический журнал. 2000. Т. 34. №10. С. 28-30.
2. Якупова Л.Р., Салахутдинова Р.А., Панкратьев Е.Ю., Сафиуллин Р.Л. //Кинетика и катализ. 2012. Т.53 №6. С.708-715.

УДК 541.64

ВЛИЯНИЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ОБРАЗЦОВ ГИДРОКСИДА МАГНИЯ НА

ТЕРМОУСТОЙЧИВОСТЬ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА

Ахметханов Р. М., Мазина Л.А., Абдульмянова Д.Р.

Башкирский государственный университет, г. Уфа, Россия

Для получения огнестойких полимерных материалов на основе поливинилхлорида, в частности, негорючих кабельных пластиков используют различные антипирены. В настоящее время в ООО «Башпласт» ведутся работы по оптимизации рецептур негорючего кабельного ПВХ – пластиката за счет использования новых образцов модифицированного гидроксида магния. В этой связи в рамках совместной работы перед нами стояла задача изучения влияния образцов

некоторых антипиренов, которые планируется использовать в кабельных пластикатах на термостойчивость и реологические свойства ПВХ.

В качестве объектов использовались образцы антипиренов марки Фрамитекс 03К1Т, (гидроксид магния, обработанный 1 % жирной кислотой) и марки Фрамитекс 01В1Т, (гидроксид магния, обработанный 1 % винилсиланом).

Образцы, модифицированного гидроксида магния, как и чистый гидроксид магния обладают в отношении НС1 по показателю «время термостабильности» небольшим акцептирующим действием.

Установлено, что чистый гидроксид магния в широком интервале концентраций не влияет на скорость распада ПВХ в инертной и окислительной среде.

Изучение кинетических закономерностей процесса термического дегидрохлорирования ПВХ в атмосфере азота в присутствии модифицированных образцов антипиренов показало, что в широком интервале концентраций независимо от природы используемого модификатора антипирены практически не оказывают влияние на скорость элиминирования НС1 из поливинилхлорида.

В условиях термоокислительного распада жесткого ПВХ образец антипирена Фрамитекс 03К1Т также инертен в отношении деструкции ПВХ, напротив введение в ПВХ образца антипирена Фрамитекс 01В1Т заметно ускоряет скорость дегидрохлорирования полимера.

Аналогичная картина наблюдается при термоокислительной деструкции ПВХ, пластифицированного 40 масс. ч./100 масс.ч. ПВХ. Гидроксид магния, модифицированный жирной кислотой не влияет на скорость термоокислительного дегидрохлорирования полимера. Гидроксид магния, модифицированный винилсиланом заметно активизирует процесс распада пластифицированного ПВХ.

Возможной причиной ускоряющего влияния гидроксида магния, модифицированного винилсиланом на термоокислительную устойчивость поливинилхлорида, является подверженность последнего процессам окислительного распада с образованием органических продуктов, которые могут ускорять термоокислительный распад полимера.

Данный факт необходимо учитывать при разработке полимерных рецептур огнестойких полимерных ПВХ-материалов, а именно предусматривать дополнительное введение стабилизаторов-антиоксидантов.

Показано, что использование в качестве антипиренов марки Фрамитекс 03К1Т и Фрамитекс 03В1Т позволяет получить образцы кабельного пластиката соответствующие требованиям технического условия предприятия. При этом модифицированные образцы антипиренов в сравнении с используемыми антипиренами проявляют

более высокую эффективность по повышению огнестойкости полимерного материала (показатель кислородный индекс) и по подавлению дымообразования (показатель максимальная оптическая плотность образующегося дыма).

УДК 541.64

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КРИТИЧЕСКОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ МИЦЕЛЛООБРАЗОВАНИЯ АНИОННОАКТИВНОГО ВЕЩЕСТВА Р-30

Прочухан Ю. А., Прочухан К. Ю., Байметова Н. Б.

Башкирский государственный университет, г. Уфа, Россия

В настоящее время нефтедобывающая промышленность наблюдает тенденцию падения добычи нефти на находящихся в эксплуатации месторождениях и первоочередной задачей, стоящей перед данной отраслью, является поддержание стабильного уровня добычи нефти. На современном этапе развития нефтедобывающей промышленности приходится все чаще обращаться к методам увеличения нефтеотдачи. В этой связи, перед нами стояла задача изучения влияния поверхностно-активных веществ на нефтеотмывающую способность, которые в дальнейшем могли бы конкурировать с дорогостоящими импортными аналогами, являясь при этом более дешевыми и эффективными реагентами.

В качестве объекта исследования ранее было синтезировано анионное поверхностно-активное вещество (АПАВ) с рабочим названием Р-30 и исследованы его свойства. Для производства реагента бралось растительное сырье с содержанием фракции жирных кислот $C_{14} - C_{18}$.

Так как АПАВ Р-30 является мицеллообразующим, то его важнейшим свойством будет нефтеотмывающая способность. Таким образом, необходимо установить диапазон критической концентрации мицеллообразования для эффективного нефтеотмывания.

Изучение изменений физико-химических свойств водных растворов АПАВ в зависимости от концентраций активного реагента показало, что в узком интервале концентраций достигается критическая концентрация мицеллообразования, оказывающая значительное влияние на такие показатели, как поверхностное натяжение и нефтеотмывание.

Значительное изменение свойств водного раствора наблюдается лишь при определенных концентрациях активного вещества, а при дальнейшем их увеличении принимает линейный характер, т.е. не несет существенных перемен.

Причиной влияния АПАВ Р-30 на нефтеотмывающую способность является образование мицелл и последующее снижение поверхностного натяжения на границе «вода-нефть». Но дальнейшее увеличение

концентраций выше ККМ не приводит к каким-либо значимым изменениям, что было рассмотрено на примере АПАВ Р-58, также являющимся мицеллообразующим реагентом. На аппарате Shimadzu, позволяющем определять размеры молекул, было подтверждено, что превышение ККМ не несет значительных улучшений в нефтеотмывании из-за постоянства размера мицелл.

На основании полученных данных можно сделать вывод, что использование АПАВ Р-30 в качестве поверхностно-активного вещества для интенсификации добычи нефти проявляет все необходимые показатели. Следует отметить, что тщательное изучение физико-химических свойств данного АПАВ, а также его влияние на реологические свойства нефти позволяет сказать, что данное соединение может конкурировать с дорогостоящими импортными аналогами, обладая при этом приемлемой ценой и изученным составом и достаточной эффективностью.

УДК 541.64

ИЗУЧЕНИЕ ФЕРМЕНТАТИВНОЙ ДЕСТРУКЦИИ ХИТОЗАНА В ПРИСУТСТВИИ КОЛЛОИДНОГО ЙОДИДА СЕРЕБРА

Валиуллина И., Чернова В.В.

Башкирский государственный университет, г. Уфа, Россия

Переработка хитозана (ХТЗ) в пленки, сочетающие хорошие прочностные показатели с биосовместимостью, биорезорбируемостью, высокой сорбционной способностью, в настоящее время является перспективным направлением. Хитозановые пленки могут быть использованы в пищевой промышленности для создания неплесневеющих оболочек для сыров, биораспадающихся упаковок, в медицинских целях, например, в качестве защитных ранезаживляющих покрытий, а также как носитель лекарственных препаратов (антибиотиков, ферментов, витаминов и др.). В основном хитозановые пленки получают из растворов разбавленных кислот (уксусной, соляной и др.) путем испарения растворителя, при этом следует учесть, что структура и свойства данных материалов во многом будут определяться физико-химическими свойствами формовочного раствора, например присутствием в нем заряженных частиц, концентрацией полимера. Целью данной работы стало выявление корреляции между степенью структурирования ХТЗ в растворе и степенью его ферментативной деструкции. Варьирование степени структурированности полимера в растворе достигалось за счет изменения концентрации ХТЗ и присутствием заряженных частиц золя йодида серебра.

В качестве объектов исследования использовали: ХТЗ со степенью деацетилирования 82% и ферментный препарат – гиалуронидаза. Раствор полимера с ферментативным препаратом выдерживали в течение определенного времени при температуре $36 \pm 0.1^\circ\text{C}$, после чего процесс останавливали кипячением исходного раствора в течение 30 минут на водяной бане. Характеристическую вязкость полимеров определяли с помощью вискозиметра Убеллоде при температуре $T = 25 \pm 1^\circ\text{C}$. Отрицательно заряженные мицеллы золя AgI получали по стандартной методике смешением 0,01Н раствора нитрата серебра и 0,01Н раствора йодида калия. Степень агрегации определяли как тангенс угла наклона в зависимости удельной вязкости от концентрации полимера в двойных логарифмических координатах.

В результате проведенной работы выявлена корреляция между степенью структурирования ХТЗ в растворе и степенью ферментативной деструкции. Чем выше концентрация полимера в растворе, тем больше степень агрегации и тем меньше степень ферментативной деструкции полимера. Добавление в раствор ХТЗ неорганического золя йодида серебра приводит к усилению наблюдаемого эффекта.

УДК 547.992.2

ДЕТОКСИКАНТЫ ДЛЯ ПОЧВ НА ОСНОВЕ ПРИРОДНЫХ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Василец Е.П., Рапинов А.Р.

Институт органического синтеза и углехимии РК, г. Караганда.
Казахстан

Одной из главных проблем современной экологии является загрязнение почв продуктами химической промышленности. Поиск эффективного и недорогого способа детоксикации почвы является актуальной задачей.

Гуминовая кислота и её производные являются продуктами, получаемыми из угля, то есть, из дешевого и доступного сырья. Исследованиями нашего института [1-2] доказана высокая эффективность гуминовой кислоты и её производных в качестве сорбентов солей тяжелых металлов (медь, никель, свинец).

Для испытания нами были выбраны водорастворимые производные гуминовой кислоты: гуamat натрия (ГNa) и сульфогуamat натрия (СГNa), получаемые щелочной экстракцией из окисленного угля Шубаркольского месторождения по ранее отработанной методике. Для испытания полученных соединений в качестве детоксикантов почв нами были проведены исследования на почвах, заранее искусственно загрязненных

тяжелыми металлами.

Пробы почвы обрабатывали 0,05н растворами азотнокислого свинца, сульфата меди и хлористого никеля. Детоксикацию проводили в статических условиях при соотношении сорбента:сорбата = 1:25 при комнатной температуре. Выявление остаточных концентрации металлов в почве после сорбции сорбентами проведено методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой в сертифицированной лаборатории ТОО «ЭкоНус». Связанные формы определяли по разности концентрации металлов в исходной загрязненной и очищенной почвах (таблица 1).

Таблица 1 - Сорбционные характеристики функциональных производных гуминовых кислот почв г. Караганды

Металлы	Почва	Почва*	Почва*+ГNa		Почва*+СГNa	
	С, мг/кг	С, мг/кг	С, мг/кг	Степень связывания, %	С, мг/кг	Степень связывания, %
Алюминий	16,6	24,7	20,2	18,2	17,9	27,5
Кобальт	0,2	0,6	0,2	66,7	0,2	66,7
Марганец	61,4	81,9	46,5	43,2	43,5	46,9
Медь	<0,1	37,2	31,3	15,9	27,1	27,2
Мышьяк	0,2	0,2	0,2	-	0,1	50,0
Никель	0,2	53,8	41,5	22,9	41,3	23,2
Свинец	3,2	279,2	249,1	10,8	230,4	17,5
Цинк	6,8	9,9	8,1	18,2	7,5	24,3

Примечание: Почва* - почва, загрязненная металлами; С, мг/кг – концентрация ионов металлов в промывных водах (подвижная фаза)

Результаты исследования почв методом атомно-эмиссионной спектроскопии показали наличие в исследуемых объектах и других тяжелых металлов (кобальт, марганец, мышьяк, цинк) в количествах, превышающие ПДК. Как видно из таблицы 1, значительную часть ионов металлов в подвижной фазе почв, гумат и сульфогулат переводят в нетоксичную связанную форму. Наибольшую степень связывания для всех металлов показывает сульфогулат. Так степень связывания подвижных форм ионов металлов сульфогулатом составляет: для свинца 17,5%, для никеля 23,2%, для меди 27,2%.

Проведенные аналитические исследования по сравнительному анализу массовых долей связанных металлов в исходной и очищенной почве показывает снижение концентрации подвижных металлов в почве под действием сорбентов и образование нерастворимых, нетоксичных, прочных поликомплексов.

Таким образом, на основании проведенных исследований можно сделать вывод, что производные гуминовой кислоты являются эффективными сорбентами по отношению к металлам и могут быть рекомендованы в качестве новых сорбентов в процессах детоксикации техногенных почв.

Список литературы

1. Аккулова З.Г., Жакина А.Х., Утегенова А.С., Амирханова А.К. Модифицированные углегуминовые соединения для детоксикации почв, загрязненных тяжелыми металлами // Химический журнал Казахстана. - 2007. - №2. - С. 315-318.
2. Аккулова З.Г., Амирханова А.К., Жакина А.Х., Кудайберген Г.К., Садыкова О.В., Рахимжанов К.З., Василец Е.П. Модифицированные гуминовые кислоты для решения экологических проблем // Материалы Республиканского круглого стола «Экологическая безопасность: от идеи к результатам», посвященного 5-летию Института магистратуры и PhD докторантуры КазНПУ имени Абая (18 апреля 2014) – Алматы: «Елтаным баспасы», 2014. – С. 76-78.

УДК 541.64:536

СООПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ИЗОПРЕНА СО СТИРОЛОМ В ПРИСУТСТВИИ ИНИЦИИРУЮЩЕЙ СИСТЕМЫ ПЕРОКСИД БЕНЗОИЛА-ФЕРРОЦЕН

Васиятуллина Э. Р.

Башкирский государственный университет (г. Уфа)

В настоящее время соополимеризация является основным методом получения полимеров с желаемым комплексом химических и физических свойств. Это объясняется тем, что в большинстве случаев трудно регулировать свойства гомополимеров, а необходимость такого регулирования для получения материалов различного назначения существует.

В работах последних лет, посвященных комплексно-радикальной полимеризации виниловых мономеров, в качестве добавок, регулирующих состав сополимеров, предложено использовать системы на основе традиционных инициаторов и металлоорганических соединений, прежде всего металлоценов, которые оказывают модифицирующее действие на катализатор будучи введенными в систему в каталитических количествах. Добавки металлоценов существенно влияют на значения начальной скорости полимеризации и молекулярные характеристики полимера. В тоже время вопрос о влиянии металлоценов на параметры процессов сополимеризации открыт. Первостепенной задачей данной работы стало исследование возможности осуществления синтеза

полиизопрена и изопрен-стирольных сополимеров на каталитической системе «пероксид бензоила - ферроцен», и определение состава сополимера.

Молекулярные массы (M_w и M_n) сополимеров определяли на гель-хроматографе “Waters Alliance GPC 2000”, при температуре 80 ± 1 °C, элюент – толуол. Систему из трех колонок, заполненных стирогелем, калибровали по полистирольным стандартам с узким ММР ($M_w/M_n \square 1.2$). Молекулярные массы сополимера изопрена и стирола определяли по 100% полистирольным-образцам и по пересчету к полиизопрену.

Расчет микроструктуры (со)полимеров проводили с помощью ЯМР ^1H и ^{13}C спектроскопии на приборе АМ-300 фирмы “Bruker” (растворитель – CDCl_3 , рабочая частота – 300 МГц для ^1H и 75 МГц для ^{13}C).

Процентное содержание (% мол.) сомономеров в продукте сополимеризации соответствует процентному составу исходной мономерной смеси, т.е. $r_1 = 1$, $r_2 = 1$ (азеотропная сополимеризация). С увеличением мольного содержания стирола в продуктах температура стеклования сополимеров имеет тенденцию к монотонному увеличению от -70 °C (полиизопрен) до 93 °C (полистирол), что также указывает на статистический характер распределения мономерных звеньев в цепи.

Таблица 1. Зависимость температуры стеклования (со)полимера стирола с изопреном от состава сополимера

[Полистирол], моль %	$T_{\text{ст}}$, °C
0	-70
30	-31
60	-30
80	6
100	93

Образующиеся в присутствии ферроцена сополимеры по микроструктуре являются нерегулярными. Вклад различных структур полиизопреновых последовательностей имеет следующее процентное соотношение: *транс*-Г-Х – 42 %; *транс*-Г-Г – 11 %; *транс*-Х-Х – 11 %; *цис*-Г-Х – 21 %; *цис*-Х-Х – 5 %; *цис*-Г-Г – 5 %; 3,4-присоединение – 2.5 %; 1,2-присоединение – 2.5 %.

Таким образом в исследуемой системе сополимеризации влияния металлоцена на состав сополимера в явном виде не проявилось.

УДК 541.64:544.18

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ
ПОЛИМЕРИЗАЦИИ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА И СТИРОЛА В
ПРИСУТСТВИИ ФУЛЛЕРЕНА C_{60}

Василюк К.С.¹, Диниахметова Д.Р.², Фризен А.К.²

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

²Уфимский институт химии РАН, г. Уфа, Россия

Известно, что фуллерен C_{60} участвует в процессе полимеризации на всех стадиях, вплоть до полного его завершения, оказывает ингибирующее действие на процесс полимеризации виниловых мономеров, в ходе которой образуются фуллеренсодержащие полимеры. Информация о кратности присоединения полимерных цепей к молекуле фуллерена в литературе неоднозначна, поэтому целесообразно провести квантово-химическое моделирование взаимодействия фуллерена C_{60} с полиметилметакрилатным радикалом (далее ПММА $\cdot$) и полистирольным радикалом (далее ПС $\cdot$). Квантово-химические расчёты выполнены на уровне теории функционала плотности (приближение PBE/3z).

Квантово-химическое моделирование присоединения макрорадикалов к фуллерену C_{60} показало, что возможно образование аддуктов C_{60} ПММА и C_{60} ПС (таблица1).

Таблица 1. Тепловые эффекты и энтальпии активации реакции образования моноаддуктов.

	ΔH , кДж/моль	H_{act} , кДж/моль
C_{60} ПММА	-29.0	18.3
C_{60} ПС	-46.4	9.5

Энтальпия активации реакции взаимодействия фуллерена с полиметилметакрилатным радикалом выше, чем с полистирольным радикалом, что, вероятно, обусловлено большей стабильностью третичных свободных радикалов по сравнению со вторичными.

Моделирование взаимодействия аддуктов C_{60} ПСт и C_{60} ПММА с радикалами роста показало, что возможно образование бисаддуктов C_{60} (ПС) $_2$ и C_{60} (ПММА) $_2$. Присоединение $R\cdot$ к аддукту $C_{60}R$ проводили по атомам с максимальной спиновой плотностью (положения 2, 4, 11) и по

атомам с невысокими значениями спиновой плотности, но не обладающими стерическими препятствиями в виде близко расположенной полимерной цепи. В таблице 2 представлены тепловые эффекты и энтальпии активации реакций образования соответствующих бисаддуктов. Присоединение второго ПММА* по атому 2 невозможно в силу стерических препятствий. Выявлено, что аддукт $C_{60}^{*}PC$ активнее взаимодействует с макрорадикалами, нежели аддукт $C_{60}^{*}PMMA$.

Таблица 2. Тепловые эффекты и энтальпии активации для присоединения ПММА* по различным положениям в $C_{60}^{*}PMMA$.

Атом С в $C_{60}^{*}PMMA^{*}$	Основное состояние $C_{60}(PMMA)_2$		Основное состояние $C_{60}(PC)_2$	
	ΔH , кДж/моль	H_{act} , кДж/моль	ΔH , кДж/моль	H_{act} , кДж/моль
4	-87.6	0.0	-57.4	37.8
11	-87.6	0.0	-136.3	0.0
16	-71.7	0.0	-130.6	0.0
29	-85.5	0.0	-101.4	0.0
35	-60.0	0.0	-87.5	0.0
60	-0.1	49.9	-12.9	31.2

*нумерация атомов приведена согласно общепринятой диаграмме Шлегеля.

Моделирование взаимодействия аддуктов $C_{60}(PMMA)_2$ и $C_{60}(PC)_2$ с радикалами роста показало, что возможно образование трисаддуктов $C_{60}^{*}(PMMA)_3$ и $C_{60}^{*}(PC)_3$. Полученные результаты представлены в таблице 3. Спиновая плотность в рассматриваемых трисаддуктах $C_{60}^{*}(R)_3$ делокализована на четырёх атомах углерода фуллереновой части аддукта, таким образом, образуется резонансно стабилизированный радикал аллильного типа.

Таблица 3. Тепловые эффекты и энтальпии активации для присоединения ПММА* и PC* по двум различным положениям в $C_{60}(PMMA)_2$ и $C_{60}(PC)_2$.

Атом С в $C_{60}(R)_2$	$C_{60}^{*}(PMMA)_3$		$C_{60}^{*}(PC)_3$	
	ΔH , кДж/моль	H_{act} , кДж/моль	ΔH , кДж/моль	H_{act} , кДж/моль
11	-21.2	24.6	-57.5	8.0
15	-4.4	48.7	-56.7	8.5

Из полученных данных видно, что при полимеризации стирола в присутствии фуллерена C_{60} реакции обрыва растущих цепей на

фуллерене протекают легче и энергетически выгоднее, чем при полимеризации ММА в присутствии фуллерена C_{60} . Отсюда можно сделать вывод, что в случае стирола образуются более разветвленные структуры, чем в ПММА-системах.

Авторы благодарят ЦКП «Химия» УФИХ РАН за возможность использования кластерного суперкомпьютера, а также центр микро- и наномасштабной динамики дисперсных систем БашГУ за предоставленный доступ к вычислительному кластеру.

УДК 541.64:536

ИЗУЧЕНИЕ РЕОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОЛИМЕР-
КОЛЛОИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ НА ОСНОВЕ СУКЦИНАМИДА
ХИТОЗАНА В ПРИСУТСТВИИ ЗОЛЯ ИОДИДА СЕРЕБРА И
ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНОГО ВЕЩЕСТВА

Галина А.Р., Кулиш Е.И.

Башкирский государственный университет, Уфа, Россия

Получение и изучение гибридных нанокомпозитов на основе макромолекул полимеров и наноразмерных неорганических частиц является новым перспективным направлением развития наноматериалов. В качестве наноразмерных неорганических частиц используют частицы металлов или их оксидов, а также нерастворимые соли или гидроксиды металлов. В качестве дисперсионной среды выступает органический полимер или его раствор. Образование полимер-коллоидных дисперсий (ПКД) полиэлектролитов с наноразмерными частицами зольей неорганической природы основано на кооперативном взаимодействии макромолекул с комплементарными неорганическими частицами золя иодида серебра. Взаимодействие происходит самопроизвольно при смешении водных растворов за счет нековалентных взаимодействий. Для изучения свойств ПКД в качестве полимерной основы было взято водорастворимое производное хитозана – полианион сукцинамид хитозана (СХТЗ). В качестве неорганического золя – мицеллярный раствор иодида серебра. С учётом гидрофильной природы полимера и гидрофобной – золя, в систему вводился третий компонент – поверхностно-активное вещество (ПАВ) – для предотвращения выпадения осадка полиэлектролитного комплекса СХТЗ-ПАВ и отсутствия коагуляции золя. В качестве ПАВ был использован неионогенный ТВИН-80.

В ходе работ было установлено, что для растворов полианиона СХТЗ характерно наличие протяженной концентрационной области неструктурированных полуразбавленных растворов без образования сетки зацеплений. Повышение содержания полимеров в растворе

сопровождается формированием флуктуационной сетки зацеплений. Введение заряженных мицелл иодида серебра в полуразбавленный раствор сукцинамида хитозана приводит к структурированию раствора вследствие появления дополнительной сетки, образованной связями между полимером и коллоидной частицей. Введение в систему СХТЗ-золь мицеллярного раствора ПАВ сопровождается упрочением флуктуационной сетки, вследствие повышения сродства между гидрофобным полимером и гидрофобным золев.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ НИР № 2687 в рамках базовой части государственного задания в сфере научной деятельности по Заданию № 2014/7

УДК 541.64:536

ENZYMATIC DESTRUCTION OF CHITOSAN IN ACETIC ACID SOLUTION IN THE PRESENCE OF AMIKACIN SULFATE

Галина А.Р., Шуршина А.С.

Башкирский государственный университет, Уфа, Россия

Natural polymer chitosan (CHT) is a promising material for producing bioactive protective biodegradable polymer materials for medical applications. One of the promising areas of using CHT is obtaining from CHT solutions the bioactive film materials for medical applications, including the treatment of burns, which are capable of biodegradation. Adding the antibiotic amikacin sulfate to the CHT film can reduce the possibility of suppuration and contributes to the suppression of infection. In the case when CHT is used in combination with drugs the fact must be considered that drugs can often have a major influence on the rate of enzymatic reaction, which dictates the necessity of individual kinetic studies.

The objects of investigation were the CHT specimens and antibiotic amikacin sulfate (AMS). The hyaluronidase enzyme preparation produced by "Microgen" (Moscow, Russia) was used as the enzyme preparation.

It was found that with increasing the time of exposure to the enzyme CHT solution, the viscosity decreases regularly, indicating a decrease in the molecular weight of CHT. The most significant drop in viscosity occurs in the initial period. Increasing the concentration of the enzyme preparation leads to a natural increase in the rate of incidence of the intrinsic viscosity.

As it was shown by the study, the observed dependence of the initial rate of enzymatic degradation of the substrate concentration can be described within the scheme of the Michaelis–Menten. Submitted to double check, the coordinates (graphical method of Lineweaver-Burk) can accurately determine

the values of the Michaelis constant K_m and maximum speed of enzymatic degradation V_{max} (Table 1).

Table 1. The values of the constants of the enzymatic degradation in the equation of Michaelis–Menten for CHT solutions in 1% acetic acid.

The molar ratio of components CHT:AMS	C_e , mg	K_m , g/dl	$V_{max} \cdot 10^6$, g/(dL*min)	V_{max}/K_m , min ⁻¹
1:0	0.1	3.37	0.50	0.15
	0.2	3.47	0.90	0.26
	0.3	3.42	1.50	0.44
1:0.01	0.1	4.09	0.43	0.10
	0.2	4.01	0.80	0.19
	0.3	4.03	1.20	0.30

Консультант по английскому языку: ст. преп. Юзликбаева Д.Ш.

УДК 691.175.5 / 8

ЭМИССИЯ БЕНЗ[А]ПИРЕНА В УСЛОВИЯХ
НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО ПИРОЛИЗА ПОЛИМЕРОВ
А.А. Дерюгин, А.Ю. Сидельников, М.Г. Шишов, О.Ф. Сидоров
Уральский федеральный университет имени первого Президента
России Б.Н.Ельцина,
АО «Восточный научно-исследовательский углехимический
институт», г. Екатеринбург, Россия

Ежегодно производство и потребление полимерных материалов увеличивается, вместе с этим растет проблема утилизации полимерных отходов. Традиционный и наиболее часто используемый путь утилизации таких отходов – захоронение не является экологически безвредным и экономически нецелесообразен.

Одним из перспективных направлений утилизации полимеров являются процессы низкотемпературного и высокотемпературного пиролиза, как термического, так и каталитического. В процессе пиролиза выделяется значительное количество жидких и газообразных продуктов, в том числе и токсичных для окружающей среды. В литературе практически отсутствуют исследования, показывающие выделение канцерогенных полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) в процессе пиролиза полимеров. Наиболее известный представитель канцерогенных ПАУ – бенз[а]пирен (БаП) считается индикатором присутствия других канцерогенных ПАУ. Цель настоящей работы

заключается в определении содержания бенз[а]пирена в газообразных продуктах пиролиза полимеров.

С этой целью на экспериментальной установке, описанной в работе [1] была изучена динамика выделения БаП в процессе пиролиза нескольких наиболее распространенных термопластичных полимеров: полиэтилен низкого давления (ПНД), полипропилен (ПП), поликарбонат (ПК), полистирол (ПС), полиэтилентерефталат (ПЭТ), акрилонитрилбутадиенстирольный сополимер (АБС), сополимер стирола с метилметакрилатом и акрилонитрилом (МСН). Взятые образцы представляли собой гранулированный полуфабрикат, используемый при получении готовых полимерных изделий.

Краткое описание методики исследования заключается в следующем: навеску полимеров (1г.) нагревали с заданной скоростью в кварцевом реакторе до 850°C. Отходящие газы охлаждали и пропускали через две системы улавливания: абсорбционную (бензол) и адсорбционную (волокнистые фильтры). Результаты эксперимента контролировали по общему выходу газа ($V_{\text{газ}}, \text{мл}$), положению максимума газовыделения (T_{max}), выходу коксового остатка (КО) и выходу жидких возгонов (В), состав которых определяли методом газовой хроматографии. Волокнистые фильтры с целью определения БаП экстрагировали гексаном. Гексановые экстракты и бензол анализировали на содержание БаП методом жидкостной хроматографии с флуоресцентным детектором [2]. Степень извлечения определяемого вещества составляла 90%. Содержание БаП в отходящем газе определяли в различных температурных интервалах. Результаты опытов представлены в таблице 1.

Таблица 1 Выход основных продуктов пиролиза полимеров

Поли мер	Выход газа		К О, %	В , %	T_{max} , °C	$W_{\text{БаП}}$, нг
	мл	%				
ПНД	860	91,3	4,0	⁴ _{,7}	500	1141
ПП	740	86,3	5,0	⁸ _{,7}	510	872
ПК	540	44,4	39, 0	¹ _{6,6}	535	96
ПС	260	54,6	8,6	³ _{6,8}	500	175
ПЭТ	600	74,2	19, 6	⁶ _{,2}	515	86
АБС	400	54,2	26, 0	¹ _{9,8}	495	119
МСН	500	72,1	11,	1	500	150

			0	6,9		
Примечание: КО – выход коксового остатка; В – выход жидких возгонов; $W_{\text{БаП}}$ – выход БаП на 1г. полимера; T_{max} – температура максимума газовой выделения						

Наибольшее количество газа выделяется в процессе деструкции ПНД и ПП. Таким образом, данных условиях карбоцепные полимеры подвергаются наиболее полной конверсии в продукты с низкой молекулярной массой. Наименьшее количество газа отмечено при пиролизе ПС. В процессе деструкции ПС главным образом протекает реакция деполимеризации и отгонка образующегося мономера [3], что обуславливает низкий выход газа. Наибольший выход коксового остатка получен при карбонизации гетероцепных полимеров ПК, ПЭТ и АБС. Кислород, присутствующий в составе этих полимеров способствует образованию наиболее тяжелых продуктов, которые в дальнейшем конвертируются в кокс.

По данным рис.1 следует, что БаП выделяется в процессе пиролиза всех испытуемых полимеров. Максимальное количество БаП выделяется в области 400-600 °С при пиролизе карбоцепных полимеров ПНД и ПП. Косвенным образом эти данные подтверждаются результатами анализа жидких продуктов карбонизации ПНД методом газовой хроматомасспектрометрии. В их составе обнаружены нафталин, фенантрен, пирен, что является дополнительным свидетельством возможности образования высокомолекулярных ПАУ.

Наибольшее количество БаП улавливалось бензолом. Следует отметить, что в опытах с увеличенным выделением БаП при пиролизе ПНД и ПП наблюдалось образование тумана.



Рис. 1 Выход БаП в процессе пиролиза полимеров

Гетероцепные полимеры в значительно меньших количествах выделяют БаП, что можно связать с конденсирующим действием кислорода, входящего в состав полимеров.

Наибольшие концентрации БаП в отходящих газах всех исследуемых типов полимеров зафиксированы в области высоких температур (750-850 °С) что, скорее всего, можно объяснить синтезом БаП из легких непредельных газов, выделяющихся в процессе структурирования коксового остатка.

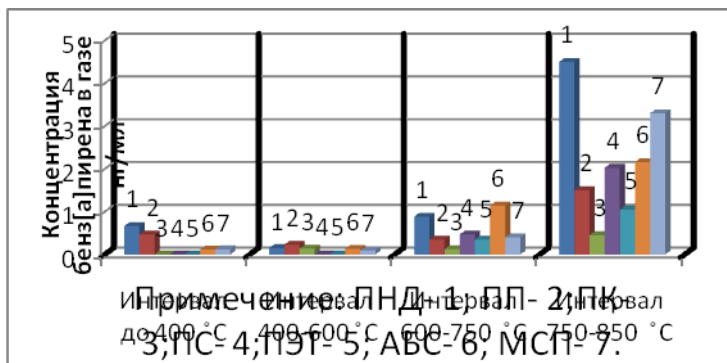


Рис. 2 Концентрация БаП в отходящих газах пиролиза полимеров
Выводы:

1. В данных условиях пиролиза испытуемых полимеров в отходящих газах определено содержание бенз[а]пирена намного превосходящее ПДК (0,0015 мкг/м³);

2. Наибольшее количество бенз[а]пирена отмечено в отходящих газах карбонизации карбоцепных полимеров – полиэтилена низкого давления и полипропилена. Минимальное количество бенз[а]пирена содержится в газах пиролиза кислородсодержащих полимеров поликарбонат и полиэтилентерефталат, главным образом в области высоких температур 750-850°С.

3. Максимальное количество бенз[а]пирена выделяется из карбоцепных полимеров полиэтилена низкого давления и полипропилена в интервале 400-600°С, полистирол и полиэтилентерефталат в таких же условиях вообще не выделяют бенз[а]пирена;

4. Максимальная концентрация бенз[а]пирена наблюдается в отходящих газах при максимальной температуре 750-850°С, особенно при пиролизе полиэтилена низкого давления.

Список литературы

1. Сидоров О.Ф. Способ карбонизации каменноугольных пеков с пониженным выделением канцерогенных углеводородов // Кокс и химия. 2012. №2 С. 33-39.

2. РД 52.44-589-97 «Определение массовой концентрации приоритетных полициклических ароматических углеводородов в атмосферном воздухе».

3. Madorsky S.L. //Thermal degradation of organic polymers. 1964. P. 33.

УДК 541.64:544.18

ВЛИЯНИЕ ФУЛЛЕРЕНА C₆₀ НА НАЧАЛЬНУЮ СТАДИЮ СВОБОДНО-РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ВИНИЛОВЫХ МОНОМЕРОВ

Диниахметова Д.Р., Фризен А.К.

Уфимский институт химии РАН, г. Уфа, Россия

Процессы радикальной полимеризации виниловых мономеров в присутствии фуллерена C₆₀ активно изучаются в настоящее время. Известно, что существуют различия во влиянии фуллерена на полимеризацию стирола и метилметакрилата (ММА). Так, для полимеризации стирола в присутствии C₆₀ характерно наличие индукционного периода и протекания процессов полимеризации с такой же скоростью, как и в отсутствие фуллерена. В случае полимеризации ММА наблюдается лишь снижение скорости (см. рис. 1).

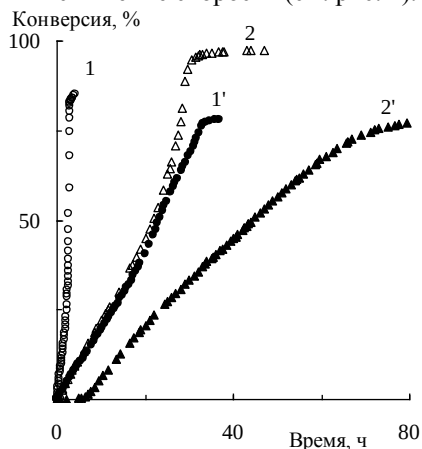
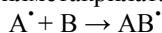


Рисунок 1. Кинетические зависимости полимеризации ММА (1, 1') и стирола (2, 2'): в отсутствие (1, 2) и в присутствии (1', 2') 2.25×10^{-3} моль $\times$ л $^{-1}$ фуллерена C₆₀ [1]

Объяснение данного факта затруднительно экспериментальными методами исследования, поэтому целесообразно применение квантово-химического моделирования элементарных стадий полимеризации стирола и метилметакрилата в присутствии фуллерена C_{60} . Квантово-химические расчёты выполнены на уровне теории функционала плотности (приближение PBE/3z).

Было проведено моделирование элементарных стадий радикальной полимеризации MMA и стирола, инициированной ДАК и пероксидом бензоила: реакции инициирования путем взаимодействия инициирующих (бензоилокисильного и изоцианпропильного) радикалов с мономерами, реакции роста полистирольной (ПС) и полиметилметакрилатной (ПММА) цепей, реакции обрыва растущих и инициирующих радикалов на молекуле фуллерена. Тепловые эффекты и энтальпии активации данных реакций представлены в таблице.

Таблица 1. Тепловые эффекты/энтальпии активации элементарных стадий свободно-радикальной полимеризации стирола и метилметакрилата



$\Delta H^{\circ}/H_{act}$ кДж/моль		$A^{\bullet}$			
		ПММА	ПС	PhC(O) O	Me ₂ C [•] C N
В	ММ	-	-	-	-
	А	49.5/18.1	-	94.2/1.6	54.9/22.1
	Стир	-	-	-	-
	ол	-	63.8/18.6	88.1/1.9	61.4/18.8
	C_{60}	-	-	-	-
		29.0/18.3	46.4/9.5	74.7/3.9	32.2/23.6

Из табличных данных видно, что при полимеризации стирола в присутствии фуллерена C_{60} преимущественнее будут протекать реакции обрыва образованных радикалов роста на фуллере в отличие от роста цепи, чем можно объяснить наличие индукционного периода в процессах радикальной полимеризации стирола в присутствии C_{60} . Тем самым, образованные продукты будут состоять из фуллеренового каркаса с короткими полистирольными лучами. В случае радикальной полимеризации MMA в присутствии C_{60} реакции роста полимерной цепи и присоединение макрорадикалов к фуллерену равновероятны. Следовательно, к фуллереновому ядру будут присоединяться полиметилметакрилатные цепи средней длины. По-видимому, этим можно объяснить замедление полимеризации MMA в присутствии C_{60} , а не ингибирование её фуллереном.

Авторы благодарят ЦКП «Химия» УФИХ РАН за возможность использования кластерного суперкомпьютера, а также центр микро- и наномасштабной динамики дисперсных систем БашГУ за предоставленный доступ к вычислительному кластеру.

Список литературы

1. Юмагулова Р.Х., Медведева Н.А., Кузнецов С.И., Стоянов О.В., Заиков Г.Е., Колесов С.В. Особенности формирования фуллерен(с60)содержащих макромолекул стирола и метилметакрилата // Вестник Казанского технологического университета. – 2013. – Том 16, № 3. – С. 136-138.

УДК 547.992.2

МАГНИТОУПРАВЛЯЕМЫЙ ГУМИНОВЫЙ СОРБЕНТ

Г.К. Кудайберген, О.В. Садыкова

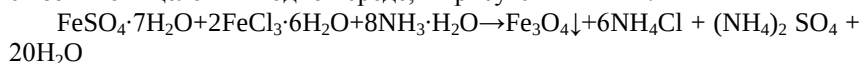
Институт органического синтеза и углехимии РК, 100000,
г.Караганда,
ул. Алиханова, 1, Казахстан.

В последние годы все больше внимания исследователей из различных областей химии, физики, биологии и медицины привлекает нанохимия магнитных материалов – одно из наиболее активно развиваемых направлений современной нанонауки.

В ряду магнитных наноматериалов большое место занимают магнитные жидкости (МЖ). Повышенный интерес к МЖ со стороны теоретиков и экспериментаторов привел к тому, что к настоящему времени наука о магнитных жидкостях стала самостоятельной, чрезвычайно интересной и практически полезной областью исследований.

Как известно, магнитная жидкость – ультрадисперсные устойчивые коллоиды ферро- или ферримагнитных однодоменных частиц, диспергированные в различных жидкостях. В качестве дисперсной фазы используют малые частицы таких металлов как железо, кобальт, никель, гадолиний, их разнообразные ферриты, ферромагнитные окислы.

Нами магнитная жидкость была синтезирована по известной методике, химического соосаждения солей двух- и трехвалентного железа с избытком щелочи в водной среде, в присутствии ПАВ:



Состав и структура магнитной жидкости доказаны рентгенофазовым (РФА, ДРОН-UM-2, Cu(K α)) и дериватографическим методами анализа. Морфологическая поверхность доказана сканирующим электронным

микроскопом (СЭМ) и сканирующим зондовым микроскопом JSPM – 5400.

Необходимо отметить, что магнитная жидкость обладает удивительным свойством. В ней, как и в любой жидкости, плавают тела менее плотные и тонут тела более плотные, чем она сама. Но если приложить к ней магнитное поле, то утонувшие тела начинают всплывать. Причем, чем сильнее поле, тем более тяжелые тела поднимаются на поверхность.

В связи с этим, нами предпринята попытка создать сорбент на основе природного высокомолекулярного соединения – гуминовой кислоты, полученного из отходов угледобычи, придать ей магнитные свойства и изучить ее сорбционные свойства.

В качестве исходного реагента использована гуминовая кислота, полученная из окисленных углей Шубаркольского месторождения Карагандинского региона по известной методике. Для придания ей магнитных свойств, использовали магнитную жидкость, полученную путем соосаждения солей железа. Для магнитоуправляемого сорбента на основе гуминовой кислоты изучены влияние различных факторов (соотношение исходных реагентов, температура, рН-среды и ультразвуковое излучение) на процесс их получения. Состав и структура магнитоуправляемого сорбента доказаны элементным анализом, ИК-спектроскопией, рентгенофазовым и дериватографическим анализом. Морфологическая поверхность доказана сканирующим зондовым микроскопом.

Для выявления сорбционной способности магнитоуправляемого сорбента на основе природного высокомолекулярного соединения - гуминовой кислоты, изучалось поглощение им ионов Cu(II) из модельных растворов солей концентрацией (0,02-0,05 моль-экв/л). Исследование сорбционных свойств проводили методом изотерм. Для получения изотерм сорбции навески образцов заливали модельными растворами соли металлов с начальной концентрацией $(2-5) \cdot 10^{-2}$ моль-экв/л (C_0) в соотношении Т:Ж - 1:25 и выдерживали в течение суток при температуре 25°C . По достижении сорбционного равновесия в растворе определяли равновесную концентрацию ионов металла (C_p) методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой.

Результаты атомно-эмиссионной спектроскопии показывают, что сорбция ионов меди, магнитоуправляемой гуминовой кислотой в условиях ультразвукового диспергирования, составляет 91,84 %.

Таким образом, полученный магнитоуправляемый гуминовый композит может быть предложен в качестве сорбента для извлечения ионов меди из раствора.

Список литературы

1. Polyakov A.Yu, Goldt A.E., Sorkina T.A., Perminova I.V., Pankratov D.A., Goodilin E.A., Tretyakov Y.D. Constrained growth of anisotropic magnetic δ -FeOOH nanoparticles in the presence of humic substances // CrystEngComm. - 2012. - Vol. 14, N 23. - P. 8097.
2. Юрищева А.А., Кыдралиева К.А., Пукальчик М.Н. Нанокмпозиционный сорбент для очистки природных сред и его экотоксикологическая оценка // Экология и промышленность России. - 2011. - № 9. - С.50-53.
3. Поляков А., Гольдт А., Сорокина Т., и др. Синтез биосовместимых магнитных наночастиц с различной морфологией и их стабилизация гуминовыми кислотами // Перспективные материалы. — 2010. — № 9. — С. 204–210.
4. R.C. O’Handley, Modern Magnetic Materials: Principles and Applications, Wiley, New York, 2000.
5. N. Spaldin, Magnetic Materials: Fundamentals and Device Applications, Cambridge University Press, Cambridge, UK, 2003.
6. R.M. Cornell, U. Schwertmann, The Iron Oxide: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 2003.

УДК 541.64:542.06:543.42

СИНТЕЗ СОПОЛИМЕРОВ N-ВИНИЛФОРМАМИДА С N-ВИНИЛИМИДАЗОЛОМ ДЛЯ ЭКСТРАКЦИОННОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ L-ГИСТИДИНА

Лавлинская М.С.¹, Пахомова О. А.², Мокшина Н. Я.³

¹ Воронежский государственный университет (ВГУ), г. Воронеж, Россия

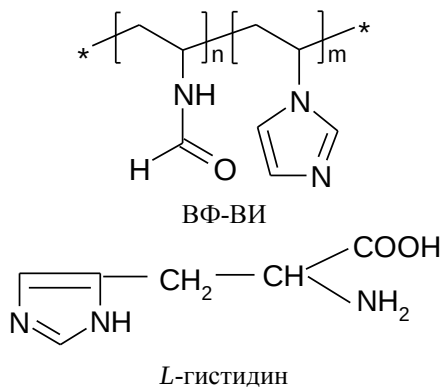
E-mail: maria.lavlinskaya@gmail.com

² Елецкий государственный университет (ЕГУ) им. И. А. Бунина, г. Елец, Россия

³ ВУНЦ ВВС «Военно-воздушная академия имени профессора Н.Е.Жуковского и Ю.А. Гагарина», г. Воронеж, Россия

Полимеры на основе N-виниламидов и N-винилазолов привлекают широкое внимание исследователей благодаря своим уникальным свойствам. Многие из таких продуктов являются нетоксичными, водорастворимыми, обладают высокой комплексообразующей [1] и сорбционной [2] способностями. Это делает их перспективными экстрагентами в так называемой «зеленой» экстракции, безвредной для человека и окружающей среды.

Цель данного исследования – изучение сополимеризации N-винилформамида (**ВФ**) с N-винилимидазолом (**ВИ**) и оценка экстракционных способностей полученных сополимеров по отношению к незаменимой α -аминокислоте *L*-гистидину, участвующей во многих процессах живых организмов.



Радикальной сополимеризацией в диоксане в присутствии инициатора динитрила азобисизомасляной кислоты при 65°C получены полимеры ВФ-ВИ при низких степенях конверсии. Соотношение мономеров меняли в интервале 0,1-0,9 мол. дол. Для определения состава сополимеров использовали метод УФ-спектроскопии. Используя полученные данные, аналитическим методом были вычислены константы относительной активности сомономеров $r_{1(ВФ)} = 0,58 \pm 0,02$ и $r_{2(ВИ)} = 0,79 \pm 0,02$. Полученные значения констант говорят о большей активности сомономера ВИ. Все синтезированные продукты являются водорастворимыми. Значения характеристической вязкости $[\eta]$ в этаноле при 20 °C лежат в интервале 0,28-0,83 дл/г.

Для оценки экстракционной способности сополимеров были проведены эксперименты по извлечению *L*-гистидина из водно-солевых систем. Экстракция проводилась в присутствии высаливателя сульфата аммония при отношении фаз 10:4 при 20 °C. Концентрация сополимеров составляла 0,12 г/мл, а аминокислоты – $2,4 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Остаточную концентрацию аминокислоты в водно-солевом растворе определяли спектрофотометрически. Установлено, что экстракционные характеристики коэффициент распределения *D* и степень извлечения *R* гистидина увеличиваются с возрастанием доли ВИ в сополимере. Наибольшие значения *D* и *R* получены в случае использования сополимера, содержащего 0,9 мол. дол ВИ в реакционной смеси.

Список литературы

1. Шкинев В. М., Мокшина Н. Я., Хохлов В. Ю., Спиваков Б. Я. // Докл. Акад. Наук. 2013. Т.448. С. 427-429.
2. Быковский Д. В., Кузнецов В. А., Мокшина Н. Я., Пояркова Т. Н., Шаталов Г. В. Экстракция метионина в двухфазных водно-солевых системах с циклическими поли-N-виниламидами // Известия вузов. 2014. Т.57, №7. С. 73-77.

УДК 541.124/128

ВОДОПОГЛОЩАЮЩИЕ СВОЙСТВА ГИДРОГЕЛЯ

Лукша Р.С., Мухамедьянова Р.А.

Башкирский государственный педагогический университет им. М.

Акмуллы, Уфа, Россия

e-mail: luksha90@mail.ru

Полиэлектrolитные гидрогели – это гетерогенные системы, дисперсной фазой в них служит пространственная сетка, образованная макромолекулами полимера, а распределенная в ней низкомолекулярная жидкость является дисперсионной средой. Пространственная полимерная сетка, образованная поперечными химическими связями, придает структуре геля некоторые механические свойства твердых тел: прочность, упругость и пластичность.

Процесс набухания («Н») гидрогеля складывается из двух составляющих:

1. Межструктурного набухания в результате поглощения молекул воды только поверхностью полимера (адсорбция) как внешней так и внутренней.

2. Внутрискруктурного набухания в результате поглощения воды всем объемом полимера, когда молекулы воды, проникая внутрь структуры, попадают в силовое поле полимера, существующее между атомами, ионами и молекулами во всем объеме и растворяются в нем раздвигая макромолекулы.

Суммарное количество сорбированной воды в результате обоих видов набухания в значительной степени определяется рядом факторов: термодинамическим сродством воды к гидрогелю (наличие и доступность гидрофильных функциональных групп), пористостью структуры и плотностью упаковки макромолекул.

В связи с этим нами исследована динамика абсорбции воды гидрогелем на основе акриламида (АА) и диметилдиаллиламмоний хлорида (ДАДМАХ) в присутствии персульфата аммония (ПСА). Гели получены радикальной реакцией сополимеризации в водной среде, при обычных условиях [1].

Изучали динамику набухаемости геля в дистиллированной и водопроводной воде (Табл. №1).

Из табл. №1 видно, что через час оба образца показали одинаковую набухаемость равной 36 г воды на 1 г геля. Однако уже через сутки набухаемость в дистиллированной воде примерно в 1,5 раза больше чем в водопроводной и эта тенденция наблюдается в течение 11 суток при этом оба образца геля сохраняют плотную структуру. Далее в дистиллированной воде набухаемость возрастает до 18 суток, достигнув 730 г воды на 1 г геля, в то время как в водопроводной воде на 12 сутки начинает растворяться, набрав максимум 490 г H₂O/г геля.

Таблица №1

Набухание геля в водопроводной и дистиллированной воде

	1 час	1 сут	4 сут	6 сут	1 1 сут	1 4 сут	1 5 сут	1 8 сут
Н(Водо пр), гH ₂ O/г геля	8	40	83	72	90	06	71	1
Н(Дист ил), г H ₂ O/г геля	6	59	24	59	58	95	11	30

Результаты данных исследований позволили установить: гели лучше набухают в дистиллированной воде (в 1,5 раза больше), чем в водопроводной.

Работа выполнена в рамках базовой части государственного задания Минобрнауки РФ в области научных исследований.

Список литературы

1. О.В. Калязина, Т.Г. Мурзабекова, Т.Ф. Лелюх, И.А. Грицкова. Исследование сополимеризации макромономера поли(N,N-диметил-N,N-диаллиламмоний хлорида) с акриламидом. Изв.АН. Сер.хим., 2007, №3 с.516

УДК 622.276.6

ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИЦИИ ДЛЯ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ УВЕЛИЧЕНИЯ НЕФТЕОТДАЧИ ПЛАСТОВ

Мингазова А.Р., Захаров В.П., Мурзина Л.А.

Башкирский государственный университет, г. Уфа, Россия

Среди физико-химических методов повышения нефтеотдачи пластов значительное количество технологических решений связано с использованием водорастворимых полимеров. Среди перспективных

направлений в настоящее время можно отметить использование ассоциативных полимеров.

Целью настоящей работы являлось изучение реологических особенностей водных растворов частично гидролизованного полиакриламида и ассоциативных полимеров в присутствии наполнителя на основе мелкодисперсной резиновой крошки.

В работе использованы различные марки полимеров фирмы SNF Floerger (Франция): частично гидролизированный полиакриламид (FP107, FP207) и ассоциативные полимеры (C319, P329, B192). Анализ полученных результатов свидетельствует о том, что наибольшим временем растворения характеризуется полимер марки P329, который имеет высокую молекулярную массу и низкое содержание гидрофобных участков. Наименьшее время растворения имеет полимер марки FP107 с высокой молекулярной массой и степенью гидролиза. Сравнение ассоциативных полимеров марок C319 и P329, имеющих высокую молекулярную массу и различное содержание гидрофобных участков показывает, что снижение количества гидрофобных участков приводит к улучшению растворения полимера.

Анализ вязкости водных растворов показал, что этот параметр коррелирует с величиной молекулярной массы. Минимальную вязкость имеет частично гидролизированный полиакриламид марки FP207. Среди ассоциативных полимеров вязкость водного раствора последовательно увеличивается в ряду: B192 - C319 - P329. Растворы частично гидролизированных и ассоциативных полимеров с добавками мелкодисперсной резины характеризуются большей вязкостью по сравнению с растворами полимеров той же концентрации без добавок наполнителя. Вязкость растворов ассоциативных полимеров больше, чем вязкость линейных полимеров.

Таким образом, использование мелкодисперсной резины приводит к увеличению вязкости водных растворов полимеров, что позволяет создавать дополнительные фильтрационные сопротивления для нагнетаемой воды в пластовых условиях.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента РФ МД-4973.2014.8, РФФИ (проект 14-03-97027).

УДК 541.64

ВЛИЯНИЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ОБРАЗЦОВ ГИДРОКСИДА МАГНИЯ НА ТЕРМОУСТОЙЧИВОСТЬ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА

*Ахметханов Р. М., Мазина Л.А., Абдульмянова Д.Р.
Башкирский государственный университет, г. Уфа, Россия*

Для получения огнестойких полимерных материалов на основе поливинилхлорида, в частности, негорючих кабельных пластикатов используют различные антипирены. В настоящее время в ООО «Башпласт» ведутся работы по оптимизации рецептур негорючего кабельного ПВХ – пластика за счет использования новых образцов модифицированного гидроксида магния. В этой связи в рамках совместной работы перед нами стояла задача изучения влияния образцов некоторых антипиренов, которые планируется использовать в кабельных пластиках на термоустойчивость и реологические свойства ПВХ.

В качестве объектов использовались образцы антипиренов марки Фрамитекс 03К1Т, (гидроксид магния, обработанный 1 % жирной кислотой) и марки Фрамитекс 01В1Т, (гидроксид магния, обработанный 1 % винилсиланом).

Образцы, модифицированного гидроксида магния, как и чистый гидроксид магния обладают в отношении НС1 по показателю «время термостабильности» небольшим акцептирующим действием.

Установлено, что чистый гидроксид магния в широком интервале концентраций не влияет на скорость распада ПВХ в инертной и окислительной среде.

Изучение кинетических закономерностей процесса термического дегидрохлорирования ПВХ в атмосфере азота в присутствии модифицированных образцов антипиренов показало, что в широком интервале концентраций независимо от природы используемого модификатора антипирены практически не оказывают влияние на скорость элиминирования НС1 из поливинилхлорида.

В условиях термоокислительного распада жесткого ПВХ образец антипирена Фрамитекс 03К1Т также инертен в отношении деструкции ПВХ, напротив введение в ПВХ образца антипирена Фрамитекс 01В1Т заметно ускоряет скорость дегидрохлорирования полимера.

Аналогичная картина наблюдается при термоокислительной деструкции ПВХ, пластифицированного 40 масс. ч./100 масс.ч. ПВХ. Гидроксид магния, модифицированный жирной кислотой не влияет на скорость термоокислительного дегидрохлорирования полимера. Гидроксид магния, модифицированный винилсиланом заметно активизирует процесс распада пластифицированного ПВХ.

Возможной причиной ускоряющего влияния гидроксида магния, модифицированного винилсиланом на термоокислительную устойчивость поливинилхлорида, является подверженность последнего процессам окислительного распада с образованием органических продуктов, которые могут ускорять термоокислительный распад полимера.

Данный факт необходимо учитывать при разработке полимерных рецептур огнестойких полимерных ПВХ-материалов, а именно

предусматривать дополнительное введение стабилизаторов-антиоксидантов.

Показано, что использование в качестве антипиренов марки Фрамитекс 03К1Т и Фрамитекс 03В1Т позволяет получить образцы кабельного пластика соответствующие требованиям технического условия предприятия. При этом модифицированные образцы антипиренов в сравнении с используемыми антипиренами проявляют более высокую эффективность по повышению огнестойкости полимерного материала (показатель кислородный индекс) и по подавлению дымообразования (показатель максимальная оптическая плотность образуемого дыма).

УДК 541.64:532.72

ПОЛУЧЕНИЕ СПИРТОВОГО КОМПЛЕКСА ХЛОРИДА НЕОДИМА ДЛЯ НЕОДИМОВОГО КАТАЛИЗАТОРА

Мухамадеева З.В., Захаров В.П.

Башкирский государственный университет, г. Уфа, Россия

Неодимовые каталитические системы проявляют высокую активность и 1,4-цис-специфичность при полимеризации изопрена в том случае, если галогенид неодима находится в виде комплексного соединения с органическим лигандом. Последним могут являться одноатомные алифатические спирты. Поэтому процесс получения неодимового катализатора состоит из следующих стадий: получение сольвата хлорида неодима с органическим лигандом, взаимодействие полученного сольвата с алюминий органической компонентой катализатора.

Целью настоящей работы являлась разработка способа получения сольвата хлорида неодима с одноатомным спиртом для неодимового катализатора, позволяющего повысить эффективность последнего при полимеризации изопрена.

На стадии синтеза сольвата хлорида неодима смешением хлорида неодима с одноатомным алифатическим спиртом, осуществляют гидродинамическое воздействие в трубчатом турбулентном реакторе диффузор-конфузорной конструкции, при этом используют осушенный хлорид неодима, мольное соотношение вода:хлорид неодима не более 0.8, в виде 3–13 масс. % (по неодиму) суспензии в жидком парафине. Процесс образования комплекса хлорида неодима с одноатомным спиртом относится к классу топохимических реакций, скорость которых существенно зависит от размеров частиц твердой фазы (в данном случае

исходного хлорида неодима). Как следствие, состав комплекса, т.е. мольное отношение спирт:Nd, определяется скоростью вхождения лиганда в координационную сферу атома неодима. Процесс комплексообразования протекает на поверхности частиц хлорида неодима с медленной скоростью, которая зависит от размеров его частиц. Гидродинамическое воздействие в турбулентных потоках приводит к диспергированию частиц хлорида неодима, а следовательно, увеличивает скорость комплексообразования. В результате процесс протекает в условиях максимально приближенных к модели сжимающейся сферы, что, согласно представлениям кинетики топохимических реакций, приводит к образованию тонокодисперсной суспензии спиртового сольвата хлорида неодима с однородным содержанием лиганда.

Предлагаемый способ приводит к повышению скорости топохимической реакции комплексообразования хлорида неодима со спиртом за счет гидродинамического воздействия в турбулентном реакторе диффузор-конфузорной конструкции. Это приводит к снижению размеров его частиц до 0.04–0.06 мкм, вместо 0.2–1.6 мкм, и повышению содержания спирта в сольвате до мольного отношения к хлориду неодима 2.5–3.0, необходимого для проявления высокой каталитической активности при полимеризации изопрена.

Полученные спиртовые сольваты хлорида неодима использовались для приготовления неодимового катализатора с триизобутилалюминием и пипериленом. Полимеризацию изопрена проводили в герметичных реакторах в атмосфере аргона. В реактор загружали раствор изопрена в изопентане, а затем вводили неодимовый катализатор. Концентрация изопрена в реакционной смеси 1.5 моль/л, катализатора (по неодиму) 1 ммоль/л. Полученные результаты представлены в таблице.

Табл. Некоторые показатели процесса синтеза спиртового сольвата хлорида неодима, полимеризации изопрена и 1,4-цис-полиизопрена.

Показатель	Значение
Массовая концентрация неодима в суспензии в жидком парафине, масс. %	9
Соотношение спирт:Nd в комплексе хлорида неодима	2.8
Средний размер частиц комплекса, мкм	0.04–0.06
Выход 1,4-цис-полиизопрена за 1 час синтеза, %	85
Коэффициент полидисперсности ММР 1,4-цис-полиизопрена	3.2

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента РФ МД-4973.2014.8, РФФИ (проект 14-03-97027).

УДК 541.64:536

ВЛИЯНИЕ НЕКОТОРЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ НА СВОЙСТВА РАСТВОРОВ ПЕКТИНА

Мухамедьянова Э.Р., Аллагужина А.И.

Башкирский государственный университет, химический факультет,
Уфа, Россия

Пектины все больше привлекают внимание исследователей благодаря широкому спектру физиологической активности. Пектины лекарственных и пищевых растений обладают противовоспалительным, иммуномодулирующим действием. Их используют для лечения язвенной болезни желудка, выведения из организма молей тяжелых металлов и радионуклидов, для лечения пролежней и ран.

Пектины являются вспомогательным средством для приготовления многих лекарственных форм, служат основой для получения пастилок, суппозиториев, являются исходным сырьем в приготовлении гидрогелей, таблеток, мягких желатиновых и мягких ректальных капсул, свечей.

Но следует учитывать, что пектин является полиэлектrolитом, а на свойства растворов полиэлектrolитов могут очень сильное влияние оказать низкомолекулярные электролиты. Поэтому целью данной работы является изучение влияния некоторых электролитов на свойства растворов пектина.

В качестве объектов исследования использовали пектин цитрусового происхождения и низкомолекулярные электролиты соли одно- и двухвалентных металлов – хлориды натрия и бария.

В качестве метода исследования использовали вискозиметрический метод. Измерив вязкости воды (η_0) и растворов пектина (η) рассчитали относительную вязкость:

$$\eta_{\text{отн}} = \eta / \eta_0.$$

Исследование вязкости растворов пектина в широком диапазоне показало, что при увеличении содержания пектина в растворе относительная вязкость резко увеличивается.

В присутствии соли одновалентного металла (хлорида натрия) относительная вязкость закономерно уменьшается в связи с подавлением полиэлектrolитного эффекта. В присутствии соли двухвалентного металла (хлорида бария) ситуация резко отличается. Уменьшение

вязкости происходит при небольшом содержании хлорида бария. Но дальнейшее увеличение содержания хлорида бария приводит к резкому увеличению вязкости и переходу системы в гелеобразное состояние с полной потерей текучести.

Таким образом, исследовано влияние электролитов (солей одно- и двухвалентных металлов) на свойства растворов пектина.

УДК 541.64:532.72

НОВЫЙ СПОСОБ ПРИГОТОВЛЕНИЯ АНТИАГЛОМЕРАТОРА ДЛЯ СИНТЕТИЧЕСКИХ КАУЧУКОВ

Назарова А.Ю.¹, Захаров В.П.¹, Захарова Е.М.²,
Насыров И.Ш.³, Жаворонков Д.А.³, Фаизова В.Ю.³

¹Башкирский государственный университет, г. Уфа, Россия

²Уфимский институт химии РАН, г. Уфа, Россия

³ОАО «Синтез-Каучук», г. Стерлитамак, Россия

В производстве синтетических каучуков методом растворной полимеризации на стадии выделения водной дегазацией используются антиагломераторы, препятствующие слипанию полимерной крошки за счет создания на их поверхности структурно-механического барьера. Это позволяет транспортировать крошку каучука в виде пульпы и облегчает удаление из каучука остатков непрореагировавшего мономера и растворителя. В качестве антиагломератора в производстве синтетических каучуков широко используют мелкодисперсные водные суспензии нерастворимых солей стеариновой кислоты, в частности, стеарат кальция.

Целью настоящей работы является разработка способа снижения размера частиц стеарата кальция в водной суспензии антиагломератора, исключение стадий, связанных с последовательным получением стеарата калия, а затем стеарата кальция, снижение содержания ионов хлора в сточной воде при выделении синтетического каучука за счет исключения стадии взаимодействия хлористого кальция со стеаратом калия, уменьшение содержания стеарата кальция/стеариновой кислоты в товарном каучуке.

Предложен способ получения антиагломератора для синтетического каучука путем приготовления водной суспензии стеарата кальция. В этом случае водная суспензия готовится из сухого порошка стеарата кальция при температуре 80⁰С и непрерывной циркуляции суспензии через трубчатый турбулентный аппарат диффузор-конфузорной конструкции, обеспечивающий максимальное значение диссипации удельной кинетической энергии турбулентности.

Для гидродинамического воздействия на суспензию стеарата кальция используется трубчатый турбулентный аппарат диффузор-конфузорной

конструкции. Геометрия трубчатого турбулентного аппарата обеспечивает максимальное значение диссипации удельной кинетической энергии турбулентности, позволяющее диспергировать частицы стеарата кальция в турбулентном потоке. Средняя скорость диссипации удельной кинетической энергии турбулентности рассчитывается по формуле:

$$\varepsilon = \frac{f_E f^3 V_K^3}{d_K}$$

где V_K – линейная скорость потока в узкой части аппарата, коэффициенты f , f_K и f_E определяются значениями геометрических параметров зоны смешения γ , d_d/d_K и L_c/d_d (γ – угол раскрытия диффузора, d_d – диаметр широкой части (диффузора), d_K – диаметр узкой части (конфузора), L_c – длина диффузор-конфузорной секции):

$$f = 0,117 + 0,049\gamma - 0,0012\gamma^2 + 1,374 \cdot 10^{-5}\gamma^3 - 5,9 \cdot 10^{-8}\gamma^4$$

$$f_K = -0,074 + 0,012 \cdot (L_c/d_d) - 8,74 \cdot 10^{-3} \cdot (L_c/d_d)^2 + 8,64 \cdot 10^{-4} \cdot (L_c/d_d)^3 + 0,078 \cdot (d_d/d_K) + 0,021 \cdot (d_d/d_K) \cdot (L_c/d_d) - 1,31 \cdot 10^{-3} \cdot (d_d/d_K) \cdot (L_c/d_d)^2 - 0,022 \cdot (d_d/d_K)^2 - 3,22 \cdot (d_d/d_K)^2 \cdot (L_c/d_d)$$

$$f_E = -0,138 + 0,226 \cdot (d_d/d_K) - 0,116 \cdot (d_d/d_K)^2 + 0,019 \cdot (d_d/d_K)^3 + 0,03 \cdot (L_c/d_d) - 4,95 \cdot 10^{-3} \cdot (d_d/d_K) \cdot (L_c/d_d) - 1,93 \cdot 10^{-3} \cdot (L_c/d_d) \cdot (d_d/d_K)^2 - 9,62 \cdot 10^{-3} \cdot (L_c/d_d)^2 + 3,22 \cdot 10^{-3} \cdot (d_d/d_K) \cdot (L_c/d_d)^2$$

Длина аппарата обеспечивает соотношение, при котором время пребывания суспензии в аппарате сопоставимо с характерным временем турбулентного смешения, необходимого для гомогенизации всего объема потока:

$$L \geq \frac{11,1 d_K f_E}{f_K^2 f}$$

Применительно к процессу гидродинамического воздействия на суспензию стеарата кальция оптимально использовать трубчатый турбулентный аппарат диффузор-конфузорной конструкции с геометрическими параметрами: $d_d = 70 \pm 3,5$ мм, $d_K = 35 \pm 1,75$ мм, $L_c = 210 \pm 10,5$ мм, $L_n = 195 \pm 9,75$ мм, $\gamma = 40 \pm 2$ град, общая длина аппарата $1650 \pm 82,5$ мм.

Таким образом, предложен способ получения антиагломератора на основе стеарата кальция. Формирование антиагломератора осуществляется путем приготовления водной суспензии стеарата кальция, отличающийся тем, что водная суспензия готовится из товарного сухого порошка стеарата кальция при температуре 80°C и непрерывной циркуляции суспензии через трубчатый турбулентный аппарат диффузор-конфузорной конструкции, обеспечивающий максимальное значение

диссипации удельной кинетической энергии турбулентности, при этом средний диаметр частиц антиагломератора выдерживается в пределах 0,76-25 мкм. Способ обеспечивает антиагломерацию крошки изопренового каучука, позволяет снизить содержание ионов хлора в сточной воде в 1,8 раз, уменьшить дозировку стеарата кальция на полимер до 0,81%.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента РФ МД-4973.2014.8, РФФИ (проект 14-03-97027).

УДК 544.51:535.37

ПЛАЗМОН-УСИЛЕННАЯ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК CDSE/CDS ВБЛИЗИ СЛОЯ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА

Нугаева А.А., Шамилов Р.Р., Степанов А.Л., Галяметдинов Ю.Г.

Казанский национальный исследовательский технологический университет (КНИТУ), кафедра физической и коллоидной химии 420015
Казань, ул. К. Маркса 68, E-mail: xepbern2012@mail.ru

Представлены результаты исследований многослойных тонкопленочных структур, состоящих из слоя гибридных квантовых точек CdSe/CdS ядро/оболочка нанесенных на поверхность кварцевого стекла, содержащие в приповерхностной области наночастицы серебра, полученные методом ионной имплантации [1]. Наночастицы серебра характеризуются оптическим поглощением вследствие проявления локализованного поверхностного плазмонного резонанса.

Целью работы стало изучение влияния локализованного плазмонного поля НЧ серебра на люминесцентные характеристики квантовых точек (КТ). Для этой цели использовались гибридные КТ CdSe/CdS с зеленым светом излучения, полученные ранее по коллоидному методу синтеза в водно-органических средах [2]. Исследована зависимость интенсивности люминесценции слоя квантовых точек от их расстояния до поверхности кварца с металлическими наночастицами. Это стало возможным за счет предварительного нанесения слоя полимера ПММА необходимой толщины на кварцевую подложку с наночастицами серебра (исследуемый образец) и без них (контрольный образец).

Наблюдены эффекты тушения и повышения интенсивности фотолюминесценции квантовых точек при ее возбуждении в спектральной области плазмонного поглощения наночастиц серебра. Определено оптимальное расстояние между слоями для максимального проявления эффекта усиления фотолюминесценции квантовых точек в ближнем плазмонном поле металлических наночастиц.

Исследования показали, что максимальное усиление интенсивности люминесценции КТ достигается на расстоянии 140 нм слоя с наночастицами серебра. Использование слоя ПММА привело к увеличению интенсивности люминесценции до 50% при длине волны возбуждения 388 нм.

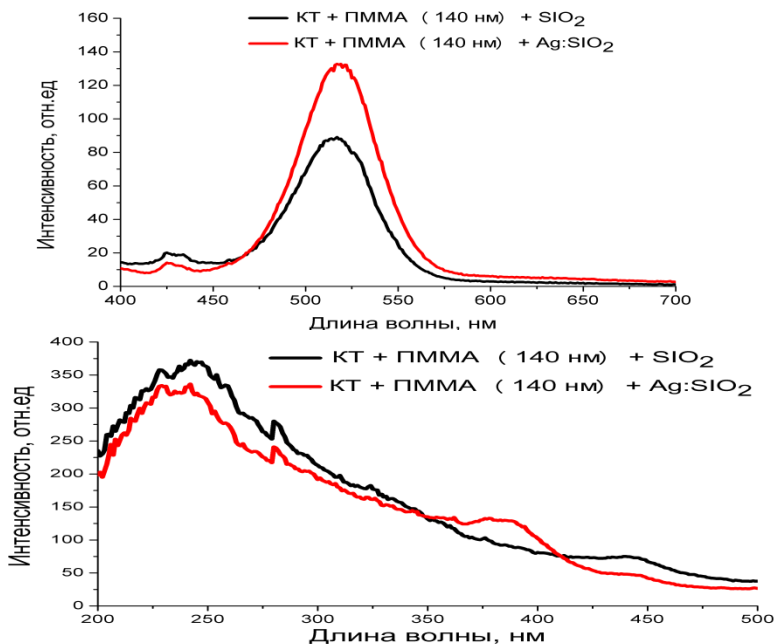


Рис. 1. Спектры люминесценции ($\lambda_{\text{возб.}} = 388 \text{ нм}$) и возбуждения исследуемых образцов ($\lambda_{\text{изл.}} = 515 \text{ нм}$).

Усиление люминесценции происходит за счет увеличения интенсивности возбуждения КТ, в результате повышенного рассеяния света НЧ серебра, из-за их плазмонного возбуждения. Это подтверждается спектрами возбуждения образцов, согласно которым усиление люминесценции происходит в пределах 350-410 нм, что соответствует наиболее интенсивным значениям полосы плазмонного резонанса НЧ серебра [1].

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Минобразования № 4.323.2014/К.

Список литературы

1. А.Л. Степанов, Фотонные среды с наночастицами, синтезированными ионной имплантацией. Саарбрюккен: Lambert Acad. Publ., 2014. С. 17-119.

2. Р.Р. Шамилов, Р.Р. Гарайшина, Ю.Г. Галяметдинов, Синтез и люминесцентные свойства гибридных квантовых точек CdSe/CdS в водно-органических средах // Вестник Казанского Технологического Университета. Т. 17, № 7. С. 60-63 (2014).

УДК 547.458.88

**СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА И ЗАКОНОМЕРНОСТИ
ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ НАТИВНОГО И
ФАРМАКОФОРСОДЕРЖАЩЕГО ПЕКТИНА ПО ОТНОШЕНИЮ К
ИОНАМ МЕДИ (II)**

Сагитова А.Ф., Плеханова Д.Ф.

ФГБОУ ВПО «Башкирский государственный университет»,
инженерный факультет, Уфа, Россия

Комплексы полисахаридов и их производных с металлами нашли широкое применение в биотехнологии, пищевой, косметической и других отраслях промышленности, а также эти соединения все большее значение приобретают в медицине и фармации. Полисахаридные металлокомплексы обладают устойчивостью при длительном хранении, отсутствием токсических свойств, избирательностью действия на клеточном и молекулярном уровнях, обладают способностью взаимодействовать с клеточными рецепторами и создавать высокую концентрацию лекарственных веществ в соответствующих органах и тканях¹.

В связи с этим актуальным является поиск новых высокоэффективных лекарственных средств на основе комплексов металлов с полисахаридами. Среди природных полисахаридов, обладающих выраженным защитным действием и не вызывающих нежелательных эффектов в состоянии организма, наиболее перспективными являются пектины – полисахариды растительного происхождения, отличающиеся высокой биологической активностью. Наличие гидроксильных и карбоксильных групп в молекуле пектинов делает их идеальной матрицей для комплексообразования с различного типа фармакофорами. При этом, как правило, снижается токсичность, повышается биодоступность лекарственных субстанций, кроме того, пектиновые полисахариды существенно пролонгируют действие лекарственных средств.

В задачу исследования входило изучение сорбционной емкости пектина и комплекса пектин-никотиновая кислота по отношению к ионам меди (II). Никотиновая кислота обладает широким спектром фармакологической активности, а Cu^{2+} проявляет кардиотоническую активность и обладает противомикробными свойствами.

Сравнивая полученные результаты для нативного (НП) и фармакофорсодержащего пектина (ФП) можно сделать вывод о том, что в течение 45 минут достигается предельное содержание ионов Cu^{2+} в ФП, составляющее 84.8% от равновесной концентрации, тогда как для НП данный параметр составляет 92.4% за 60 мин инкубации. Время достижения равновесия для пектина больше, так как он обладает большей связывающей активностью по отношению к ионам меди по сравнению с ФП. Предполагается, что меньшая сорбционная емкость ФП может быть обусловлена уменьшением количества активных центров.

Были рассмотрены факторы, влияющие на процесс сорбции ионов меди (II) пектиновыми биополимерами, такие как pH среды, концентрация соли металла, температура.

Сорбция катионов меди при изменении pH водной фазы в обоих случаях имеет экстремальный характер с максимумом в области pH 7-7.5. Максимальное извлечение катионов металла сорбентами наблюдается при pH близких к нейтральным. В области низких pH отсутствие сорбции ионов меди объясняется тем, что происходит конкуренция за сорбционные центры сорбента между ионами металла и водорода. При снижении кислотности среды возрастает количество свободных сорбционных центров на сорбенте, что приводит к существенному росту величины сорбционной емкости. В области максимума сорбционно-активные группы сорбента находятся в диссоциированном состоянии (COO^-). В сильно щелочной области pH происходит образование гидроксидов металлов².

При увеличении концентрации соли металла в интервале от 10^{-4} до 10^{-1} моль/л, сорбционная емкость изменялась незначительно.

Исследование влияния температуры на распределение ионов меди в системе водный раствор $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ – НП/ФП было выполнено в интервале 0°C - 60°C . Сорбция катионов меди нативным пектином при изменении температуры имеет экстремальный характер, тогда как в ФП сорбционная емкость монотонно уменьшается с увеличением температуры. Установлено, что сорбция ионов меди НП и ФП представляет собой экзотермический процесс, который можно рассматривать как обратимую хемосорбцию ионов металлов за счет сольватации и комплексообразования с участием сорбционных центров сорбента и молекул растворителя (воды).

Таким образом, модифицирование биополимеров позволяет улучшить их равновесно-кинетические характеристики и сократить время достижения сорбционного равновесия, что может быть использовано для создания новых лекарств, проявляющих синергетический и терапевтический эффект.

УДК 541.64:536.7

КИНЕТИКА ФЕРМЕНТАТИВНОГО ГИДРОЛИЗА ХИТОЗАНА
ПОД ДЕЙСТВИЕМ ГИАЛУРОНИДАЗЫ В ПРИСУТСТВИИ
НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Туктарова Ирина Фанисовна

ФГБОУ ВПО «Башкирский государственный университет», Уфа,
Россия

Изучение кинетических особенностей процесса ферментативного гидролиза хитозана (ХТЗ), в том числе и в присутствии лекарственных соединений-низкомолекулярных электролитов, под действием неспецифического ферментного препарата гиалуронидазы, присутствующего на раневой поверхности организма человека и способной вызвать распад β -гликозидной связи в ХТЗ, выявило некоторые важные закономерности.

Во-первых, то, что ХТЗ представляет собой полиэлектролит, приводит к тому, что увеличение ионной силы раствора при добавлении низкомолекулярных электролитов (НМЭ), в том числе и лекарственных соединений, сказывается на конформации макромолекулярных клубков ХТЗ, а именно, на уменьшении его размеров и увеличении плотности. Важно, что изменение конформационного состояния ХТЗ, вызванное присутствием НМЭ, в том числе и лекарственных веществ-антибиотиков, оказывает принципиально важное влияние на процесс ферментативного гидролиза ХТЗ, поскольку уменьшает доступность звеньев ХТЗ для взаимодействия с ферментом.

Во-вторых, установлено, что ферментативный гидролиз ХТЗ может быть описан в рамках схемы Михаэлиса-Ментен. Изменение кинетических параметров процесса, вызванное присутствием НМЭ, в том числе и лекарственных соединений-антибиотиков во всех изученных случаях сводится к уменьшению кинетических параметров ферментативного гидролиза V_{max} и увеличение K_m , а также уменьшению значения V_{max}/K_m , имеющего физический смысл константы скорости реакции. При этом следует отметить, что уменьшение скорости ферментативного гидролиза происходит на фоне того, что изученные соединения не оказывают влияния на общую гликозидазную активность гиалуронидазы.

В-третьих, разработанный подход по изучению ферментативного гидролиза пленочных образцов ХТЗ и ХТЗ в смесях с лекарственными соединениями (антибиотиками), представляющими собой низкомолекулярные соли, с определением количества звеньев ХТЗ, лежащих на поверхности, позволил доказать сопоставимость кинетических параметров ферментативного гидролиза пленок ХТЗ и аналогичных им по составу растворов при малых концентрациях субстрата. Данный факт позволяет путем изучения процесса ферментативного гидролиза в растворе получать достоверные результаты о кинетических параметрах процесса биодеструкции полимерного материала, и, наоборот, в тех случаях, когда исследование в растворе не представляется возможным, например, в растворе фермента в воде или растворе солей, имитирующем по составу плазму крови (раствор Рингера-Локка).

УДК 678-1

СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕР-КОЛЛОИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕРОВ N,N-ДИАЛЛИЛ-N,N-ДИМЕТИЛАММОНИЙ ХЛОРИДА

Бабаев М.С., Чернышёва Ю.С.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Уфимский институт химии Российской академии наук, г. Уфа, РФ

Полимер-коллоидные комплексы (ПКК) образуются при смешении водных растворов полиэлектролитов и электростатически комплементарными ПАВ. ПКК благодаря наличию в них мицелл ПАВ, связанных с полимерным клубком солевыми связями, обладают значительной солюбилизующей способностью по отношению к органическим соединениям разных классов.

Целью работы явилось исследование сорбционных свойств ПКК на основе катионных полиэлектролитов (ПЭ) и комплементарно заряженных ПАВ. В качестве основы ПКК был выбран катионный сополимер – N,N-диаллил-N,N-диметиламмоний хлорида с диоксидом серы (ПАС) и анионный мицеллообразующим ПАВ – додецилсульфат натрия (ДДС). Поскольку в основном лекарственные соединения представляют собой соли катионами различных металлов и содержат карбоксильные группы в качестве модельных веществ выбраны следующие вещества: диклофенак, цефазолин и бензойная кислота.

На основе результатов турбидиметрического титрования раствора ПЭ различной концентрации раствором ДДС показано, что предельный состав реакционной смеси при формировании ПКК практически не зависит от концентрации ПЭ. Определены оптимальные мольные

соотношения ПАВ-ПЭ в реакционной смеси, при которых происходит формирование сорбентов-осадков ПКК. Проведена оценка адсорбционной активности полученных сорбентов к способности поглощать вещества (диклофенак, цефазолин и бензойная кислота) из водных растворов и определены их величины адсорбции.

В настоящей работе анализы (измерения и расчеты) выполнены на оборудовании ЦКП “Химия” УНЦ РАН.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Республики Башкортостан молодым ученым и молодежным научным коллективам научных учреждений (договор № 4, 2015 г.).

УДК 004.94

ГИДРОДИНАМИКА И ТЕПЛООБМЕН ДИФFUЗОР- КОНFUЗОРНОГО РЕАКТОРА, РЕАЛИЗУЮЩЕГО ПРОЦЕСС ОМЫЛЕНИЯ ЖИРОВ ГИДРОКСИДОМ НАТРИЯ

Прочухан К.Ю.¹, Кобжев С.С.², Широких Е.Б.²,

Терещенко К.А.², Прочухан Ю.А.¹, Улитин Н.В.²

¹ФГБОУ ВПО «Башкирский государственный университет», г. Уфа,
РФ

²ФГБОУ ВПО «Казанский национальный исследовательский
технологический университет», г. Казань, РФ

В настоящее время важное значение имеют исследования, касающиеся разработки и проектирования широкого класса реакторов на базе элементов типа «диффузор-конфузор», в которых за счет возникающих турбулентных пульсаций может происходить ускорение химических реакций [1]. Так как проводить экспериментальный анализ процессов, происходящих в диффузор-конфузорном реакторе, довольно сложно из-за их малых размеров и больших скоростей реакционной массы, то решением данной задачи может быть моделирование физических процессов методом конечных элементов.

Целью данной работы стало моделирование процесса омыления нейтральных жиров гидроксидом натрия в реакторе, изображенном на рис. 1. Разработанная модель включает в себя совокупность системы кинетических уравнений (описывает процесс химических превращений), системы уравнений Навье-Стокса и уравнений к-ε модели турбулентности (описывают теплообмен и гидродинамику реактора). Численное решение модели реализовано в программном пакете вычислительной гидродинамики ANSYS Fluent.

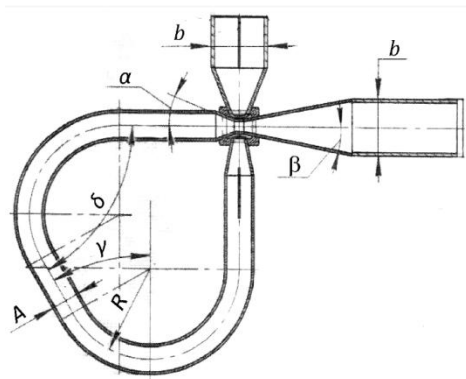


Рис. 1. Конструкция реактора

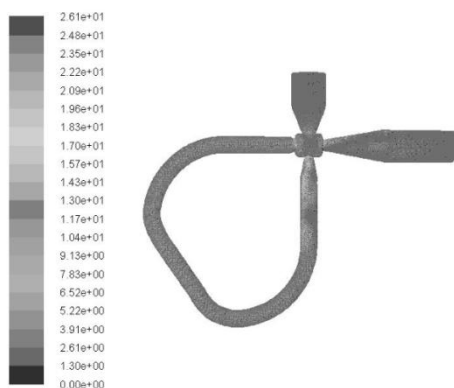


Рис. 2. Поле скоростей (в м/с) в реакторе

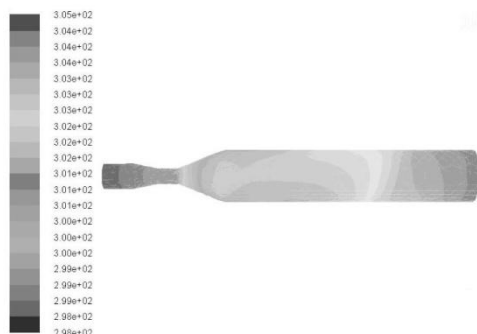


Рис. 3. Поле температур (в К) в диффузор-конфузорной части реактора

Результаты расчета полей скоростей (рис. 2), температур (рис. 3, приведено изображение только диффузор-конфузорной части реактора, так как это зона наибольшего тепловыделения) и давлений в реакторе позволяют судить о том, что возникновение турбулентных вихрей на выходе из диффузора способствует лучшему смешению реагентов и, как следствие, более равномерному распределению температур на выходе из реактора.

Полученный результат может стать основой для разработки новых технологических решений при создании малогабаритных диффузор-конфузорных реакторов, реализующих рассматриваемый процесс.

Список литературы

1. Deberdeev R.Ya., Berlin A.A., Dyakonov G.S., Zakharov V.P., Monakov Yu.B. Fast chemical reaction in turbulent flows: theory and practice. Shawbury: Smithers Rapra Technology Ltd, 2013.

УДК 541.64 : 544.4

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КИНЕТИЧЕСКИХ КОНСТАНТ ПРОЦЕССА РАДИКАЛЬНО-КООРДИНАЦИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ВИНИЛОВЫХ МОНОМЕРОВ В ПРИСУТСТВИИ БЕНЗОИЛПЕРОКСИДА И ФЕРРОЦЕНА

Буракова А.О.¹, Шиян Д.А.¹, Терещенко К.А.¹, Колесов С.В.², Улитин Н.В.¹

¹ ФГБОУ ВПО Казанский национальный исследовательский
технологический университет, г. Казань, РФ

² ФГБУН Институт органической химии Уфимского научного центра
РАН, г. Уфа, РФ

В настоящее время большое число работ посвящено исследованию влияния металлоценов на процесс радикальной полимеризации виниловых мономеров [1-5]. Объектом нашего исследования стал процесс полимеризации метилметакрилата (ММА) в присутствии

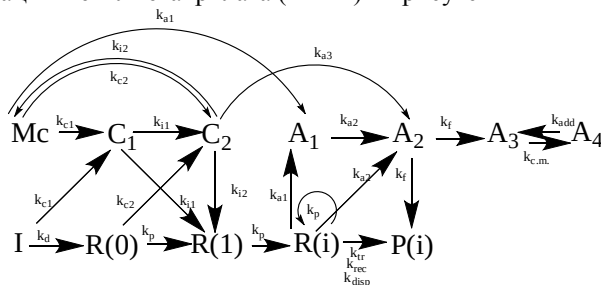


Рис. 1. Кинетическая схема радикально-координационной полимеризации ММА в присутствии бензоилпероксида и ферроцена (расшифровку обозначений см. в табл. 1) [1, 2]

Табл. 1. Расшифровка обозначений на рис. 1

Обозн.	Формула	Обозн.	Формула
I		R(1)	
R(0)		R(i)	

M		P(i)	
Mc		A ₁ (i)	
C ₁		A ₂ (i, j)	
C ₂		A ₄ (i)	
A ₃ (i)			

бензоилпероксида и ферроцена. До сих пор для этого процесса теоретически (на основе фундаментальной модели химической кинетики) не обосновано влияние температуры и концентраций реагентов на ход конверсионной кривой ММА и молекулярно-массовые характеристики ПММА. Для решения этой проблемы мы сначала составили наиболее полную на сегодняшний день кинетическую схему процесса. В нее вошли реакции, представленные на рис. 1. На основе кинетической схемы (рис. 1) мы с использованием закона действующих масс и метода производящих функций [6] создали кинетическую модель. После чего, решая обратную кинетическую задачу на основе имеющихся экспериментальных данных [1-5], определили температурные зависимости кинетических констант каждой реакции, входящей в схему.

Сравнение теоретически рассчитанных и независимых экспериментальных [1-5] конверсионных кривых ММА, а также среднечисленной и среднемассовой молекулярных масс ПММА продемонстрировало адекватность разработанной модели.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Фризен, А.К. О влиянии ферроценов на процесс радикальной полимеризации стирола // Башкирский химический журнал. – 2010. – Т. 17, № 1. – С. 84-89.
2. Фризен, А.К. Исследование радикальной полимеризации стирола в присутствии ферроцена / А.К. Фризен, С.Л. Хурсан, С.В. Колесов, Ю.Б. Монаков // Химическая физика. – 2011. – Т. 30, № 1. – С. 74-81.
3. Baillagou, P.E. Molecular weight distribution of products of free radical nonisothermal polymerization with gel effect. Simulation for polymerization of poly (methyl methacrylate) / P.E. Baillagou, D.S. Soong // Chem. Eng. Sci. – 1985. – V. 40, № 1. – P. 87-104.
4. Rixin, L. A study on the spectra behavior of initiating system of ferrocene/benzoylperoxide / L. Rixin, Z. Xiaohong, W. Shikang // Acta Polymerica Sinica. – 1994. – № 3. – P. 374-378.
5. Sigaeva, N.N. Kinetics of the complex-radical polymerization of methyl methacrylate in the presence of initiating metallocene systems / N.N. Sigaeva, R.Kh. Yumagulova, R.N. Nasretdinova, A.K. Friesen, S.V. Kolesov // Kinetics and catalysis. – 2009. – V. 50, № 2. – P. 168-174.
6. Улитин, Н.В. Методы моделирования кинетики процессов синтеза и молекулярно-массовых характеристик полимеров: монография / Н.В. Улитин, К.А. Терещенко. – Казань: Изд-во КНИТУ, 2014. – 228 с.

УДК 541.64 : 544.4

КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРОЦЕССА СИНТЕЗА ПОЛИИЗОПРЕНА НА ТИТАНОВОЙ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЕ

Зиганшина А.С.¹, Широких Е.Б.¹, Терещенко К.А.¹,

Захаров В.П.², Улитин Н.В.¹

¹ФГБОУ ВПО «Казанский национальный исследовательский технологический университет», г. Казань, РФ

²ФГБОУ ВПО «Башкирский государственный университет», г. Уфа, РФ

На сегодняшний день мировое производство полиизопрена (ПИ) составляет более 700 тыс. тонн в год. ПИ получают полимеризацией изопрена в присутствии микрогетерогенной каталитической системы (КС) Циглера-Натта $\text{TiCl}_4\text{-Al}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_3$. В экспериментальных работах [1-3] исследовано влияние операции пропускания $\text{TiCl}_4\text{-Al}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_3$ через диффузор-конфузорный трубчатый турбулентный аппарат (ДКТТА) на размер частиц КС и существующие на частицах концентрации активных центров. Результаты работ [1-3] дают возможность получать ПИ с требуемыми молекулярно-массовыми характеристиками, управляя

размерами частиц КС $\text{TiCl}_4\text{-Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3$. Для этого сначала необходимо создать кинетическую модель процесса, интерпретирующую экспериментальные данные работ [1-3]. В этом заключалась цель данной работы.

Сначала мы составили кинетическую схему процесса синтеза ПИ на КС $\text{TiCl}_4\text{-Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3$. В схему вошли реакции роста цепей на четырех типах активных центров и передачи цепей на мономер (инициирование считали мгновенным). На основе кинетической схемы записали систему кинетических дифференциальных уравнений для расчета конверсионной кривой ($U = f(t)$), среднечисловой ($M_n = f(t)$) и среднемассовой ($M_w = f(t)$) молекулярных масс ПИ (здесь t – время). Константы скоростей элементарных реакций были найдены из решения обратной кинетической задачи путем минимизации расхождения рассчитанных по модели $U = f(t)$, $M_n = f(t)$ и $M_w = f(t)$ ПИ и аналогичных экспериментальных данных [1, 3] для процесса синтеза ПИ, когда КС вообще не пропускали (стандартный способ проведения процесса) или пропускали через ДКТА при времени полимеризации $t = 0, 7, 10, 15, 20$ минут.

Таким образом, нами разработана кинетическая модель полимеризации изопрена на $\text{TiCl}_4\text{-Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3$, которая дает возможность прогнозировать молекулярно-массовые характеристики ПИ.

Список литературы

1. Захаров, В.П. Молекулярные характеристики *цис*-1,4-полиизопрена при формировании каталитической системы $\text{TiCl}_4\text{-Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3$ в турбулентном режиме / В.П. Захаров [и др.] // Высокомолекулярные соединения. – 2004. – Т. 46, № 10(Б). – С. 1765-1769.
2. Монаков, Ю.Б. Модификация титановых каталитических систем синтеза 1,4-*цис*-полиизопрена / Ю.Б. Монаков [и др.] // Журнал прикладной химии. – 2011. – Т. 84, № 1 – С. 1373-1376.
3. Морозов, Ю.В. Повышение активности титанового катализатора полимеризации изопрена за счет совершенствования стадии формирования активных центров / Ю.В. Морозов [и др.] // Журнал прикладной химии. – 2011. – Т. 84, № 8 – С. 133-137.

УДК 541.64 : 544.4

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ПРОЦЕССА СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ БУТАДИЕНА С ИЗОПРЕНОМ НА ТИТАНОВОЙ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЕ

Зиганшина А.С.¹, Захаров В.П.², Терещенко К.А.¹, Улитин Н.В.¹
¹ФГБОУ ВПО «Казанский национальный исследовательский
технологический университет», г. Казань, РФ
²ФГБОУ ВПО «Башкирский государственный университет»,
г. Уфа, РФ

Стереоспецифическая сополимеризация бутадиена и изопрена, проводимая в реакторе объемного смешения с использованием каталитических систем типа Циглера-Натта, позволяет получить статистический *цис*-1,4-сополимер бутадиена с изопреном (СКДИ), обладающий высокой прочностью, износостойкостью и эластичностью. На сегодняшний день имеются многочисленные экспериментальные исследования процесса синтеза СКДИ [1, 2] на каталитической системе $\text{TiCl}_4\text{-Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3$, пропущенной через диффузор-конфузорный трубчатый турбулентный аппарат (ДКТТА). Установлено [1, 2], что данная операция сильно влияет на молекулярные массы получаемого СКДИ. Значит, на основе экспериментальных данных из работ [1, 2] можно разработать модель кинетики процесса синтеза СКДИ с применением ДКТТА, которая позволит прогнозировать молекулярно-массовые характеристики полимера. Это стало целью данной работы.

Мы составили кинетическую схему процесса синтеза СКДИ на каталитической системе $\text{TiCl}_4\text{-Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3$, которая включила в себя реакции роста цепей и передачи цепей на мономеры. Реакцию инициирования считали мгновенной. В схеме учитывали наличие четырех типов активных центров. Константы скоростей реакций роста и передачи цепей на мономеры (бутадиен и изопрен) были определены решением обратной кинетической задачи (ОКЗ) на основе экспериментальных данных о конверсионных кривых бутадиена и изопрена и молекулярно-массовых характеристиках полибутадиена и полиизопрена, синтезированных на пропущенной и не пропущенной через ДКТТА $\text{TiCl}_4\text{-Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3$. Константы скоростей перекрестного роста были найдены путем минимизации расхождения экспериментальных и теоретически рассчитанных конверсионных кривых мономеров и молекулярно-массовых характеристик СКДИ при его синтезе.

Таким образом, зная константы, на основе разработанной модели можно оценивать молекулярно-массовые характеристики СКДИ.

Список литературы

1. Мингалеев, В.З. Влияние условий синтеза на микрогетерогенность сополимера бутадиена с изопреном / В.З. Мингалеев [и др.] // Высокомолекулярные соединения. – 2011. – Т. 53, № 4(Б). – С. 597-601.

2. Тайбулатов, П.А. Кинетическая неоднородность центров сополимеризации бутадиена и изопрена на титановом катализаторе / П.А. Тайбулатов [и др.] // Высокомолекулярные соединения. – 2010. – Т. 52, № 8(Б). – С. 1491-1499.

УДК 541(64+127) : 544.4

РАСЧЕТ МАКРОКИНЕТИКИ ПРОЦЕССА СИНТЕЗА
БУТИЛКАУЧУКА В ТРУБЧАТОМ ТУРБУЛЕНТНОМ РЕАКТОРЕ С
ПРИМЕНЕНИЕМ СРЕДСТВ ВЫЧИСЛИТЕЛЬНОЙ ГИДРОДИНАМИКИ

Терещенко К.А., Ганиев Г.М., Улитин Н.В.

ФГБОУ ВПО «Казанский национальный исследовательский
технологический университет», г. Казань, РФ

Бутилкаучук (БК) преимущественно востребован как сырье для газонепроницаемых резиновых изделий (шин, противогазов и т.п.), производители которых с каждым годом увеличивают спрос на него. Одним из возможных способов увеличения производительности процесса синтеза БК (катионной сополимеризации изобутилена с изопреном в среде метилхлорида на хлориде алюминия в качестве катализатора) является замена используемых в промышленности реакторов смешения на малогабаритные трубчатые турбулентные реакторы (МТТР, рис. 1) [1].

Закономерности процесса синтеза БК в МТТР практически не изучены. Тем не менее, установлено, что конструкция МТТР напрямую влияет на температурное поле в реакционной области, а значит, должна влиять и на молекулярно-массовое распределение и свойства БК [1]. В связи с этим, целью работы стало:

1) создание модели макрокинетики процесса синтеза БК в МТТР цилиндрической конструкции (рис. 1, а);

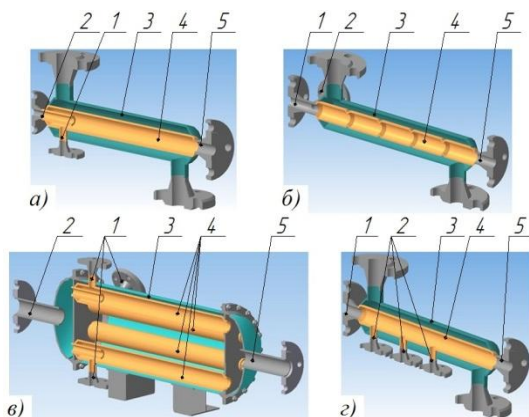


Рис. 1. Малогабаритные трубчатые турбулентные реакторы [1]: а) цилиндрический, б) диффузор-конфузорный, в) кожухотрубчатый, г) зонный; 1 – штуцер для ввода шихты; 2 – штуцер для ввода катализатора; 3 – рубашка; 4 – реакционная область; 5 – штуцер для вывода полимеризата

Макрокине́тику процесса синтеза БК рассчитывали в программном пакете ANSYS Fluent. Само химическое превращение смоделировали с помощью модифицированной концепции блоков связей [2] на основе кинетической схемы, включившей в себя реакции инициирования,

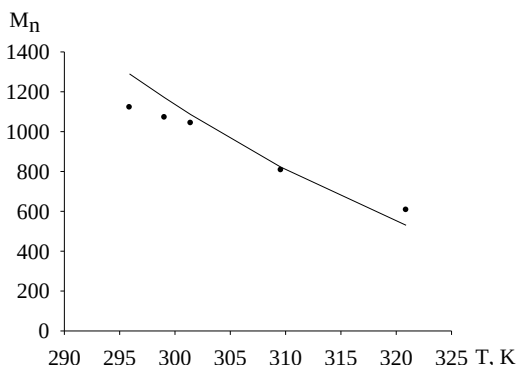


Рис. 2. Экспериментальная (точки) [3] и рассчитанная (линия) по модели зависимости среднечисленной молекулярной массы M_n полиизобутилена, синтезированного в МТТР, от средней температуры реакционной массы T ; $[AlCl_3]_0 = 6.6 \cdot 10^{-2}$ моль/л; начальная концентрация изобутилена $[C_4H_8]_0 = 5.07$ моль/л; диаметр МТТР $d = 0.1$ м; скорость течения реакционной массы $u = 0.5$ м/с

характеристик полиизобутилена (рис. 2), полученного в МТТР (аналогичные экспериментальные данные для БК отсутствуют, поскольку он в МТТР еще не производится).

На базе экспериментальных данных работ [3, 5] вывели полуэмпирическую зависимость вязкости по Муни БК от его молекулярной массы. После чего на разработанной модели провели численные эксперименты по определению влияния диаметра МТТР, концентрации реагентов и температуры процесса на молекулярно-массовые характеристики БК, его ненасыщенность и вязкость по Муни. Результаты этих численных экспериментов могут быть использованы при разработке технологии синтеза в МТТР БК с требуемыми свойствами.

2) определение влияния условий процесса на молекулярную массу, ненасыщенность и вязкость по Муни БК.

роста цепей, передачи цепей на мономеры и обрыва цепей [3].

Присутствующие в кинетической схеме константы элементарных реакций взяли из работы [4]. Для учета турбулентных пульсаций

использовали модель Reynolds stress. Адекватность модели подтвердили сравнением рассчитанных по ней и экспериментальных молекулярно-

массовых

Список литературы

1. Захаров, В.П. Физико-химические основы протекания быстрых жидкофазных процессов / В.П. Захаров, А.А. Берлин, Ю.Б. Монаков, Р.Я. Дебердеев. – М.: Наука, 2008. – 348 с.
2. Улитин, Н.В. Методы моделирования кинетики процессов синтеза и молекулярно-массовых характеристик полимеров / Н.В. Улитин, К.А. Терещенко – Казань: КНИТУ, 2014. – 228 с.
3. Сангалов, Ю.А. Полимеры и сополимеры изобутилена: фундаментальные проблемы и прикладные аспекты / Ю.А. Сангалов, К.С. Минскер. – Уфа: Гилем, 2001. – 384 с.
4. Улитин, Н.В. Решение обратной кинетической задачи для быстрых процессов полимеризации. Процесс получения бутылкаучука / Н.В. Улитин, Р.Я. Дебердеев, Р.Р. Набиев, К.А. Терещенко, А.А. Берлин // Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология. – 2013. – № 12. – С. 51-58.
5. Vinogradov, G.V. The rheology and molecular-mass characteristics of 1,4-cis- polyisoprenes and butyl rubbers / G.V. Vinogradov, S.I. Volfson, M.G. Karp // International Journal of Polymeric Materials. – 1982. – V. 9. – P. 87-104.

УДК 541(64 +127) : 544.4

О РЕШЕНИИ ЗАДАЧИ МИНИМИЗАЦИИ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНОЙ ФРАКЦИИ БУТИЛКАУЧУКА, СИНТЕЗИРУЕМОГО В РЕАКТОРЕ СМЕШЕНИЯ

Улитин Н.В., Ганиев Г.М., Терещенко К.А.
ФГБОУ ВПО «Казанский национальный исследовательский
технологический университет», г. Казань, РФ

Бутылкаучук (БК) – продукт катионной сополимеризации изобутилена с изопреном (катализатор – трихлорид алюминия, растворитель – метилхлорид). БК широко используют в производстве резин для шин, противогазных масок, антикоррозионных обкладочных резин, прорезиненных тканей различного назначения, а также изделий для фармацевтической промышленности.

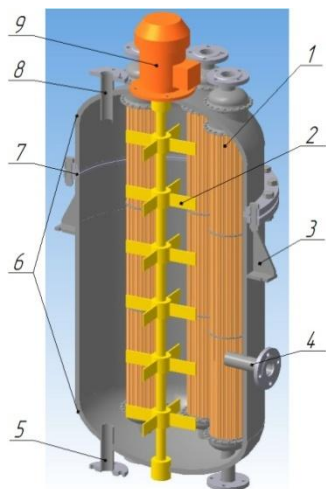


Рис. 1. Реактор смешения для синтеза бутилкаучука: 1 – кожухотрубчатые теплообменники; 2 – многоярусное перемешивающее устройство; 3 – опоры; 4 – штуцер для ввода катализатора; 5 – штуцер для ввода шихты; 6 – эллиптические днище и крышка; 7 – фланец; 8 – штуцер для вывода полимеризата; 9 – электродвигатель

БК промышленно получают в реакторах смешения (рис. 1), основным недостатком которых является необходимость их частой промывки из-за налипания низкомолекулярной фракции бутилкаучука на теплообменные поверхности. Однако спрос на БК с каждым годом увеличивается, что требует увеличения объемов его выпуска путем увеличения времени работы реакторов между промывками. Установлено, что геометрия реактора, способы смешения и способы ввода реагентов влияют на температурное поле реакции [1], а значит, и на количество образующейся низкомолекулярной фракции БК. В связи с этим, цель работы – создание модели макрокинетики процесса синтеза БК и определение влияния условий процесса (концентраций мономеров, скорости вращения перемешивающего устройства, температуры проведения синтеза) на молекулярно-массовые характеристики БК.

Моделирование макрокинетики процесса было произведено в пакете вычислительной гидродинамики ANSYS Fluent. Учет химической составляющей процесса производился с помощью модифицированной концепции блоков связей [2]. В химическую составляющую процесса закладывалась кинетическая схема, состоящая из следующих

элементарных реакций: инициирование, рост цепей, передача цепей на изобутилен и изопрен и обрыв цепей путем нейтрализации заряда на их концах [1]. Кинетические константы элементарных реакций были взяты из работы [3]. Поля скоростей и кинетической энергии турбулентности находились по стандартной k-ε модели [4]. Адекватность разработанной модели макрокинетики процесса была подтверждена путем сравнения теоретических и экспериментальных [2] молекулярно-массовых характеристик получаемого БК (рис. 2).

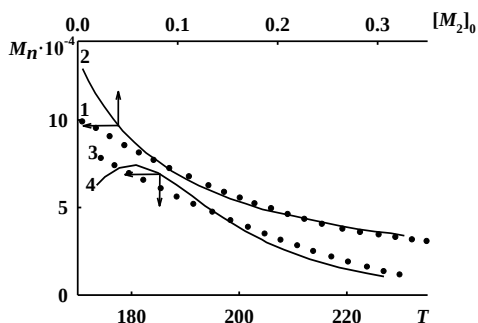


Рис. 2. Экспериментальные (точки) [2] и рассчитанные (линии) по модели макрокинетики процесса синтеза БК зависимости среднечисленной молекулярной массы M_n БК от начальной концентрации изопрена $[M_2]_0$ и температуры процесса T (конверсия изобутилена составляет 75%; $[AlCl_3]_0 = 6.6 \cdot 10^{-4}$ моль/л; начальная концентрация изобутилена $[M_1]_0 = 5.07$ моль/л; $T = 173$ К (для точек 1 и кривой 2); $[M_2]_0/[M_1]_0 = 0.018$ (для точек 3 и кривой 4))

Разработанная модель позволяет подбирать условия синтеза БК так, чтобы его низкомолекулярная фракция была минимальна. Этот результат можно использовать для увеличения времени работы реактора.

Список литературы

1. Улитин, Н.В. Методы моделирования кинетики процессов синтеза и молекулярно-массовых характеристик полимеров / Н.В. Улитин, К.А. Терещенко. – Казань: КНИТУ, 2014. – 228 с.
2. Сангалов, Ю.А. Полимеры и сополимеры изобутилена: фундаментальные проблемы и прикладные аспекты / Ю.А. Сангалов, К.С. Минскер. – Уфа: Гилем, 2001. – 384 с.
3. Улитин, Н.В. Решение обратной кинетической задачи для быстрых процессов полимеризации. Процесс получения бутилкаучука / Н.В. Улитин, Р.Я. Дебердеев, Р.Р. Набиев, К.А. Терещенко, А.А. Берлин // Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология. – 2013. – № 12. – С. 51-58.
4. Pletcher, R.H. Computational fluid mechanics and heat transfer / R.H. Pletcher, J.C. Tannehill, D. Anderson. – Boca Raton: CRC Press, 2014. – 741 p.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ГИДРОДИНАМИЧЕСКИХ
ВОЗДЕЙСТВИЙ ПРИ
ФОРМИРОВАНИИ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ ЦИГЛЕРА-НАТТА
НА

МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОЛИДИЕНОВ

Широких Е.Б.¹, Терещенко К.А.¹, Зиганшина А.С.¹,

Захаров В.П.², Улитин Н.В.¹

¹ФГБОУ ВПО «Казанский национальный исследовательский
технологический университет», г. Казань, РФ

²ФГБОУ ВПО «Башкирский государственный университет», г. Уфа, РФ

Доля стереорегулярных бутадиеновых и изопреновых каучуков, получаемых полимеризацией на микрогетерогенных каталитических системах Циглера-Натта (КС), достигает 30% от общемирового объема производства синтетических каучуков, оцениваемого в 15 млн. тонн/год. В связи с этим актуальным является поиск новых методов повышения активности КС при полимеризации диенов. В свою очередь, для получения материалов на основе стереорегулярных полидиенов с регулируемым комплексом потребительских свойств необходимо осуществлять синтез полимеров с контролируемыми молекулярной массой и полидисперсностью. Регулирование молекулярно-массовых характеристик полимеров может осуществляться путем модификации КС. Перспективным способом модификации является гидродинамическое воздействие на частицы КС, например, с использованием диффузор-конфузорного трубчатого турбулентного аппарата (ДКТТА), конструкция которого приведена в работе [1]. Однако широкое распространение данного способа ограничивается недостатком теоретических представлений о протекающих процессах. Таким образом, данная работа посвящена исследованию влияния условий формирования титановых и неодимовых КС на кинетику процесса синтеза и молекулярно-массовые характеристики полидиенов.

В качестве модельных систем были выбраны следующие: полимеризация бутадиена на $\text{TiCl}_4\text{-Al}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_3$ и полимеризация изопрена на $\text{NdCl}_3 \cdot n\text{RON- Al}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_3$ (растворитель – толуол). Для сравнения были исследованы процессы полимеризации бутадиена и изопрена на титановых и неодимовых КС, подвергнутых гидродинамическому воздействию путем пропускания через ДКТТА, и КС, синтезированных без гидродинамического воздействия. Для определения кинетических характеристик процессов полимеризации решалась обратная кинетическая задача, в процессе которой с использованием экспериментальных конверсионных кривых мономеров и молекулярно-

массовых характеристик полимеров, взятых из работ [2, 3], были определены неизвестные константы скоростей элементарных реакций и начальные концентрации активных центров (АЦ) полимеризации. В процессе анализа кривых молекулярно-массовых распределений полидиенов было идентифицировано до 5 типов АЦ. С использованием экспериментальных данных о дисперсном составе КС из работ [2, 3] установили концентрации АЦ на частицах КС различного размера.

Установлено, что при пропускании КС в момент ее формирования через ДКТТА повышается суммарная концентрация АЦ, снижается число различных типов АЦ и повышается доля АЦ, на котором происходит синтез наиболее высокомолекулярного полимера. В результате, полимер, синтезированный на КС, которая подвергалась гидродинамическому воздействию, обладает более узким ММР и более высокими молекулярными массами.

Список литературы

1. Мингалеев, В.З. Кинетическая неоднородность титановой каталитической системы при малых конверсиях бутадиена / В.З. Мингалеев, В.П. Захаров, Е.М. Захарова, Ю.Б. Монаков // Вестник Башкирского университета. – 2011. – Т. 16, № 3. – С. 691-693.
2. Захаров, В.П. Снижение расхода титанового катализатора при стереоспецифической полимеризации бутадиена / В.П. Захаров, В.З. Мингалеев, П.А. Тайбулатов, И.А. ИONOва, Ю.Б. Монаков // Журнал прикладной химии. – 2009. – Т. 82, № 6. – С. 1028-1032.
3. Zakharov, V.P. Improvement of the neodymium catalyst preparation step in isoprene rubber production / V.P. Zakharov, V. Z. Mingaleev, E. M. Zakharova, I. Sh. Nasyrov, D. A. Zhavoronkov // Russian Journal Of Applied Chemistry. – 2013. – V. 86, № 6. – P. 909-913.

УДК 541.64: 544.4

КИНЕТИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ПРОЦЕССА РАДИКАЛЬНО- КООРДИНАЦИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ВИНИЛОВЫХ МОНОМЕРОВ НА ИНИЦИИРУЮЩЕЙ СИСТЕМЕ

«ПЕРОКСИД БЕНЗОИЛА-ФЕРРОЦЕН»

Шиян Д.А.¹, Буракова А.О.¹, Терещенко К.А.¹,
Колесов С.В.², Улитин Н.В.¹

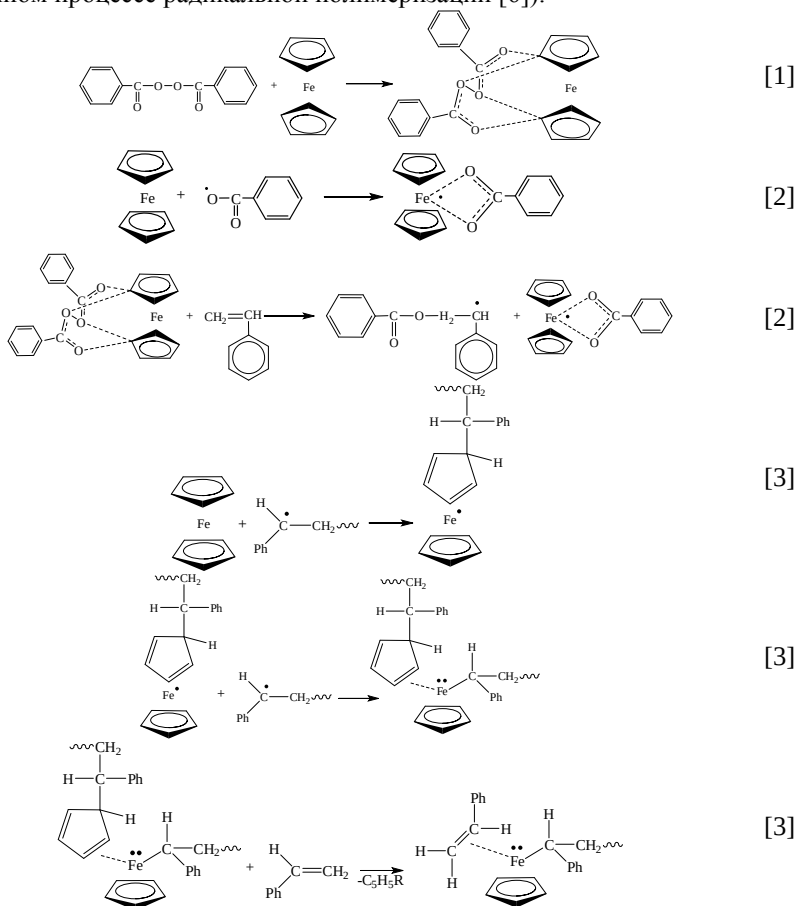
¹ФГБОУ ВПО «Казанский национальный исследовательский
технологический университет» г. Казань, РФ

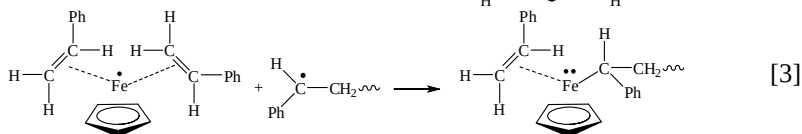
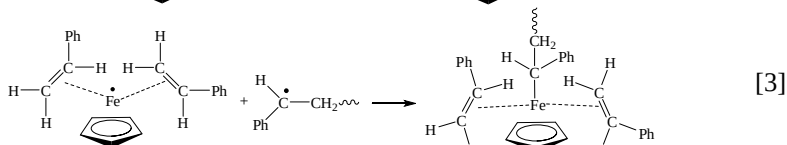
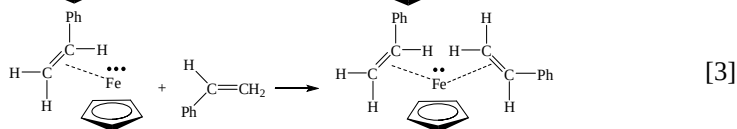
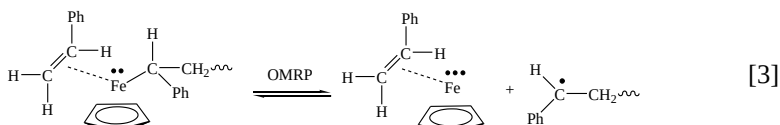
²ФГБУН Институт органической химии Уфимского научного центра
РАН, г. Уфа, РФ

В настоящее время одним из основных способов получения полистирола является радикальная полимеризация. Этот способ имеет

существенный недостаток – сложность регулирования кинетики процесса и молекулярно-массовых характеристик получаемого полимера. Такое регулирование становится возможным, если проводить радикальную полимеризацию стирола в присутствии металлоценовых соединений [1-5].

Объектом нашего исследования стала радикально-координационная полимеризация стирола, протекающая в присутствии иницирующей системы «пероксид бензоила-ферроцен». Наиболее полная кинетическая схема этого процесса, обоснованная кинетическими экспериментами [4, 5] и квантово-химическими расчетами [1-3] имеет следующий вид (здесь не приведены тривиальные элементарные реакции, присутствующие в обычном процессе радикальной полимеризации [6]):





На основе этой схемы при помощи закона действующих масс и метода производящих функций [7] мы разработали кинетическую модель процесса. Кинетические константы элементарных реакций, протекающих при классической радикальной полимеризации стирола, взяли из работы [6]. Температурные зависимости остальных констант определяли на основе решения обратной кинетической задачи по экспериментальным данным о зависимостях конверсии стирола и молекулярно-массовых характеристик полистирола от времени из работ [4, 5]. Адекватность разработанной кинетической модели и найденных кинетических констант подтверждена соответствием рассчитанных и не задействованных при решении обратной кинетической задачи конверсионных кривых и молекулярно-массовых характеристик полистирола.

Список литературы

1. Sigaeva, N.N. Initiation of complex-radical polymerization of methyl methacrylate in the presence of metallocenes / N.N. Sigaeva, A.K. Friesen, I.I. Nasibullin, N.L. Ermolaev, S.V. Kolesov // *Polymes science*. – 2012. – V. 54(B). – P. 197-204.
2. Friesen, A.K. A quantum-chemical study of the mechanism of formation of styrene polymerization centers under initiation by the ferrocene – benzoyl peroxide system / A.K. Friesen, S.L. Khursan, S.V. Kolesov, Yu.B. Monakov // *Russian Journal of Physical Chemistry*. – 2009. – V. 3(B), № 4. – P. 674-678.

3. Фризен, А.К Исследование радикальной полимеризации стирола в присутствии ферроцена / А.К Фризен, С.Л. Хурсан, С.В. Колесов, Ю.Б. Монаков // Химическая физика. – 2011. – Т. 30, № 1. – С. 74-81.

4.Абдулгалимова, А.У. Кинетическая неоднородность активных центров радикальной полимеризации стирола в присутствии металлоценовых иницирующих систем: дис. канд. хим. наук: 02.00.06. А.У. Абдулгалимова. – Уфа, 2006. – 134 с.

5.Насибуллин, И.И. Формирование активных центров при полимеризации метилметакрилата и стирола в присутствии металлоценовых иницирующих систем: дис канд. хим. наук: 02.00.06. И.И. Насибуллин. – Уфа, 2013. – 135 с.

6. Kuzub, L. I. The kinetics of nonisothermal polymerization of styrene / L.I. Kuzub, N.I. Peregudov, V.I. Irzhak // Polymer Science. – 2005. – V. 47(A), № 10. – P. 1063-1071.

7. Улитин, Н.В. Методы моделирования кинетики процессов синтеза и молекулярно-массовых характеристик полимеров: монография / Н.В. Улитин, К.А. Терещенко. – Казань: Изд-во КНИТУ, 2014. – 228 с.

УДК

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ПРОЦЕССА ПОДГОТОВКИ НА СЕВЕРО-БАГАНСКОМ МЕСТОРОЖДЕНИИ ООО «РН-СЕВЕРНАЯ НЕФТЬ»

Телин А.Г, Сингизова В.Х., Абдуллин М.И, Петрусева М.Ю.
ООО «РН-УфаниПИНефть», Уфа, Россия

Вступление нефтяных месторождений в позднюю стадию разработки характеризуется значительным ухудшением структуры, непрерывным увеличением доли трудноизвлекаемых запасов нефти, обводнение пластов и продукции скважин [1].

Целью работы являлось исследование процесса подготовки нефти Северо-Баганского месторождения в условиях осложняющих факторов, в частности, при попадании продуктов обработки призабойной зоны пласта кислотными составами, а также применяющимися блокирующими пачками.

Для исследований были отобраны и предоставлены пробы скважинной продукции Северо-Баганском месторождений.

Первую серию опытов проводили на на реальных эмульсиях 39,1 %-ной обводнённости, что соответствует обводнённости общего входящего потока на УПН «Баган». Эмульсии имели следующей состав:

- Исходная реальная эмульсия;
- Эмульсия, содержащая 19 % МСЭ;
- Эмульсия, содержащая 1 % МСЭ;

- Эмульсия, содержащая 19 % нейтрализованной HCl;
- Эмульсия, содержащая 1 % нейтрализованной HCl;
- Эмульсия, содержащая 1 % продуктов освоения (95 % МСЭ + 5 % HCl нейтр)

Результаты динамики отстоя вышеперечисленных эмульсий по объему отделившейся воды приведены в таблице 1

Таблица 1.

Результаты деэмульсации эмульсии (обв. 39,1 %) в присутствии 50 г/т СНПХ-4315 ДБ при температуре 65 °С за 15 минут отстоя

Объем отделившейся воды, % (об.)					
Эмульсия 1	Эмульсия 2	Эмульсия 3	Эмульсия 4	Эмульсия 5	Эмульсия 6
94,6	99,7	98,4	98,6	98,8	99,7

Присутствие в эмульсии незначительных количеств продуктов освоения скважин как по отдельности, так и совместно, не ухудшает процесс разделения эмульсии. Однако, отделившаяся вода и нефть также загрязняются Полисилоем ДФ.

Вторая серия экспериментов .С целью выявления осложнений при подготовке нефти на УПН «Баган» были получены эмульсии 68 %-ной обводнённости Состав эмульсий:

1. Исходная искусственная эмульсия;
2. Эмульсия, содержащая 10 % МСЭ;
3. Эмульсия, содержащая 1 % МСЭ;
4. Эмульсия, содержащая 10 % нейтрализованной HCl;
5. Эмульсия, содержащая 1 % нейтрализованной HCl;
6. Эмульсия, содержащая 1 % продуктов освоения (95 % МСЭ + 5 % HCl нейтр.).

Все полученные эмульсии (№ 2-6) обладали меньшей агрегативной устойчивостью, по сравнению с исходной эмульсией № 1. Эмульсии после перемешивания практически сразу разделялись на нефтяную и водную фазы

Исследования показала, что присутствие в эмульсии остаточных количеств продуктов освоения после КОПЗ не влияет на процесс расслоения эмульсий. Однако, качество подготавливаемой нефти и сбрасываемой воды, ухудшается за счет увеличения содержания механических примесей.

РЕКОМЕНДУЕТСЯ для предотвращения осложнений при подготовке нефти и воды, как рабочего агента системы ППД, утилизировать продукты кислотной стимуляции в отвал/амбар (или отдельную емкость).

Литература

1. Сахабутдинов Р.З., Губайдуллин Ф.Р., Исмагилов И.Х., Космачева Т.Ф. Особенности формирования и разрушения водонефтяных эмульсий на поздней стадии разработки нефтяных месторождений.// ОАО «ВНИИОЭНГ». - М., - 2005. с. 324.

АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ

Roessner F.	164	Борунов А.М.	61
		Бочков А.Ю.	136
Абдуллин М.И.	58, 279, 369	Боцман Л.П.	96
Абдуллина А.А.	5	Буравченко Г.И.	61
Абдуллин Б. М.	240	Быкова М. В.	227
Абдуллина Л.Я.	166		
Аглиуллина Р.А.	53		
Абдуллина А.Р.	4		
Абдуллина Э.А.	51		
Акчурин И.О.	136		
Алиева Р.М.	51		
Абдильмянова Д.Р.	316, 340	Вакулин И.В.,	45, 62, 81,
		Валиев В.Ф.	105137
			63
Аллаяров И.Р.	264		
Аллагужина А.И.	344	Валиев Д.Р.	273, 274,
Амантаева Г.Ю.	30	Валиева Э.М.	154, 202,
		Валеева Э.С.	137
Аминева Н.А.	15, 41	Валиуллина И.	319
Амосова С.В.	101, 146		
Амирова Р.Р.	190	Вальмиев А.И.	184
Андреева М. Д.	60	Вандышев Д.Ю.	64
Андрянов В.В.	57	Варламов А.В.	91
Аничкова Ю.Г.	153, 170, 188,	Василенко П.С.	155
Антипин В. А.	191	Василец Е.П.	320
Апаева А.В.	58	Василюк К.С.	324
Артемова Е.С.	31		
Аскарлова А.З.	277	Васиятуллина Э. Р.	322
Аскурава А.С.	164	Вафина Г.Ф.	105, 114
		Вахитова А. Р.	82
Атангулов А.Б.	13	Введенский А. В.	213
Ахатова Г.Р.	236	Вильданова Р.Р.	65, 274
Ахмедова А.С.	266	Владимирец Е.С.	66, 174

Ахметханов Р.М.	315, 316, 340,	Власенкова М.И.	203
Ахметова В.Р	149	Власова Л.И.	131
Ахметьянова Л.А.	269	Воробьева А. С.	140
Бабаев М.С.	352	Выдрина В.А.	65, 67
		Габбасов Т.М.	126
Балакин В.М.	283	Габдульманова А.Ф.	166
Балтина Л.А.	124	Габитов И.Т.	315
Байгузина А.Р.	134		
Байметова Н. Б.	318	Гайнуллина Ю.Ю.	166, 195, 197, 199, 200,
Бадикова А.Д.	176, 180, 182,	Гайнетдинова Ю.М.	5
Баймуратова Г.Р.	171	Галимов Д. И.	245
Баннова А.В.	84	Галимшина З.Р.	75
		Галиахметов Р.Н.	119, 121
		Галяутдинов И.В.	100
Баряхнина В. Б.	140	Галяметдинов Ю.Г.	256, 347
Басенко С.В.	98	Ганиев Г.М.	360, 362
Базаргулова Р.К.	36, 37		
Безбородов В.С.	108		
Баязитова З.К.	244	Ганиева А.Г.	154, 202
		Галиев В.Ф.	70
Басырова Р.И.	242	Галина А.Р.	326, 327
Белякова Н.В.	172	Гарафутдинов Р.Р.	79
Берестова Т.В.	19, 43	Гареева А.Н.	166
Биглова Ю.Н	207, 219, 242,	Гариева Г.Ф.	10
Биглова Р.З.	107		
Бикбаева В.Р.	151	Гарифуллина Г.Г.	258
Бикеева Л.Ф.	20	Гарифуллина М.Р.	276
Биктимерова Р.Г.	84	Гарифуллина Л.Р.	96
Билалова Р.В.	154, 202	Гатауллина А.Р.	77
Бобринская Е. В.	213	Герчиков А.Я.	222, 236
Богомазова А.А.	103	Гимаева Ф.Р.	277,
		Григорьева Н. Г.	129
Борисова О.И.	271	Гимадиева А.Р.	259

Борисова Ю.Г.	60	Голанцов Н.Е.	91
		Гималетдинова Л.И.	134
Бирюкова А.А.	244	Кольцов Н.И.	285, 289, 295, 297, 299
Бортник А. Н.	193, 306	Комиссарова Н.Г.	89
Бубеннов С.В.	151	Корогод К.М.	159
Бутырская Е.В.	172	Кошелева Е.А.	93
		Кравченко А.А.	67
Буракова А.О.	355, 366	Кривоносова И.А.	177
Булгаков Р. Г.	245	Крижановская О.О.	178
Горских В.А.	81	Кузьмина Е.В.	261
		Кузьмин С.М.	306
Громыко Н.В.	279	Кудайберген Г.К.	334
Губайдуллин Р.Р.	75	Кузина Л.Г.	15, 49,
		Куковинец О.С.	58, 131, 279,
Гумашян Г.А.	157	Кудашева Ф.Х.	175
Гуськов В.Ю.	154, 166, 195, 197, 199, 200, 202,	Кулешова Н.Е.	213
Даутова А.Б.	36, 37		
Дагаева Е.В.	175	Кулиш Е.И.	284, 292, 313, 326,
А.А. Дерюгин	328	Курзова В.В.	284
		Куркутов Е.О.	101
Джемилев У.М.	53, 82, 87, 110, 111, 112, 113, 122	Курналева Т.А.	285
Диваев А.Р.	7		
Дильмухаметова Л.К.	53		
Диниахметова Д.Р	324, 332	Кутлугильдина Г.Г.	190
Долинина Е.С.	203	Лавлинская М.С.	336
Дремина А.А.	207	Лаздин Р.Ю.	288
Дубовицкий С.Н.	89	Латыпов Д.Х.	250

Дубровский Д.И.	171	Латыпова Л.Ф.	60.
Дуванова О.В.	177, 185,	Латыпова Э.Р.	57, 84
Дьяконов В.А.	53, 82, 87, 122,	Левенец Т.В.	94
Елисеева С. М.	245	Легостаева Ю.В.	86, 96,
		Литвинов Д. А.	108
Егоров Е.Н.	285, 295,	Лобов А.Н.	14
Железнов П.П.	70		
Живетьева С.А	101		
Жаворонков Д.А.	345	Логинова Е.С.	28
Жукова А.Н.	281	Лукиянова Н.И.	254
Зайнуллина Ф.Т.	162	Лукша Р.С.	338
Закирова А.Р.	79	Мавлеткулова Р.Р.	63
Зарипова А.Р.	49	Майлян А.А.	98
		Мамабетова	100
Зарудий Ф.С.	222	Майстренко	171
Звягин А.И.	31	В.Н.	
Захаров В.П.	339, 342, 345, 357, 359, 365	Мазина Л.А.	316, 340
Захарова Е.М.	345	Малинович Д.А.	146
Зильберг Р.А.	153, 167, 170, 188,	Мартенс Е. Я.	142
Зиганшина А.С.	357,359, 365,	Массалимов И.А.	7, 15, 47
		Махаматханова А.Л.	53
Зяблов А.Н.	177, 179, 185,	Махмадова М.Х.	252
Зимин Ю.С.	100, 190, 221, 226, 261,	Медведева А.Н.	217
		Мелюсева О.В.	30
Зорин В.В.	51		
Зосим Т.П.	110, 111, 113,		
Ибрагимов А.Г.	132		
Игнатьева К.А.	84	Минеева Е.Д.	219,
Ильина М.Г.	209	Мингазова А.Р.	339
Ильясова З.З.	86, 96	Мифтахова Г.В.	30
Ильясова Р.Р.	47		

Искакова М.М.	114	Михайлова Н.Н.	103
		Михалёнок С. Г.	108
		Мукминов Ф.Х.	63
Исламов И.И.	87, 122,	Мокшина Н. Я.	336
Исламутдинова А.А.	70		
Ислентьев С.В.	283	Музашвили А.С.	179
Италмасова А.А.	176	Мульдияров А.О.	289
Исхакова Э.И.	142	Мурзакова Л.И.	221
		Мусавирова Л.Р.	45
		Мусалов М.В.	101
		Муслухов Р.Р.	67
Ишигеев Р.С.	146	Мустакимов Р.А.	168
Ишмуратов Г.Ю.	57, 65, 67, 81, 84, 96,	Мустакимов Р.Р.	291
Кадикова Г.Н.	82	Мустафин А.Г.	315
Кадикова Р.Н	110, 111, 112, 113,	Мухаметнурова А.А.	43
Каримов А.Ф.	89		
Карпов С.И.	164, 178	Мурзина Л.А	339
		Мухамедьянова Р.А.	338
Кашаева С.Р.	176, 180,	Мухамедьянова Э.Р.	344
Кинзябулатова Г.С.	23, 26	Мустафин И.А.	142
Киселева Н.А.	44		
Клецкова Д.И.	149	Мухамадеева З.В.	342
Кобжев С.С.	353	Надршина З.И.	110, 111, 113,
		Назаров А.М.	277
Кобзев М.С.	91	Назарова А.Ю.	345
Ковынева Н.Н.	248, 252	Назаров А.Н.	264
Козьминых В. О.	94		
Колокольцев Д. И.	82		
Колоколова Е.В.	248, 252		

Колосницын В.С.	261		
Колесов С.В.	355, 366		
Никитина В.С.	311	Рехтина М.А.	227
Никитина Л.В.	266	Романова Н.С.	203
Николайчук П.А.	127	Рязанов К.С.	315
Никольский В.М.	28, 254	Сабирова А.Т.	180
Нитута А.Н.	16, 31	Сабитова Г.Ф.	259
Назаров И.С.	96	Сагадеева Г.Н.	292
Насыров И.Ш.	345	Сагитова А.Ф.	293, 349,
		Сагитдинова	
		Х.Ф.	55, 134,
Насырова Р.Ф.	222	Садритдинов	182
		А.Р	
Недопёкина Д.А.	75	Садыкова О.В.	334
Нечаева Л.С.	172	Садриев А.А.	114
		Саитова З.Р.	112
Нигметзянов А.Р.	264	Саинабаширова	261
		Н.Л.	
Новиков Р.А.	256	Салихова Г.А.	162
Нугаева А.А.	347	Салихова Г.Р.	184
Нуретдинова	105	Саметов В.П.	116
Ю.М.			
Нуриахметова	107		
З.Ф.			
Орел А. С.	108		
Орлов А.В.	89	Самофалова	16
Обухов А.А.	39	Т.В.	
		Самсонов М.Р.	47
		Сафарьянова	26
Павлова И.Н.	10	Э.Р.	
		Селеменев В.Ф.	164, 178,
Панкратова А.П.	226	Семененко В. В.	140
		Сигаева Н. Н.	274
Панкратьев Е.Ю.	14		
Панов В.А.	101		
Патрушев Н. В.	191	Сидельников	153, 170, 171,
		А.В.	188,

Парфенюк В. И.	193,	Сидельников А.Ю.	328
Пахомова О. А.	336	Сидоров О.Ф.	328
Петрова Н.П.	285,	Синяева Л.А.	164
Петрова Н. Н.	297, 299	Сингизова В.Х.	369
Петрова А.В.	258	Спивак А.Ю.	75
Петрова П.Р.	148	Смирнова Е.В.	248
Петрусева М.Ю.	369	Спиридонов И.С.	295
Плеханова А.Ю.	289	Спирихин Л.В.	126
Плеханова Д.Ф.	293, 349	Судакова О.М.	119, 121,
		Сунагатуллина А.Ш.	51
Пономарева Л.Ф.	93	Степанов А.Л.	256, 347
Пополитова М.В.	93	Суркова В.А.	297
		Султанов Р.М.	41
Потапов А.Ю.	64	Сухарева Д.А.	184
Потапов В.А.	101, 146	Талипов М.Р.	230
Прочухан К. Ю.	318, 353,	Талипов Р.Ф.	57, 79, 81, 84,
Прочухан Ю. А.	318, 353,		86, 137
Працкова С.Е.	227	Талипова Г.Р.	65
Путенихин О.А.	70		
Рамазанов И.Р.	110,111, 112,		
	113,		
Раскильдина Г.З.	63	Талипова Р.Р.	20
Ратор Радженда	230	Тарасова А.В.	118
Рапиков А.Р.	320	Терентьева И.Е.	299
Рахматуллин И.И.	166	Тесакова М.В.	193
Рахимов М. Н.	151	Терещенко К.А.	353, 355, 357,
			359, 360, 362,
			365, 366,
Раянова Р.Р.	22	Телин А.Г.	369
Раянова Ю.Р	23	Тимербаева Д.А.	301
Ребенок О.В.	16, 31	Тимергазин К.К.	230
		Титов А.А.	91

		Томилов Ю.В.	118
		Травень В.Ф.	136
Третьякова Н. А.	217	Шагабалов Ф.К.	134
		Шайхуллина Г.Н.	129
		Шамилов Р.Р.	256, 347
Туктарова Р.А.	87, 122	Шангараев К.Р.	309
Туктарова И. Ф.	351		
Тухбатуллин А.А.	232	Шарипов Г.Л.	232
Тухватуллин Р.Ф.	273	Шарипов Т.В.	182
Тухватшин В.С.	57, 81	Шарипова Г.М.	236
Тюрин А.Г.	227	Шарипова Э.А.	309
Удовика Т.В.	185	Шаталов Г.В.	178
Улитин Н.В.	353, 355, 357, 359, 360, 362, 365, 366,		
Ушмарин Н.Ф.	271, 289, 295, 297, 299	Шафигуллина Д.И.	168
Умаров И.А.	176	Шахмаев Р.Н.	51
Фаизова В.Ю.	345	Шаяхметова Р.Х.	237
Файзрахманов И.С.	36, 37, 149, 131	Шепелевич И.С.,	79
Файзуллина С.С.	124,	Ширяева Р.Н.	162, 168,
Файрушина А.И.			
Фаттахов А.Х.	137	Широких Е.Б.	353, 357, 365,
Фасхутдинова А.А.	303	Шихалиев Х.С.	64
Федотова Е.С.	132		
Федянина В.П.	98	Шихалиев Х.С.	93
Филиппов А.С.	101		
Фризен А.К.	324, 332	Шишкина А.Н.	262
Хабибуллин М.И.	291	Шишов М.Г.	328
Хабибуллина И.Р.	49		

Хабибуллина Г.Р	132		
Хабибуллина Ф.Р.	176	Шиян Д.А.	355, 366,
Хаблетдинова А.И.	153, 167,	Шуршина А.С.	284, 288, 292, 313, 327
Хазипова А.Н.	22	Щекотихин А.Е.	61
Хазимуллина Ю.З.	259	Юнусов М.С.	89, 126
Хайруллина А.И.	281	Юнусова А.В.	239,
Хайруллина В.Р.	222	Яковлева М.П.	65, 67, 81,
		Якупова Л.Р.	132
Хайруллина З.Р.	116	Ялалова Р.А.	180, 182,
Халитова Р.Р.	75	Ямансарова Э.Т.	279
Хальзова С.А.	179	Яминева Э.З.	311
Хамитов Э.М.	207, 209, 219, 222, 233, 237	Янтурина Р.Р.	313
Ханова Г.А.	168	Яркаева Ю.А.	153, 167, 170, 188,
		Яхутина А.И.	136
Харисова З.Р.	126	Хуснутдинова А.Н.	305
Харрасов Р.У.	20	Цырлина Е.М.	126
Хисматуллина Л.А.	67		
Храмилова А.В.	94, 170,	Чанышова С.З.	233
Цыпышева И.П.	148	Чернова В.В.	269, 276, 319
Чуловская А.Л.	306	Чернышёва Ю.С.	352
Шайхитдинова Ю.Ф.	166		
Хусаинова Э.В.	236		